

FÁBIO DA SILVA LISBOA

LAURATOS DE METAIS COMO CATALISADORES PARA A ESTERIFICAÇÃO  
(M)ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO: PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO NA  
PRODUÇÃO DE BODIESEL

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych  
Co-orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro

Curitiba  
2010

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Esmeralda da Silva Lisboa, por todos esses anos me apoiando, pelas dificuldades enfrentadas juntos durante todo o caminho da graduação até a pós-graduação.

Ao professor Fernando Wypych pela orientação, amizade, apoio e confiança depositada em mim.

Ao professor Claudiney Soares Cordeiro, pela amizade e co-orientação.

Aos amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Química do Estado Sólido: Ana Cursino, Gregório Guadalupe Carbajal, Leandro Keiji, Leandro Zatta, Marco Woehl, Rafael Marangoni, Rubiane Bortolato, Swami Maruyama e Vanderléia Assmann, pela amizade e momentos de descontração durante todo esse tempo.

Aos amigos do laboratório de fitobiomassa e do NPDEAS, em especial ao professor José Viriato Coelho Vargas, pela disponibilidade da bolsa.

A todos aqueles que fizeram ou fazem parte desta caminhada em busca de algo melhor para a minha vida, em especial à professora Sueli M. Drechsel pelos anos de orientação na iniciação científica, e companheiros de vida acadêmica e futebol. E aos meus irmãos e sobrinhos, os quais a vida se encarregou de por em meu caminho.

Ao laboratório de análise de minerais e rochas LAMIR – UFPR, na pessoa do Dr. José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski, pelas análises térmicas.

Ao Prof.Dr. Antonio Sálvio Mangrich, pelas análises e auxílio da interpretação dos espectros de EPR.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência dos materiais – PIPE.

Aos órgãos financiadores CNPq, FINEP, CAPES, Fundação Araucária e a Universidade Federal do Paraná.

## RESUMO

A crescente busca por fontes alternativas de energia tem feito do biodiesel um dos temas mais estudados e pesquisados pela comunidade científica mundial. Particularmente no Brasil, o biodiesel adquiriu um importante papel como instrumento de desenvolvimento econômico e social, devido a investimentos do governo que visam aproveitar a grande variedade de matérias-primas de que o país dispõe para a produção desse biocombustível. Nesse trabalho são relatados a síntese e caracterização dos lauratos de manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, estanho e lantânio e, a investigação do potencial desses materiais como catalisadores em reações de esterificação (m)etílica do ácido láurico comercial. Todos os carboxilatos metálicos foram sintetizados a partir de uma mesma rota, na qual primeiramente o ácido láurico foi neutralizado com hidróxido de sódio em quantidades estequiométricas, obtendo-se o laurato de sódio. Em seguida as soluções dos sais dos metais de interesse foram adicionadas a solução de laurato de sódio, formando dessa forma os lauratos de metais. Os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises térmicas (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os compostos testados como catalisadores foram os que apresentaram a capacidade de se reestruturar após a reação, haja vista que os materiais fundem no meio reacional, atuam em meio homogêneo e com o resfriamento do sistema, estes precipitam e podem ser separados do meio reacional, assim como os catalisadores heterogêneos. Para averiguar esse efeito, testes foram conduzidos sob condições de refluxo, os quais mostraram que os compostos com essa característica foram os lauratos de manganês, níquel, cobre e lantânio. A partir dos testes preliminares de atividade catalítica, foram realizados estudos de planejamento fatorial  $2^3$ , no qual foram avaliados os efeitos das variáveis temperatura, razão molar álcool/ácido e porcentagem de catalisador adicionado em relação à massa de ácido láurico utilizada. Fixou-se o tempo das reações em duas horas e a pressão interna no reator foi definida pela pressão de vapor do componente mais volátil presente no meio reacional, ou seja, os álcoois testados como agentes acilantes. Em cada condição experimental foram realizados testes sem a adição do catalisador, o que permitiu avaliar o efeito dos materiais em detrimento do aquecimento, sendo que em todas as condições experimentais as conversões catalisadas foram superiores às condições de reação térmica. Nas esterificações metílicas, as melhores conversões em ésteres para todos os catalisadores se situam entre 80 e 90%, enquanto que para a esterificação etílica somente o laurato de manganês mostrou atividade catalítica, com conversões próximas à 75%. Também foram avaliadas as possibilidades de reusos dos lauratos de cobre e de lantânio, em três ciclos de reação, demonstrando que esses compostos mantêm a atividade catalítica próxima à inicial, após três ciclos de uso, sendo, portanto, alternativas importantes para a produção de ésteres (m)etílicos de ácidos graxos com potenciais comerciais.

Palavras-chave: Carboxilatos metálicos, Lauratos lamelares, Biodiesel

## ABSTRACT

The growing search for alternative sources of energy has made biodiesel one of the most subjects studied and researched by the scientific community. Particularly in Brazil, biodiesel has acquired an important role as an instrument of economic and social development, due to government investment designed to take advantage of the wide variety of materials that the country has to produce this fuel. In this work we report the synthesis and characterization to the laurates of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, tin and lanthanum and the investigation of the potential of these materials as catalysts in (m)ethyl esterification reactions of commercial lauric acid. All metal carboxylates were synthesized using the same route, in which first the lauric acid was neutralized with sodium hydroxide in stoichiometric proportions, resulting in sodium laurate. Then the solutions of metals salts were added to the solution of sodium laurate, thereby forming the metal laurate. The solids were characterized by the techniques of X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (thermogravimetric analysis - TGA and differential thermal analysis - DTA), electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM). The compounds tested as catalysts were those that showed the ability to restructure themselves after the reaction, as the materials melt in the reaction media, work in homogeneous medium and after the cooling system, they may precipitate and be separated from the reaction medium, so as heterogeneous catalysts. To investigate this effect, tests were conducted under reflux conditions. The compounds that showed this characteristic were the laurates of manganese, nickel, copper and lanthanum. Based on preliminary investigation of catalytic activity, studies have been performed by a  $2^3$  factorial design, which evaluated the effects of temperature, molar ratio alcohol/acid and percentage of catalyst added to the mass of lauric acid used. We set the esterification reaction time in two hours and the internal pressure in the reactor was defined by the vapor pressure of the more volatile component present in the reaction medium, ie, alcohols tested as acylating agent. Each experimental condition was investigated without the addition of the catalyst, which allowed us to assess the effect of thermal conversion. In all experimental conditions catalyzed conversions were higher than the thermal reaction conditions. In methyl esterifications best esters conversions for all catalysts are between 80 and 90%, while for the ethyl esterification only the manganese laurate showed catalytic activity, with conversions close to 75%. We also investigated the possibility of reuse of copper Laurate and lanthanum Laurate in three cycles of reaction, showing that these compounds maintain the catalytic activity close to the initial one, after three cycles of use, and therefore its can be an alternative for the production of (m)ethyl esters from fatty acid, with potential commercial applications.

Keywords: Metal carboxylates, Layered laurates, Biodiesel

## LISTA DE FIGURAS

<p>FIGURA 1 – OBTENÇÃO DE MATERIAIS POROSOS A PARTIR DE DIFERENTES CADEIAS CARBÔNICAS, (a) ESTRUTURA POROSA DO SUCCINATO DE NÍQUEL <math>[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> E (b) ESTRUTURA POROSA DO GLUTARATO DE NÍQUEL <math>[\text{Ni}_{20}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_{20}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 40\text{H}_2\text{O}</math>.....</p>	12
<p>FIGURA 2 – COORDENAÇÃO DOS GRUPOS CARBOXILATOS EM FORMA DE PONTE BIDENTADA ENTRE OS SÍTIOS METÁLICOS.....</p>	12
<p>FIGURA 3 – EMPACOTAMENTO DAS LAMELAS NO OCTANOATO DE ZINCO. ESTRUTURA VISUALIZADA AO LONGO DO EIXO b (PROGRAMA MERCURY). FONTE: BASE DE DADOS LIVRE, CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE.....</p>	13
<p>FIGURA 4 – ESTRUTURA DE UM CARBOXILATO DE COBRE EM MESOFASE COLUNAR HEXAGONAL.....</p>	14
<p>FIGURA 5 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA UM CARBOXILATO DE COBRE EM ESTRUTURA DE MESOFASE COLUNAR HEXAGONAL.....</p>	14
<p>FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DAS CADEIAS CARBÔNICAS EM ZIG-ZAG (<i>all-trans</i>) PRESENTE NA ESTRUTURA DO <math>\text{ZnC}_{13}</math>.....</p>	15
<p>FIGURA 7 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE MANGANÊS , OBTIDO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....</p>	25
<p>FIGURA 8 – ESTRUTURA DO OCTANOATO DE ZINCO ADAPTADA DE CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE (a) E ESTRUTURA DO ESTEARATO DE ZINCO (B).....</p>	25
<p>FIGURA 9 – ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE MANGANÊS EM PASTILHA DE KBr.....</p>	26
<p>FIGURA 10 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE MANGANÊS.....</p>	27
<p>FIGURA 11 - ESPECTRO DE EPR DO LAURATO DE MANGANÊS OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE.....</p>	28
<p>FIGURA 12 - ESPECTRO DE EPR AMPLIADO DO LAURATO DE MANGANÊS À TEMPERATURA AMBIENTE.....</p>	29
<p>FIGURA 13 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE MANGANÊS.....</p>	29
<p>FIGURA 14 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE FERRO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....</p>	30
<p>FIGURA 15 - ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE FERRO EM PASTILHA DE KBr.....</p>	31
<p>FIGURA 16 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE FERRO.....</p>	32
<p>FIGURA 17 - ESPECTRO DE EPR DO LAURATO DE FERRO, OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE.....</p>	33
<p>FIGURA 18 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE FERRO.....</p>	34

FIGURA 19 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE COBALTO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	35
FIGURA 20 - ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE COBALTO EM PASTILHA DE KBr.....	35
FIGURA 21 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE COBALTO.....	36
FIGURA 22 - EPR DE SÓLIDO DO LAURATO DE COBALTO, OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	37
FIGURA 23 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE COBALTO.....	38
FIGURA 24 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE NÍQUEL EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	39
FIGURA 25 - ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE NÍQUEL EM PASTILHA DE KBr.....	40
FIGURA 26 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE NÍQUEL.....	41
FIGURA 27 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE NÍQUEL.....	42
FIGURA 28 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE COBRE EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	42
FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE COBRE EM PASTILHA DE KBr.....	43
FIGURA 30 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE COBRE.....	44
FIGURA 31 - ESPECTRO DE EPR DO LAURATO DE COBRE, OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	45
FIGURA 32 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE COBRE.....	45
FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE ESTANHO EM PORTA AMOSTRAS DE VIDRO.....	46
FIGURA 34 – ESPECTROS DE FTIR DO LAURATO DE ESTANHO EM PASTILHA DE KBr	47
FIGURA 35 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA TGA/DTA DO LAURATO DE ESTANHO.....	48
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE LANTÂNIO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	49
FIGURA 37 - ESPECTROS DE FTIR DO LAURATO DE LANTÂNIO EM PASTILHA DE KBr	50
FIGURA 38 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE LANTÂNIO.....	50
FIGURA 39 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE LANTÂNIO.....	51
FIGURA 40 - ANÁLISE COMPARATIVA DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS LAURATOS METÁLICOS.....	52
FIGURA 41 - ANÁLISE COMPARATIVA DOS ESPECTROS DE FTIR PARA OS LAURATOS METÁLICOS.....	54

FIGURA 42 - PERFIL DE CONVERSÃO ENTRE OS CATALISADORES.....	65
FIGURA 43 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CATALISADORES ANTES E APÓS AS REAÇÕES. (a) $MnL_2$ ; (b) $NiL_2$ ; (c) $CuL_2$ e (d) $LaL_3$ .....	69
FIGURA 44 – ESPECTROS DE FTIR DOS CATALISADORES ANTES E APÓS AS REAÇÕES. (a) $MnL_2$ ; (b) $NiL_2$ ; (c) $CuL_2$ e (d) $LaL_3$ .....	70
FIGURA 45 – REUSO DO CATALISADOR LAURATO DE COBRE EM TRÊS CICLOS REACIONAIS EXP.31.....	71
FIGURA 46 – REUSO DO CATALISADOR LAURATO DE COBRE EM TRÊS CICLOS REACIONAIS EXP.36.....	72
FIGURA 47 – REUSO DO CATALISADOR LAURATO DE ZINCO EM ONZE CICLOS REACIONAIS PARA A ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, Adaptado de CORDEIRO (2008) TESE DE DOUTORADO.....	73
FIGURA 48 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (a) E ESPECTRO DE FTIR (b) PARA O LAURATO DE COBRE ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE REUSO.....	73
FIGURA 49 – REUSO DO CATALISADOR LAURATO DE LANTÂNIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS EXP.42.....	74
FIGURA 50 – REUSO DO CATALISADOR LAURATO DE LANTÂNIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS EXP.47.....	74
FIGURA 51 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (a) E ESPECTRO DE FTIR (b) PARA O LAURATO DE LANTÂNIO ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE REUSO.....	75

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 1 – ANÁLISE DA DISTÂNCIA BASAL EM FUNÇÃO DO RAIOS IÔNICO.....	53
TABELA 2 – VALORES DOS MODOS VIBRACIONAIS EM $\text{CM}^{-1}$ .....	55
TABELA 3 – PONTOS DE FUSÃO DOS LAURATOS SINTETIZADOS.....	56
TABELA 4 – ESTERIFICAÇÃO METÁLICA REFERENTE À CONVERSÃO TÉRMICA.....	58
TABELA 5 – ESTERIFICAÇÃO METÁLICA REFERENTE À CATÁLISE COM $\text{MnL}_2$ .....	59
TABELA 6 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM $\text{MnL}_2$ .....	60
TABELA 7 – ESTERIFICAÇÃO METÁLICA REFERENTE À CATÁLISE COM $\text{NiL}_2$ .....	60
TABELA 8 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM $\text{NiL}_2$ .....	61
TABELA 9 – ESTERIFICAÇÃO METÁLICA REFERENTE À CATÁLISE COM $\text{CuL}_2$ .....	62
TABELA 10 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM $\text{CuL}_2$ .....	62
TABELA 11 – ESTERIFICAÇÃO METÁLICA REFERENTE À CATÁLISE COM $\text{LaL}_3$ .....	63
TABELA 12 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM $\text{LaL}_3$ .....	63
TABELA 13 – RESULTADOS PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA - CONVERSÃO TÉRMICA E CATALISADA.....	64
TABELA 14 – RESUMO DOS EXPERIMENTES PERTENCENTES A CADA CONJUNTO.....	66

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Objetivo geral .....	2
1.2 Objetivos específicos .....	2
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 Biodiesel.....	3
2.1.1 Reações de transesterificação .....	4
2.1.2 Reações de esterificação .....	4
2.1.3 Catalisadores .....	5
2.1.4 Metais: características e catálise.....	6
2.1.4.1 Manganês.....	6
2.1.4.2 Ferro.....	7
2.1.4.3 Cobalto .....	8
2.1.4.4 Níquel.....	8
2.1.4.5 Cobre.....	9
2.1.4.6 Estanho .....	9
2.1.4.7 Lantânio.....	10
2.1.5 Carboxilatos metálicos .....	10
2.1.5.1 Usos e obtenção .....	10
2.1.5.2 Características estruturais dos carboxilatos metálicos.....	11
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	16
3.1 Síntese dos lauratos metálicos.....	16
3.1.1 Síntese do laurato de manganês.....	18
3.1.2 Síntese do laurato de ferro .....	18
3.1.3 Síntese do laurato de cobalto.....	19
3.1.4 Síntese do laurato de níquel.....	19
3.1.5 Síntese do laurato de cobre .....	19
3.1.6 Síntese do laurato de estanho.....	20
3.1.7 Síntese do laurato de lantânio.....	20
3.2 Técnicas utilizadas para a caracterização dos lauratos metálicos sintetizados ..	21
3.3 Atividade catalítica dos lauratos metálicos em reações de esterificação M(etílica) do ácido láurico. ....	22

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	24
4.1 Caracterização dos compostos sintetizados .....	24
4.1.1 Laurato de Manganês.....	24
4.1.2 Laurato de Ferro.....	30
4.1.3 Laurato de Cobalto.....	34
4.1.4 Laurato de Níquel.....	38
4.1.5 Laurato de Cobre .....	42
4.1.6 Laurato de Estanho .....	46
4.1.7 Laurato de Lantânio.....	49
4.2 Análise comparativa entre os lauratos de metais metálicos, XRD, FTIR, ponto de fusão e morfologia dos cristais .....	52
4.3 Atividade catalítica dos lauratos metálicos em reações de esterificação M(etílica) do ácido láurico. ....	56
4.3.1 Esterificação metílica.....	56
4.3.2 Esterificação etílica .....	64
4.4 Comparação catalítica entre os lauratos de manganês, níquel, cobre e lantânio para as reações de esterificação metílica do ácido láurico. ....	65
4.5 Caracterização dos catalisadores após as reações de esterificação metílica do ácido láurico. ....	68
4.6 Testes de reuso dos catalisadores nas reações de esterificação metílica do ácido láurico.....	71
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	76
<b>6 TRABALHOS FUTUROS</b> .....	77
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	78
<b>ANEXOS</b> .....	83

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente muito tem sido discutido a respeito de fontes alternativas para a geração de energia em substituição aos combustíveis derivados do petróleo, desde pesquisas envolvendo energia eólica até a obtida a partir da biomassa.

Neste contexto uma alternativa que ganhou muita força, em especial no Brasil, é o biodiesel. Sua obtenção de forma mais usual na indústria é a partir da transesterificação de óleos e gorduras, sendo que ele ainda pode ser obtido pela esterificação de ácidos graxos. Em ambos os processos há necessidade de serem utilizados catalisadores, como os metóxidos de sódio ou potássio, ou os seus precursores, o hidróxido de sódio ou potássio para as reações de transesterificação e ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico para o processo de esterificação.

O hidróxido de sódio é um dos precursores catalíticos mais utilizados devido ao seu baixo custo. Sua atuação é via catálise homogênea, o que gera muitas etapas no decorrer do processo de produção de biodiesel, devido à necessidade de sua purificação, o que eleva o preço do produto final. Uma maneira de minimizar os custos de tais processos é fazer uso de catalisadores que atuem em meio heterogêneo, por exemplo, óxidos de metais de transição, zeólitas, resinas de troca iônica, entre outros.

Mais recentemente foi descoberto que carboxilatos metálicos, também conhecidos como sabões metálicos (nesse caso sabões de metais pesados), podem atuar como catalisadores em reações envolvendo a produção de biodiesel.

Cordeiro (2008) realizou experimentos envolvendo ácido láurico comercial, óleo de soja e de palma utilizando o hidroxinitrato de zinco, composto constituinte da classe dos hidroxissais lamelares. No isolamento do sólido após as reações de catálise, observou que o hidroxinitrato de zinco teria sido transformado em carboxilato de zinco. O carboxilato de zinco foi sintetizado e testado, tendo sido observado que o mesmo atua com uma alta eficiência na produção de monoésteres alquílicos, obtidos pelas reações de esterificação de ácidos graxos e/ou transesterificação de triacilgliceróis.

A partir desta descoberta, foi proposto testar outros carboxilatos metálicos para verificar se estes também possuíam atividade frente a esses dois tipos de reações de interesse na produção de biodiesel.

Portanto, nesse trabalho serão apresentadas as sínteses dos carboxilatos derivados do ácido láurico com os metais manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, estanho e lantânio, assim como os testes de atividade catalítica para reações de esterificação (m)etílica do ácido láurico comercial.

A escolha do ácido láurico (C<sub>12</sub>) para as reações de esterificação se deve ao fato deste ser um ácido de cadeia linear e saturada, estar presente na composição de matérias-primas graxas de várias origens, além de ser um dos ácidos graxos comerciais com maior grau de pureza e de custo acessível. É importante enfatizar que na avaliação da atividade catalítica de novos materiais, a utilização de uma matriz comercial de procedência confiável minimiza a complexidade das reações e melhorar o entendimento da atuação do catalisador. Evidentemente que após a constatação da potencialidade do catalisador, em uma nova etapa da avaliação, poderão ser realizados em outros trabalhos testes utilizando matrizes de forma a simular matérias primas de origem natural.

### 1.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar os lauratos de metais e testá-los como potenciais catalisadores para a esterificação de ácidos graxos, tomando-se como modelo, o ácido láurico.

### 1.2 Objetivos específicos

Realizar um estudo das condições de síntese dos lauratos no intuito de sintetizar materiais puros e com estruturas lamelares.

Caracterizar esses materiais por técnicas instrumentais variadas no intuito de conhecer as suas composições e estruturas.

Realizar estudos preliminares sobre a possibilidade de se utilizar os catalisadores em reações de esterificação metílica do ácido láurico.

Realizar um estudo da influência das variáveis do processo de esterificação metílica (temperatura, teor de catalisador e razão molar ácido/álcool) sobre a atividade catalítica dos materiais.

Investigar as possibilidades de reutilização dos catalisadores, após o primeiro ciclo de reação, para a esterificação metílica.

Comparar os resultados obtidos nas reações de esterificação para cada catalisador e buscar elucidar diferenças ou semelhanças de reatividade entre os compostos.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Biodiesel**

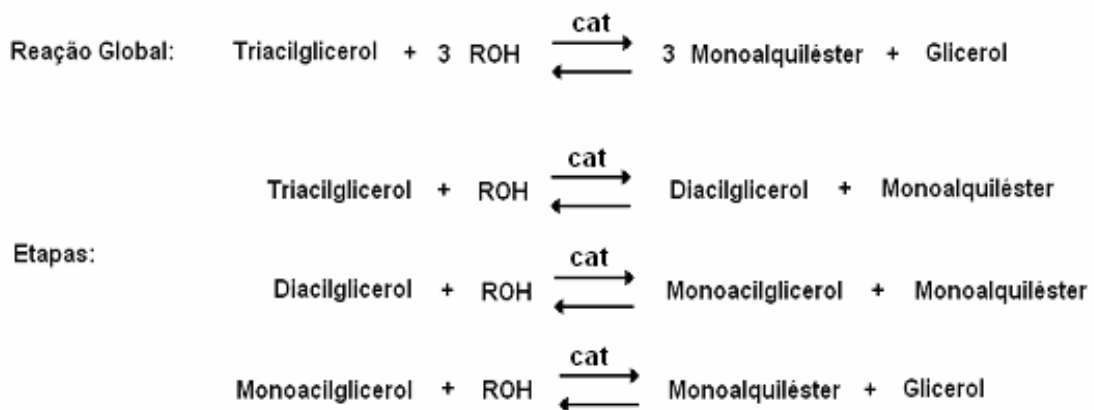
O biodiesel como fonte alternativa ao diesel de petróleo para a geração de energia tem sido muito difundido mundialmente, devido a algumas características que fazem deste um instrumento de transformação econômica, política e ambiental.

Do ponto de vista ambiental, poluentes atmosféricos como materiais particulados, monóxido de carbono, dióxido de carbono e compostos a base de enxofre têm seus perfis de emissões reduzidos (Pereira *et al*, 2007), quando é utilizado o biodiesel. Essa utilização gera benefícios como, por exemplo, a minimização do efeito estufa e diminuição das emissões de poluentes a base de enxofre que contribuem para a formação de chuvas ácidas, além de outras. Alguns autores citam um leve aumento na geração de óxidos de nitrogênio, os quais também ocasionam chuvas ácidas, no entanto isso depende do fluxo de oxigênio proveniente do ar e/ou do conteúdo de oxigênio presente na matéria-prima utilizada como combustível (Lapuerta *et al*, 2005).

Economicamente a produção de biodiesel a partir de biomassa como óleos e gorduras, de origem vegetal ou animal, é de grande interesse devido ao seu caráter renovável, biodegradável e de baixo custo, que ao serem bem empregados podem trazer desenvolvimento econômico e social (Suarez, 2007). Esses são alguns dos fatores que têm feito do biodiesel uma opção para a substituição do diesel oriundo do petróleo, de interesse mundial.

### 2.1.1 Reações de transesterificação

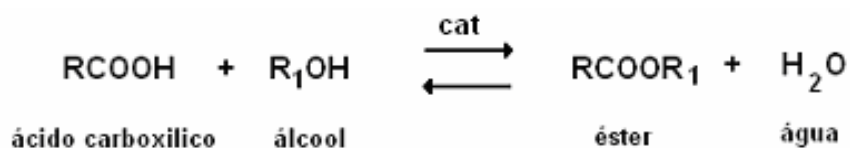
A transesterificação, utilizada na produção de biodiesel, consiste na reação entre um triacilglicerol com um álcool de interesse na proporção estequiométrica mínima de 1:3, em presença de um catalisador, gerando os monoésteres alquílicos respectivos e glicerol, como subproduto. Esta reação ocorre em algumas etapas reversíveis (Esquema 1), onde primeiramente o triacilglicerol e o álcool reagem na proporção de 1:1 formando o diacilglicerol e monoéster alquílico. A reação segue para gerar mais monoésteres alquílicos e monoacilglicerol e, este reage com mais um mol do álcool produzindo de forma completa os monoésteres alquílicos e glicerol (Schuchardt *et al*, 1998).



ESQUEMA 1 - ETAPAS EM UMA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

### 2.1.2 Reações de esterificação

A esterificação consiste na reação entre um ácido carboxílico e o álcool desejado, para a formação de éster e água. Na produção de biodiesel, os ácidos carboxílicos podem advir de matrizes ricas em materiais graxos de alta acidez como o tall oil ou óleo de babaçu (Keskin *et al*, 2007 e Machado *et al*, 2006) e ainda por processos de hidroesterificação. Na hidroesterificação, a molécula de triacilglicerol é hidrolisada aos respectivos ácidos, tendo como subproduto o glicerol e, em seguida esses ácidos são esterificados com o álcool desejado (Minami e Saka, 2006). O esquema reacional (Esquema 2), mostra o processo de uma reação de esterificação (Solomons e Fryhle, 2001).



ESQUEMA 2 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO

Como pode ser visualizado no Esquema 2, a esterificação possui menor número de etapas do que a transesterificação e segundo Gacem e Jenner (2003) é uma reação que possui uma cinética elevada, esses são fatores que fazem desta, uma reação mais fácil de ser conduzida do que a transesterificação em meio ácido.

### 2.1.3 Catalisadores

Em ambos os processos relatados anteriormente (transesterificação e esterificação), se fazem necessários o uso de catalisadores, espécies que atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo reação. Eles também auxiliam na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho, mas, isso depende do tipo de processo empregado. Dentre os catalisadores mais utilizados estão os ácidos sulfúrico e sulfônico, e os básicos, hidróxidos de sódio ou potássio, que atuam como precursores catalíticos para a espécie alcóxido que efetivamente catalisa a reação (Asakuma *et al*, 2009).

O meio de atuação desses catalisadores é homogêneo, o que ocasiona certas dificuldades nos processos de purificação dos produtos e co-produtos obtidos, além de um alto gasto energético para o tratamento da água utilizada para a lavagem dos mesmos (Sakai *et al*, 2009). A utilização de bases em reações de esterificação não é possível devido à formação de sabões decorrente da neutralização dos ácidos graxos presentes no meio, o mesmo ocorre para as reações de transesterificação nos quais a matéria-prima utilizada possui um alto índice de acidez (Vicente *et al*, 2004). O uso de ácidos requer um processo de neutralização deste após a reação, pois, a permanência deste no produto final pode ocasionar a corrosão de motores. Devido a isso, processos onde são utilizados catalisadores que atuem em meio heterogêneo têm sido largamente estudados (Georgogianni *et al*, 2009). O meio heterogêneo propicia algumas vantagens decorrentes da fácil separação do

catalisador do meio após a reação, possibilidade de reutilização, seletividade e obtenção de produtos e co-produtos de maior pureza, o que no caso deste último ainda pode agregar valor ao produto final e viabilizar o processo.

No processo heterogêneo algumas classes de compostos se destacam, como por exemplo, os óxidos de metais de transição, resinas trocadoras de íons, catalisadores suportados em matrizes como sílica, zeólitas ou bagaço de cana *in natura*, sendo que este último está mais relacionado com a catálise enzimática (Yang e Wang, 1996). Recentemente foi descoberto que carboxilatos lamelares também são capazes de promover a catálise em reações de transesterificação e esterificação para a produção de biodiesel (Cordeiro *et al*, 2008).

Apesar dos mais variados tipos de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, o que se pode destacar na grande maioria dos casos, é a presença de metais na estrutura desses catalisadores, que atuam como sítios ativos nas reações. Nesse sentido é importante destacar que os compostos lamelares apresentam grandes potencialidades porque além dos cristais serem de dimensões reduzidas, nas lamelas individuais, os metais possuem as mesmas características estruturais do que no cristal estendido, o que não ocorre com os materiais não lamelares. Esse efeito possibilita a obtenção de materiais de altíssima área superficial o que permite a maximização da atuação dos metais, principalmente após processos de delaminação e ou esfoliação ou ainda fusão/reestruturação, como é o caso dos catalisadores investigados nesse trabalho.

#### 2.1.4 Metais: características e catálise

Nessa seção serão tratadas algumas propriedades periódicas e sistemas catalíticos em que estão envolvidos os metais utilizados no trabalho (manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, estanho e lantânio).

##### 2.1.4.1 Manganês

O manganês é um metal de transição situado na primeira série e está entre os elementos mais abundantes na crosta terrestre, encontrado na forma de  $MnO_2$ .

É o metal que possui a maior faixa de variação de estados de oxidação entre todos os elementos variando de -3 até +7, sendo que o estado mais estável é o +2, o raio iônico desse cátion é 0,91 Å e a configuração eletrônica para esse estado é

$d^5$ , que representa uma configuração semi preenchida dos orbitais d. Essa característica confere aos compostos de  $Mn^{2+}$  uma leve coloração rosada devido as transições  $d \rightarrow d$ . A maioria dos complexos de manganês em estado de oxidação +2 adquire uma geometria octaédrica onde os compostos que possuem ligantes quelatos são mais estáveis. Nessa geometria, os octaedros podem polimerizar por meio de pontes geradas por determinados átomos do ligante, como halogênios ou oxigênios, sendo que existem poucos exemplos de complexos com geometria quadrado planar ou tetraédrica (Lee, 2003).

Em determinadas quantidades o manganês é de muita importância para animais e plantas por estar presente em enzimas essenciais a esses seres. Alguns exemplos de atuação catalítica em que o metal está presente são as catalases, manganês ribonucleotídeo redutase e arginase (Mikurya *et al*, 1998).

#### 2.1.4.2 Ferro

O ferro é um metal de transição presente na primeira série que está em quarto lugar na escala dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, sendo o mais utilizado industrialmente e é encontrado na forma de minério de ferro nas formas mais comuns de hematita ( $Fe_2O_3$ ), magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e siderita ( $FeCO_3$ ).

Os estados de oxidação mais comuns para o ferro são +2 e +3, com configurações eletrônicas  $d^6$  e  $d^5$ , respectivamente, e o valor de raio iônico para esse último é de 0,83 Å, ambas as configurações resultam em orbitais d semi preenchidos. As cores mais comuns dos compostos contendo  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , podem ir de verde no primeiro caso até amarelo no segundo. Para o estado +2, a maioria dos compostos possui geometria octaédrica e poucos são tetraédricos, além da primeira, uma geometria pentacoordenada pode ser encontrada para compostos que apresentam estado de oxidação +3 quando em presença de nitrogênio como ligante. Existe uma alta afinidade entre o  $Fe^{3+}$  e ligantes contendo oxigênio e estes ainda são capazes de formar pontes entre os átomos do metal (Takahashi *et al*, 1985).

O ferro é um metal que apresenta uma grande importância em sistemas biológicos e processos catalíticos, está presente na hemoglobina e participa de processos de transferência de oxigênio em nosso organismo, em enzimas fixadoras

de nitrogênio e decompositoras de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), além de servir como suporte para outros catalisadores.

#### 2.1.4.3 Cobalto

O cobalto também está presente na primeira série de transição dos elementos do bloco d na tabela periódica e normalmente é encontrado na natureza na forma de sulfetos. Seus estados de oxidação mais comuns são +2 e +3, sendo que este geralmente é o mais estável para seus complexos e seu raio iônico é de 0,82 Å. A configuração eletrônica em cada estado é  $d^7$  e  $d^6$ , respectivamente, o que gera orbitais d semi preenchidos e as cores dos compostos de cobalto, decorrentes das transições  $d \rightarrow d$ , em geral variam de azul a lilás. É possível encontrar compostos tanto em geometria octaédrica quanto em tetraédrica e, como a diferença na energia de estabilização entre as geometrias é muito pequena, é comum obter compostos em que as mesmas estão em equilíbrio (Cotton, 1988). Para seus complexos, dependendo do tipo de ligante presente, no entanto, é mais comum a simetria tetraédrica.

Esse metal está presente em enzimas importantes do sistema biológico, como a mutase glutâmica que faz parte do metabolismo de aminoácidos e também como constituinte da vitamina B12 (Kawashima *et al*, 1997). Como catalisador, um exemplo de seu emprego, está na hidrogenação de monóxido de carbono, para gerar combustíveis ou outros produtos químicos de interesse (Fontal *et al*, 2005).

#### 2.1.4.4 Níquel

Membro da primeira série dos metais de transição, o níquel não é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, geralmente é encontrado misturado com sulfetos de ferro ou cobre. Segundo a literatura, os estados de oxidação em que pode ser encontrado variam de -1 até +4, sendo que o estado mais comum é o +2, com raio iônico de 0,69 Å. Nesse estado de oxidação o metal possui configuração eletrônica igual a  $d^8$ , possuindo assim como os metais anteriores orbitais d semi preenchidos e devido às transições  $d \rightarrow d$ , seus compostos apresentam coloração verde. As geometrias mais predominantes encontradas para os compostos de  $\text{Ni}^{2+}$  são a octaédrica e a quadrado planar.

Algumas aplicações catalíticas para o níquel estão na polimerização do estireno, na produção de hidrogênio a partir da glicerina oriunda da produção do biodiesel utilizando níquel suportado em matrizes de óxidos (Adhikari *et al*, 2008) e na utilização do estearato de níquel como catalisador em reações de transesterificação (Serio *et al*, 2005).

#### 2.1.4.5 Cobre

O cobre é um dos últimos elementos da primeira série do bloco de transição, assim como o níquel não está entre os mais abundantes na crosta terrestre, sendo encontrado mais comumente misturado com ferro, no minério calcopirita.

O estado de oxidação mais estável é +2, com raio iônico de 0,72 Å e uma configuração eletrônica igual a  $d^9$ , quase que preenchendo totalmente os orbitais d. A geometria mais comum para compostos de  $Cu^{2+}$  é a octaédrica e baseado no fato dos orbitais d estarem quase que completos, esta apresenta um efeito de distorção tetragonal chamado de efeito Jahn-Teller. Nesse efeito, as ligações entre o metal e os ligantes situadas ao longo do eixo z têm um aumento de suas distâncias e as ligações referentes aos eixos x e y diminuem seu comprimento, resultando assim em uma menor energia do sistema (Atkins e Shriver, 2003). Os compostos contendo este cátion possuem em geral coloração azul ou verde.

O cobre possui ainda uma importância biológica por fazer parte de enzimas transportadoras de oxigênio, as oxidases e suas propriedades catalíticas estão mais relacionadas com processos enzimáticos em sistemas biológicos por estar presente nessas metaloproteínas.

#### 2.1.4.6 Estanho

O estanho em geral é encontrado na natureza na forma do minério cassiterita ( $SnO_2$ ), é um metal que faz parte do bloco p, está presente no grupo do carbono e possui os orbitais d totalmente preenchidos, seus estados de oxidação mais comuns são +2 e +4, onde para o primeiro a configuração eletrônica é  $4d^{10} 5s^2 5p^0$  e possui um raio covalente igual a 1,40 Å. Os elementos desse grupo tendem a fazer ligações com maior carácter covalente, em relação aos demais elementos constituintes da tabela periódica, com a predominância da geometria tetraédrica.

Quanto as suas propriedades catalíticas alguns autores têm realizado testes em reações de transesterificação utilizando óxido ou compostos à base de estanho como catalisadores em meio heterogêneo (Lam *et al*, 2009; Ferreira *et al*, 2007).

#### 2.1.4.7 Lantânio

O lantânio é um metal situado no bloco *f* que geralmente é encontrado na natureza na forma de um fluorocarbonato denominado bastnaesita. Seu estado de oxidação mais comum é +3 atingindo uma configuração igual ao gás nobre xenônio sendo muito eletropositivo, seus compostos são incolores devido ao total preenchimento dos orbitais *d* e ausência de elétrons em orbitais *f*, que no caso de alguns lantanídeos são responsáveis pela coloração de seus compostos.

O ambiente geométrico adquirido pelos complexos de lantânio depende muito da orientação e volume do ligante, já que são relatados números de coordenação elevados para os compostos desse bloco.

Aplicações de óxido de lantânio têm sido relatadas na obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais via catálise heterogênea (Yan, 2009).

#### 2.1.5 Carboxilatos metálicos

##### 2.1.5.1 Usos e obtenção

Os carboxilatos metálicos também são conhecidos como sabões metálicos ou sais de ácidos graxos. São estruturados em duas dimensões, quando em estrutura lamelar e três dimensões se possuem poros ou canais, sendo que este arranjo é obtido a partir dos dicarboxilatos (Rao *et al*, 2004). Eles possuem um considerável interesse comercial como agentes secantes em tintas, lubrificantes, anticorrosivos, fungicidas, emulsificantes, na área de cosméticos e de catálise. Os compostos mais comuns possuem metais di ou trivalentes em sua estrutura (Akanni *et al*, 1992) e os métodos de preparação mais comuns são o processo de fusão e de precipitação (Markley, 1961), além da síntese hidrotermal (Mesbah *et al*, 2008).

### *Processo de fusão*

O processo de fusão consiste em reagir diretamente o ácido graxo com óxido ou hidróxido do metal de interesse na ausência de água em temperaturas próximas a 200 °C sob agitação vigorosa. Esse processo, em comparação com o método da precipitação, ocasiona uma acidez residual proveniente do ácido graxo utilizado que não reagiu e permanece adsorvido na estrutura do carboxilato formado.

### *Método da precipitação*

Esse método é o mais utilizado na produção de carboxilatos metálicos devido à sua simplicidade e pelo fato de gerar sólidos relativamente uniformes e livres de ácido residual. A síntese consiste primeiramente na neutralização do ácido de interesse com hidróxido de sódio ou potássio, com a posterior precipitação do carboxilato pela adição de uma solução diluída do sal do metal desejado, devendo-se tomar cuidado com a concentração e o pH dessa solução, para que não ocorra a formação de hidroxicarboxilatos.

### *Síntese hidrotermal*

É realizada a partir da reação de um ácido graxo com um óxido ou hidróxido do metal de interesse, em presença de água sob temperatura e pressão. Por gerar preferencialmente hidroxicarboxilatos é uma metodologia pouco utilizada para sintetizar os sais de ácidos graxos.

#### 2.1.5.2 Características estruturais dos carboxilatos metálicos

Como já citado anteriormente (item 2.1.5.1), dependendo da escolha do ácido carboxílico utilizado é possível a obtenção de materiais unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais. Quando se utiliza um dicarboxilato, materiais porosos podem ser obtidos e tanto a estrutura quanto o tamanho dos poros são passíveis de serem controlados pela escolha do tipo e do tamanho da cadeia carbônica utilizada, como pode ser visto na Figura 1.

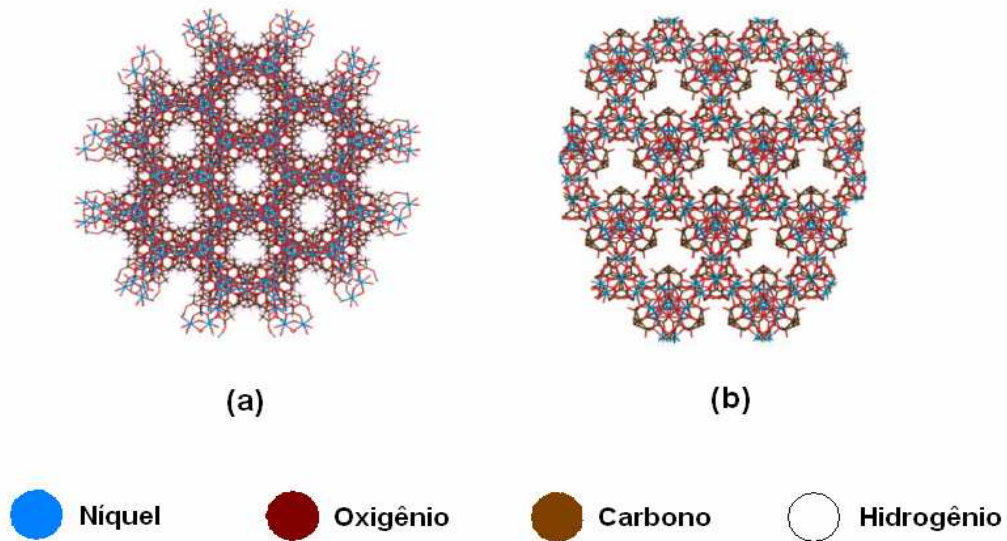


FIGURA 1 – OBTENÇÃO DE MATERIAIS POROSOS A PARTIR DE DIFERENTES CADEIAS CARBÔNICAS, (a) ESTRUTURA POROSA DO SUCCINATO DE NÍQUEL  $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  E (b) ESTRUTURA POROSA DO GLUTARATO DE NÍQUEL  $[\text{Ni}_{20}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_{20}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  (Adaptado de Maspoch et al, 2007).

Como este trabalho é baseado na síntese de carboxilatos metálicos utilizando o ácido láurico, que gera um ânion monocarboxilato saturado, a partir daqui serão tratados apenas os aspectos estruturais referentes a esses compostos.

Em temperatura ambiente, praticamente todos os carboxilatos metálicos se apresentam na forma sólida e para entender o comportamento desses compostos é necessário analisar determinados fatores que influenciam diretamente algumas de suas propriedades. O tipo de coordenação do carboxilato ao íon metálico, monocoordenado, bidentado ou em forma de ponte entre os metais, pode determinar a estrutura cristalina do composto, por exemplo, em composto com estruturação lamelar o ânion carboxilato está coordenado em forma de ponte bidentada entre os centros metálicos (Wanjun, 2008), como pode ser visualizado na Figura 2.

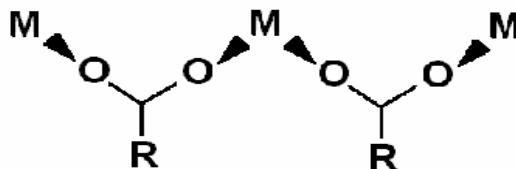


FIGURA 2 – COORDENAÇÃO DOS GRUPOS CARBOXILATOS EM FORMA DE PONTE BIDENTADA ENTRE OS SÍTIOS METÁLICOS.

A estruturação lamelar desses compostos, em particular nos sintetizados nesse trabalho, se apresenta com características provavelmente isoestruturais e o

empacotamento das lamelas pode ser acompanhado analisando a Figura 3, referente à estrutura lamelar do octanoato de zinco, onde os átomos de hidrogênios foram omitidos para uma melhor visualização e parte da cela unitária é mostrada.

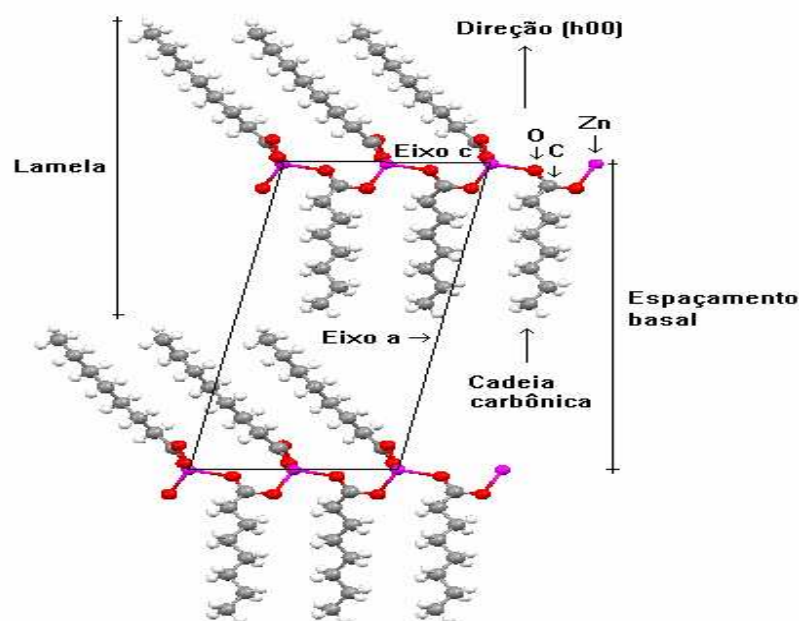


FIGURA 3 – EMPACOTAMENTO DAS LAMELAS NO OCTANOATO DE ZINCO. ESTRUTURA VISUALIZADA AO LONGO DO EIXO b (PROGRAMA MERCURY). FONTE: BASE DE DADOS LIVRE, CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE

O perfil dos difratogramas em carboxilatos metálicos lamelares são em geral similares entre si devido à isoestruturalidade e para muitos desses compostos, as reflexões inerentes aos planos de repetição basal podem ser visualizadas em ângulos abaixo de  $20^\circ$  de  $2\theta$  (Taylor e Ellis, 2007). Esse padrão poderá ser verificado ao analisar os difratogramas para os compostos de manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e lantânio na seção de resultados e discussão.

Nesses compostos pode ocorrer também a formação de fases relativas a diferentes modos de coordenação do ligante ao metal. Essas fases em alguns casos advêm de uma estruturação denominada de mesofase colunar que pode dar uma característica de líquido cristalino a esses compostos (Rusjan, 2002). As mesofases mais comuns podem se apresentar em geometrias hexagonal, retangular ou cúbica.

Na Figura 4 está representada a estruturação de uma mesofase colunar hexagonal para um carboxilato de cobre (Giroud-Godquin *et al*, 1998).

Assim como os compostos de estrutura lamelar, as mesofases também se mostram isoestruturais para determinados carboxilatos. Segundo Corkery (2004),

carboxilatos de Zn, Cu, Sr, Cd e Ba apresentam padrões de difração muito semelhantes contendo picos de difração em ângulos abaixo de  $15^\circ$  de  $2\theta$  e um halo amorfo entre  $15$  e  $25^\circ$  de  $2\theta$ , devido à desorganização das cadeias carbônicas (\*) como mostrado na Figura 5.

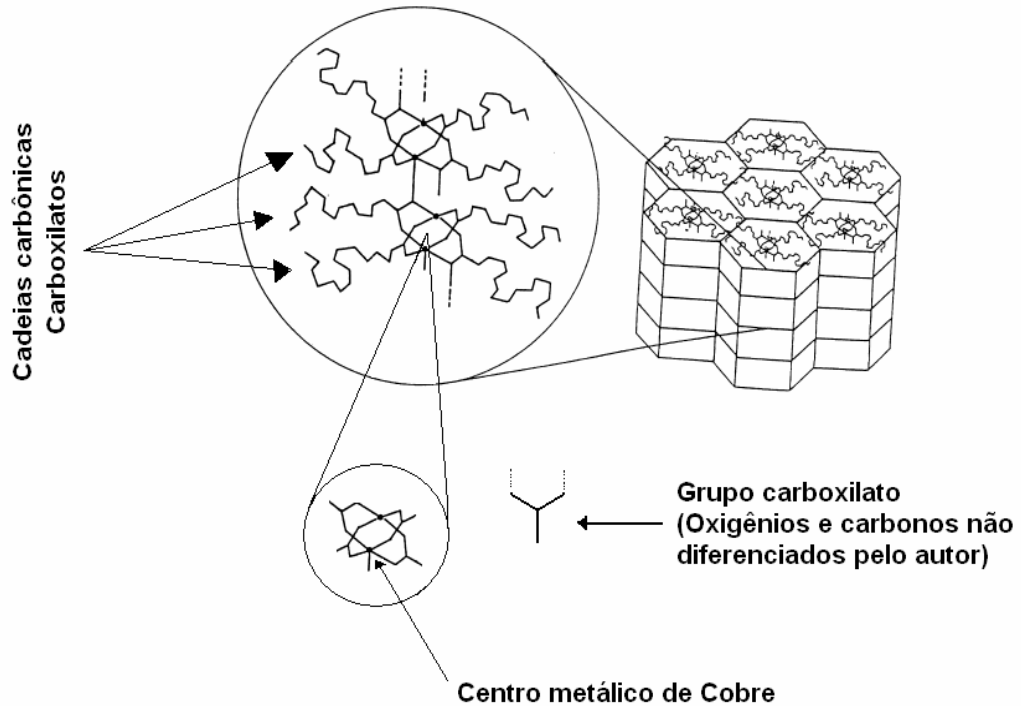


FIGURA 4 – ESTRUTURA DE UM CARBOXILATO DE COBRE EM MESOFASE COLUNAR HEXAGONAL (adaptado de Giroud-Godquin *et al*, 1998)

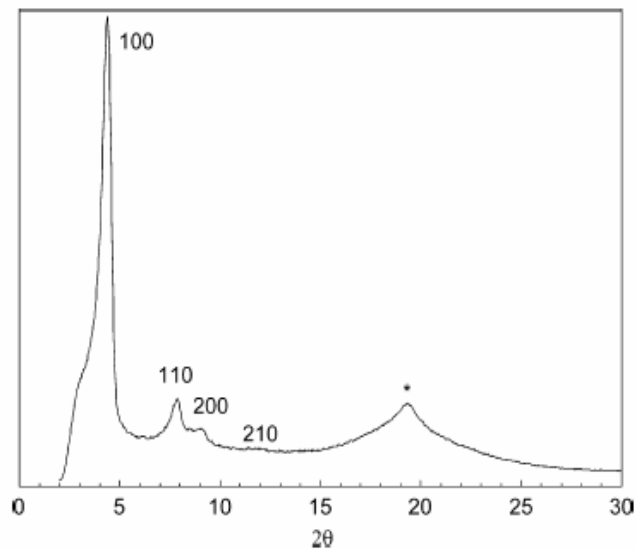


FIGURA 5 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA UM CARBOXILATO DE COBRE EM ESTRUTURA DE MESOFASE COLUNAR HEXAGONAL (Corkery, 2004). (\*) HALO AMORFO REFERENTE A DESORGANIÇÃO DAS CADEIAS CARBÔNICAS

A base dessas estruturas está intimamente ligada à forma como a cadeia carbônica se organiza nesses compostos, isso influencia diretamente nas características de solubilidade em solventes orgânicos, no ponto de fusão e na estabilidade dos carboxilatos metálicos. Cadeias insaturadas e/ou ramificadas podem conferir uma menor cristalinidade aos compostos.

Assim como para a difração de raios X, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos monocarboxilatos lamelares metálicos de cadeia saturada, também apresenta semelhanças para os diferentes tipos de compostos que podem ser sintetizados. Alguns modos vibracionais são muito característicos à esses compostos (Ishioka, 1998), independente do metal e do tamanho da cadeia carbônica utilizados na síntese. As vibrações dos estiramentos assimétricos e simétricos para os grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  geralmente possuem energias bem definidas entre  $2850$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  e o último apresenta ainda um modo de deformação angular em  $720\text{ cm}^{-1}$  muito característico à parte orgânica desses compostos (Snyder, 1961).

O arranjo organizacional dos grupamentos citados acima possui extrema importância na estabilidade térmica dos carboxilatos metálicos enquanto sólidos. A conformação dos grupos metilênicos em zig-zag também denominada *all-trans* (Figura 6), está presente em compostos sintetizados a partir de ácidos de cadeia longa (Taylor *et al*, 2006). Na representação demonstrada na Figura 6 não foi considerado o ângulo  $\cong 61^\circ$  formado pelas cadeias carbônicas em relação ao plano da página, para facilitar a representação.

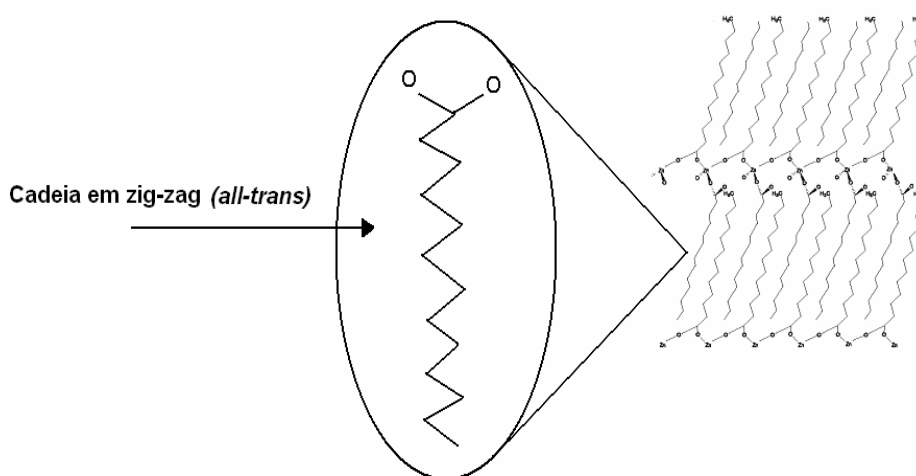


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DAS CADEIAS CARBÔNICAS EM ZIG-ZAG (*all-trans*) PRESENTE NA ESTRUTURA DO  $\text{ZnC}_{13}$  (adaptado de Taylor *et al*, 2006)

É verificado para carboxilatos que têm cadeia carbônica diferenciada pelo número de carbonos presentes e para um mesmo metal, que o ponto de fusão é muito próximo, senão igual (Barman e Vasudevan, 2006). Em um estudo realizado por Barman e Vasudevan, 2006, compostos contendo zinco como metal e cadeias carbônicas de  $n = 11, 13, 15$  e  $17$  ( $n =$  Número de carbonos na estrutura), possuem seus pontos de fusão praticamente idênticos à temperatura de  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Isso se deve a dependência estrutural que estes compostos apresentam quanto à organização de sua parte orgânica. Segundo os autores, a fusão dos compostos ocorre quando aproximadamente 30% da conformação em zig-zag é perdida, a desordem desse sistema é o que tem a maior influência para determinar o ponto de fusão dos carboxilatos metálicos.

Portanto é bem compreensível que estes compostos, formados por um centro metálico e uma parte orgânica apresentem suas características estruturais predominantemente dependentes da cadeia carbônica.

É importante citar que os carboxilatos lamelares em relação aos compostos *sui-generis*, não encontrando semelhantes na literatura, além de serem lamelares o que permite que os seus sítios ativos tenham as mesmas características quando do empilhamento das lamelas e quando as lamelas estão isoladas, fato que não ocorre para os materiais não lamelares, também possuem cristais de dimensões reduzidas e a capacidade de sofrerem um processo de delaminação/esfoliação, o que os tornam os materiais de maior área superficial possível, podendo ser imobilizados em superfícies inativas.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Síntese dos lauratos de metais**

Os lauratos de metais foram sintetizados a partir de uma reação de precipitação em duas etapas, nas quais a primeira foi a produção do sal de sódio a partir do ácido láurico e a segunda foi a precipitação do composto desejado com a adição lenta de uma solução aquosa contendo íons de metais com valência +2 ou +3. Como material comum a todas as reações de síntese dos compostos foram

utilizados os solventes metanol P.A. (ACS-99,8%), etanol P.A. (ACS-99,5%) e o hidróxido de sódio (Vetec, 98%) como agente de neutralização do ácido láurico P.A. (Vetec, 98%). A metodologia de síntese foi a mesma para todos os lauratos de metais.

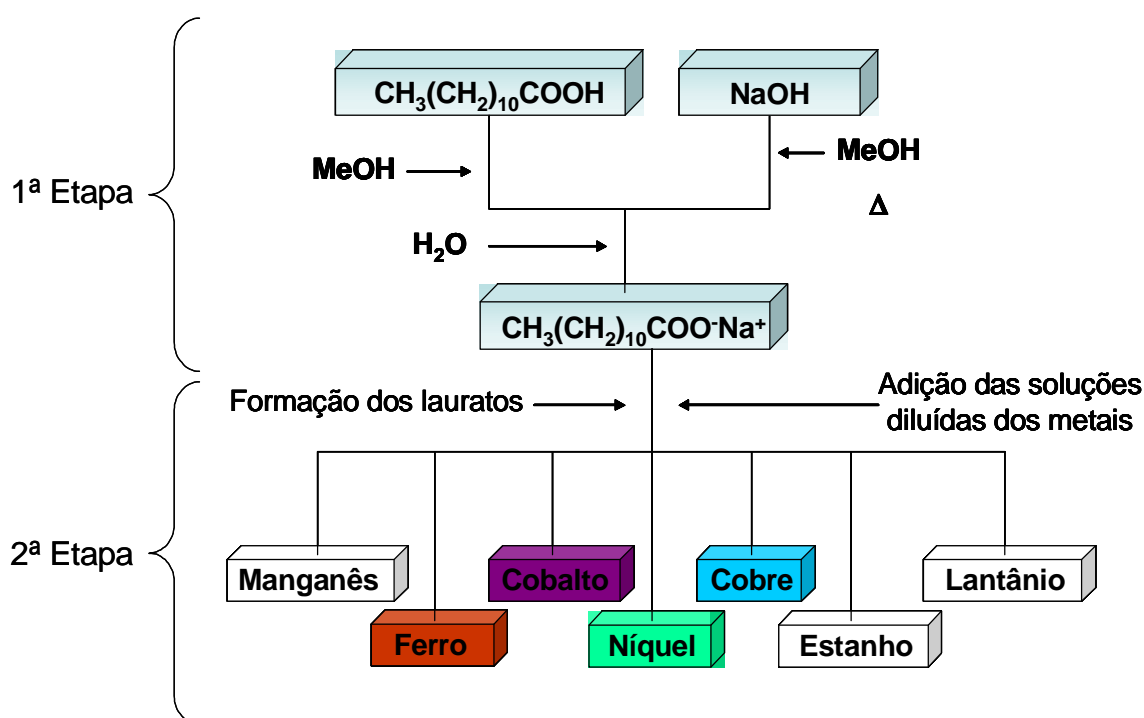
1ª Etapa: Produção do laurato de sódio.

Nesta etapa, 4,33 g ( $2,16 \times 10^{-2}$  mol) de ácido láurico foram totalmente solubilizados em 20 mL de metanol e neutralizados em quantidade estequiométrica ao serem reagidas com uma solução metanólica de hidróxido de sódio contendo 0,86 g ( $2,16 \times 10^{-2}$  mol), previamente preparada sob aquecimento à 50 °C e agitação vigorosa. O precipitado formado de laurato de sódio foi solubilizado com a adição de 30 mL de água destilada à temperatura ambiente e sob agitação, volume suficiente para a total solubilização do sal de sódio.

2ª Etapa: Adição das soluções dos sais de metais

Essa etapa transcorreu como o descrito nos itens abaixo relativos a síntese dos lauratos de cada metal.

O Esquema 3 mostra o procedimento simplificado de síntese dos lauratos de manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, estanho e lantânio.



ESQUEMA 3 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DE CADA LAURATO DE METAL

O sistema de lavagem dos sólidos foi definido a partir da visualização de que lavar o sólido primeiramente com etanol ou acetona, dependendo do melhor comportamento do sólido em relação a este ou aquele solvente, evita a possível presença de ácido láurico não reagido como contaminante do composto desejado. A lavagem com água elimina a presença de resíduos dos sais dos metais utilizados na precipitação ou mesmo do laurato de sódio formado in situ. O número de vezes para a lavagem com o solvente orgânico foi considerado ideal quando o sobrenadante após a centrifugação se apresentou visualmente límpido, ou seja, livre do material particulado que se formava na superfície do mesmo durante a primeira lavagem, possivelmente ácido láurico. O número de lavagens com água destilada foi definido como sendo igual ao da lavagem com solvente orgânico.

### 3.1.1 Síntese do laurato de manganês

Adicionou-se lentamente sob agitação magnética à solução contendo o carboxilato de sódio, uma solução diluída de nitrato de manganês tetrahidratado (Vetec, 97,0%) preparada com 2,79 g ( $1,08 \times 10^{-2}$  mol) em 100 mL de água destilada, ocorrendo a formação de um precipitado com coloração branca. Ao final da adição, a mistura foi mantida em agitação por mais 1 hora. O sólido formado foi lavado e centrifugado por três vezes com etanol e posteriormente por mais três vezes com água destilada e então foi seco em estufa à vácuo à temperatura de 60 °C até massa constante. O sólido obtido se apresentou na forma de um pó branco finamente dividido.

### 3.1.2 Síntese do laurato de ferro

Uma solução diluída de cloreto de ferro (III) hexahidratado (M&B, 95,0%) preparada com 2,05 g ( $7,20 \times 10^{-3}$  mol) em 100 mL de água destilada foi adicionada à solução da primeira etapa sob agitação magnética, com a formação de um precipitado de cor alaranjado escuro. Ao final da adição, o precipitado foi mantido em agitação por mais 1 hora. O sólido formado foi lavado e centrifugado por três vezes com acetona e posteriormente por mais três vezes com água destilada e então foi seco em estufa a vácuo à temperatura de 60 °C até massa constante. O sólido obtido se apresentou na forma de um pó alaranjado escuro finamente dividido.

### 3.1.3 Síntese do laurato de cobalto

Adicionou-se lentamente uma solução diluída de nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Vetec, 98,0%) preparada com 3,21 g ( $1,08 \times 10^{-2}$  mol) em 100 mL de água destilada, sob agitação magnética ocorrendo a formação de um precipitado de coloração lilás. Ao final da adição, o sistema foi mantido em agitação por mais 2 horas até o desaparecimento total de uma coloração azul que se formou no momento da adição. O sólido formado foi lavado e centrifugado por três vezes com etanol e posteriormente por mais três vezes com água destilada e então foi seco em estufa a vácuo à temperatura de 60 °C até massa constante. O sólido obtido se apresentou na forma de um pó lilás finamente dividido.

### 3.1.4 Síntese do laurato de níquel

A síntese do laurato de níquel foi realizada após a solubilização total do laurato de sódio em água destilada. À essa solução adicionou-se lentamente uma solução diluída de cloreto de níquel (II) hexahidratado (Vetec, 97,0%) preparada com 2,65 g ( $1,08 \times 10^{-2}$  mol) em 100 mL de água destilada, sob agitação magnética com a formação de um precipitado de coloração verde claro. Ao final da adição a suspensão foi mantida em agitação mais 1 hora. O sólido formado foi lavado e centrifugado por três vezes com etanol e posteriormente por mais três vezes com água destilada e então foi seco em estufa à vácuo à temperatura de 60 °C até massa constante. O sólido obtido se apresentou na forma de um pó verde claro extremamente fino.

### 3.1.5 Síntese do laurato de cobre

A síntese do laurato de cobre foi realizada após a solubilização do laurato de sódio em água destilada e da verificação do pH da solução resultante que deveria estar entre 6 e 7, para evitar a possível formação de hidróxido de cobre caso o pH estivesse acima de 8. Assim a segunda etapa foi realizada com a adição lenta de uma solução diluída de nitrato de cobre (II) trihidratado (Synth, 98,0%) preparada com 2,66 g ( $1,08 \times 10^{-2}$  mol) em 100 mL de água destilada, sob agitação magnética com a formação de um precipitado de cor azul. Ao final da adição, manteve-se a

agitação do sistema por mais 1 hora. O sólido formado foi lavado e centrifugado com etanol e posteriormente com água destilada por três vezes e então foi deixado secar em estufa à vácuo à temperatura de 60 °C até massa constante. O sólido obtido se apresentou na forma de um pó azul muito fino.

### 3.1.6 Síntese do laurato de estanho

O laurato de estanho foi sintetizado a partir da adição lenta de uma solução diluída de cloreto de estanho (II) dihidratado (Vetec, 98,0%) preparada com 2,49 g ( $1,08 \times 10^{-2}$  mol) em 200 mL de água destilada acidificada com 1 mL de uma solução de ácido clorídrico 5% (F.MAIA, 37%), sob agitação magnética. Assim como para a síntese do laurato de cobre, aqui também foi tomado o cuidado para que o pH da solução de laurato de sódio estivesse abaixo de 8 no momento da adição da solução do metal, para que não ocorresse a formação de hidróxido de estanho. Após a adição ocorreu a formação de um precipitado de coloração branca que aos poucos adquiriu um aspecto amarelado. Esta mistura foi mantida em agitação por 3 horas. O sólido formado foi lavado e centrifugado em um primeiro momento por três vezes com etanol e posteriormente por mais três vezes com água destilada e então foi seco em estufa à vácuo à temperatura de 60 °C, até massa constante. O sólido obtido apresentou-se distinto dos demais lauratos sintetizados, com a formação de aglomerados não uniformes de tamanhos variados e de difícil separação.

### 3.1.7 Síntese do laurato de lantânio

Primeiramente uma solução contendo íons  $\text{La}^{3+}$  foi preparada a partir da solubilização, sob banho de gelo, de 5,00 g ( $1,5 \times 10^{-2}$  mol) de óxido de lantânio (Vetec, 99,5%), com 50 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico 10% (Quimex, 65%). Posteriormente, esta solução foi adicionada lentamente, sob agitação magnética à solução de laurato de sódio formado na etapa de neutralização do ácido láurico, formando-se um precipitado de coloração branca. Ao final da adição, a mistura contendo o precipitado foi mantida em agitação por mais 1 hora. O sólido formado apresentou baixa densidade, sendo separado da fase aquosa com o auxílio de um funil de separação e então foi lavado e centrifugado em um primeiro momento por três vezes com etanol e depois por mais cinco vezes com água destilada, nesse

caso, a quantidade de lavagem com água destilada foi realizada até o pH ficar próximo a 7, evitando assim a presença do ácido nítrico adicionado em excesso. O sólido foi seco em estufa à vácuo, à temperatura de 60 °C até massa constante. O sólido obtido se apresentou na forma de um pó branco muito fino.

### 3.2 Técnicas utilizadas para a caracterização dos lauratos metálicos sintetizados

De forma a caracterizar a estrutura dos compostos sintetizados foi utilizada a técnica de difração de raios X de pó (XRD). Os experimentos foram conduzidos em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando-se radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ , corrente de 30 mA, tensão de 40 KV e velocidade de varredura de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ . As medidas foram realizadas a partir do posicionamento das amostras em suportes vazados de alumínio e/ou vidro neutro.

Para verificar se a estrutura formada era coerente com a de carboxilatos metálicos, os tipos de ligações presentes no composto foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As medidas foram realizadas em pastilha de KBr com grau espectroscópico (Vetec) e coletadas em um aparelho Bio-Rad FTS 3500GX, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 32 espectros.

A análise térmica foi utilizada para analisar o perfil térmico de decomposição desses compostos, os quais possuem processos de fusão, perda de umidade, queima da matéria orgânica e formação de óxidos e, que ocorrem em regiões bem distintas de temperatura. As medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA) foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo TG/SDTA 851, sob fluxo de oxigênio de  $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ , cadinhos de platina, taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  e na faixa de temperatura de 30 – 1000 °C.

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi utilizada para verificar o estado de spin dos centros metálicos presentes e por conseqüência a valência dos mesmos na estrutura dos carboxilatos metálicos. As análises foram conduzidas em um espectrômetro modelo Bruker EMX EPR em uma faixa de campo magnético de 50 até 5050 (Gauss). As amostras foram analisadas em estado sólido a temperatura ambiente, em tubos de quartzo.

A morfologia dos cristais foi verificada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sendo as medidas realizadas em um equipamento JEM 1200EXII ELECTRON MICROSCOPE, sob vácuo, potência do feixe de elétrons em 60,0 KV e resolução de 0,2 nm. As amostras, na forma de suspensões alcoólicas, foram adicionadas à um porta-amostra de cobre de 3 mm de diâmetro, na forma de uma grade coberta com parlódio e secadas à temperatura ambiente.

### 3.3 Atividade catalítica dos lauratos metálicos em reações de esterificação (M)etílica do ácido láurico

A atividade catalítica dos lauratos foi testada frente à reação de esterificação do ácido láurico (Vetec, 98%), utilizando-se o metanol P.A. (ACS, 99,8%) e etanol P.A. (ACS, 99,5%) como agentes acilantes. Testes preliminares para essas reações foram realizados utilizando um sistema de refluxo com metanol, onde as condições reacionais foram fixas em todos os casos analisados. Devido ao ponto de ebulição do metanol (65°C), os testes foram conduzidos a esta temperatura. No entanto, a razão molar (álcool/ ácido) 6:1, os 2% de catalisador em relação à massa de ácido láurico adicionado ao meio e o tempo reacional de 2 horas, foram estabelecidos segundo Cordeiro (2008).

Após os testes preliminares, foi dado início aos testes em um reator modelo miniclave drive da Büchiglassuster com vaso de aço para reações, de capacidade para 100 mL, e agitação magnética interna tipo ciclone com controle externo de rotação a 500 rpm. O controle da temperatura foi feito com um sistema de aquecimento circulatório acoplado ao reator por meio de um banho com óleo mineral termostatizado, modelo Julabo HE-4. Para os testes em reator, as condições de reação foram estabelecidas a partir de um planejamento fatorial ( $2^3$ ) com dois níveis e três variáveis (Neto, Scarminio e Bruns, 1995) no qual a influência das variáveis, temperatura, razão molar (álcool/ácido) e porcentagem de catalisador foram avaliadas. Para verificar a confiabilidade do método, o ponto central foi avaliado em triplicata.

Os níveis dos limites superiores e inferiores para cada variável foram respectivamente para a temperatura de 140 e 100 °C (ponto central em 120 °C), razão molar (álcool/ácido) 14:1 e 6:1 (ponto central com razão molar de 10:1) e a

porcentagem de catalisador em relação à massa de ácido láurico adicionado ao meio foi 10 e 2% (ponto central em 6%). No total, para cada catalisador foram realizados onze experimentos, sendo três deles relativos ao ponto central.

As reações foram conduzidas como descrito a seguir: o ácido láurico, o álcool e o catalisador foram introduzidos no reator, o qual foi hermeticamente fechado e aquecido, atingindo a temperatura de reação em tempos de 15, 25 e 45 minutos aproximadamente, para as temperaturas de 100, 120 e 140 °C, respectivamente. Ao final do período programado para a reação (2 horas), a temperatura do sistema foi diminuída com o auxílio de um ventilador por cerca de 10 minutos até atingir uma condição amena e após esse procedimento a mistura reacional foi transferida para um balão de 100 mL, onde o excesso de álcool foi retirado por rota-evaporação a pressão reduzida à 65 °C para o metanol ou 80 °C quando o reagente utilizado foi o etanol. A pressão do sistema foi governada pela pressão de vapor do componente mais volátil no meio reacional, metanol ou etanol. Para as temperaturas de reação de 100, 120 e 140 °C com metanol, a pressão registrada no barômetro foi respectivamente de 4, 6 e 8 bar e para o etanol, cujos experimentos foram realizados somente a 140 °C, a pressão foi de 6 bar.

Os testes de esterificação etílica foram realizados a partir dos melhores resultados obtidos para a esterificação metílica, haja vista que o etanol é menos reativo que o metanol e portanto, um planejamento completo nesse caso não se fez necessário. A conversão do ácido láurico ao éster respectivo foi medida pela metodologia de quantificação de ácidos graxos livres, método Ca-5a-40 da American Oil Chemist's Society (AOCS). O procedimento se constitui de uma titulação ácido-base simples, utilizando-se uma solução de NaOH 0,1 mol/L, padronizada com biftalato de potássio. Os resultados foram expressos tanto como % de acidez remanescente quanto em % de conversão em éster, devido à utilização de uma matriz comercial com pureza definida, no caso o ácido láurico testado.

Como essas reações também podem ocorrer devido à influência da temperatura (Aranda *et al*, 2008), testes de conversão térmica foram realizados seguindo o planejamento fatorial com dois níveis e duas variáveis estudadas, temperatura e razão molar, descartando a variável porcentagem de catalisador adicionado. Esse estudo resultou em um total de sete experimentos, sendo três deles referentes à triplicata no ponto central. A verificação da atividade catalítica por parte dos catalisadores foi realizada mediante comparação dos resultados de

conversão ao éster laurato de (m)etila, obtidos em cada condição, entre as reações catalisadas e suas respectivas conversões térmicas promovidas sem a adição de catalisador ao meio reacional. Assim as condições nas quais ocorreram as maiores conversões do ácido láurico em éster, foram determinadas para cada laurato metálico avaliado e a influência de cada variável foi analisada.

A partir dos dois melhores resultados de conversão em éster obtido para a esterificação metílica do ácido láurico, testes de reutilização dos catalisadores foram realizados para verificar se os compostos mantinham a atividade catalítica após a primeira reação. O sólido da primeira reação foi recuperado, lavado com acetona e seco em estufa a vácuo à 60 °C até massa constante. A massa de sólido recuperada foi quantificada para que dessa forma fossem feitas as correções das razões molares (álcool, ácido láurico e catalisador) a serem utilizadas nas reações, com o cuidado de manter o volume das reações de reuso sempre muito próximos ao da primeira. Assim o sólido foi testado em mais dois ciclos reacionais, o que resultou em um total de três experimentos para o mesmo. Nesse caso foram testados apenas os catalisadores laurato de cobre e de lantânio, por motivos que serão discutidos na seção 4.6, relativa aos testes de reuso.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos compostos sintetizados

#### 4.1.1 Laurato de Manganês

A partir do difratograma de raios X (Figura 7), é possível observar que o composto apresenta estrutura lamelar devido à presença de picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas ( $h00$ ). Os picos basais apresentam uma distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 20° de  $2\theta$  (graus) e estão numerados de 1 até 6.

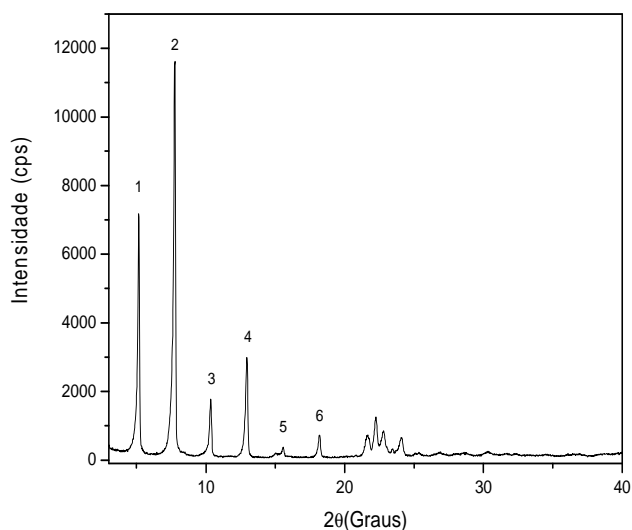


FIGURA 7 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE MANGANÊS, OBTIDO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO

A maior intensidade dos picos basais em comparação com os demais, que podem ser verificados na região entre 20 e 30° de  $2\theta$  (graus), significa que os cristais estão orientados preferencialmente na direção de crescimento nas lamelas ( $h00$ ), tomando-se como referência a estrutura do octanoato de zinco (Figura 8).

O espaçamento basal calculado para o laurato de manganês a partir da lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) foi de 34,16 Å, o que está coerente com a presença de uma camada orgânica dupla constituindo a estrutura lamelar do composto entre os planos metálicos que correspondem ao centro da lamela, como pode ser visto na Figura 8 (b) (Barman e Vasudevan, 2006).

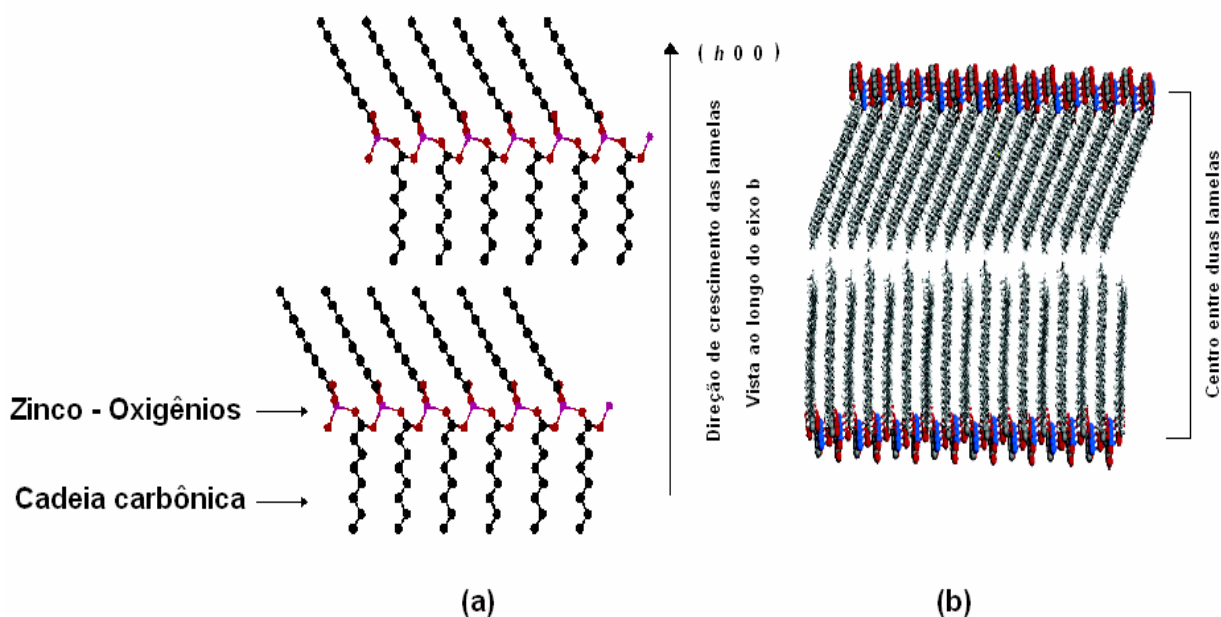


FIGURA 8 – ESTRUTURA DO OCTANOATO DE ZINCO ADAPTADA DE CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE (a) E ESTRUTURA DO ESTEARATO DE ZINCO (B) (Barman e Vasudevan, 2006)

Em concordância com a Figura 8, a estruturação da lamela ocorre com a coordenação dos grupamentos carboxilatos aos metais e pode ser verificada pela análise do espectro de infravermelho do composto, onde é observada a predominância dos modos vibracionais característicos da parte orgânica da estrutura para os sais de ácidos graxos saturados (Figura 9). São observadas em  $3344$  e  $1685\text{ cm}^{-1}$ , as absorções relativas ao estiramento e a deformação angular, respectivamente, da ligação O-H (Nakamoto, 1986), o que indica a presença de água na composição do laurato de manganês. A vibração correspondente ao estiramento da ligação metal oxigênio, com a qual é possível confirmar a coordenação do carboxilato ao metal, pode ser verificada em  $499\text{ cm}^{-1}$  (Ananth, 1998).

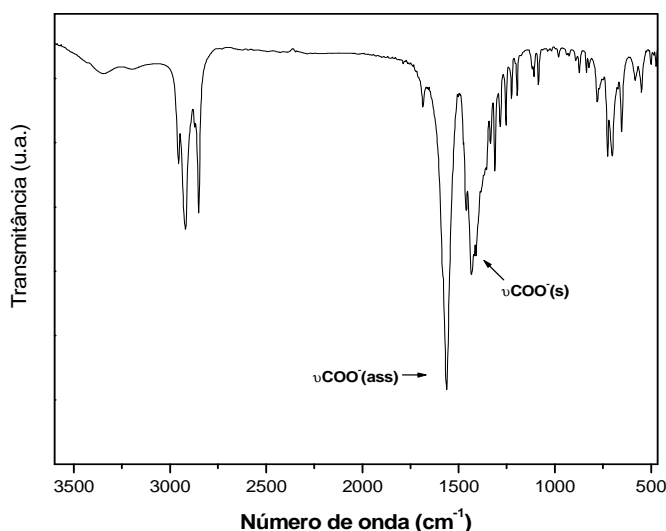


FIGURA 9 – ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE MANGANÊS EM PASTILHA DE KBr

Modos vibracionais de estiramento assimétrico em  $2954\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $2850\text{ cm}^{-1}$  são verificados para o grupo  $\text{CH}_3$  e em  $2918\text{ cm}^{-1}$  aparece a vibração relativa ao estiramento assimétrico do grupamento  $\text{CH}_2$ , ainda para este, é atribuída a banda em  $725\text{ cm}^{-1}$  característica à sua deformação angular (Snyder, 1961).

As vibrações da ligação carbono oxigênio do grupamento carboxilato são as que mais contribuem para o entendimento da formação estrutural na forma lamelar do laurato de manganês. Os valores de estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{COO}^-$  de  $1562$  e  $1409\text{ cm}^{-1}$  fornecem a informação do modo de coordenação do carboxilato ao centro metálico. A diferença em número de onda entre o estiramento assimétrico e o simétrico ( $\Delta\nu$ ) com valor de  $153\text{ cm}^{-1}$  indica que o grupo  $\text{COO}^-$  está

coordenado em forma de ponte bidentada entre dois centros metálicos (Alcock e Tracy, 1976). Portanto a formação da lamela ocorre pela interação de cada oxigênio presente na extremidade do carboxilato com um centro metálico distinto de manganês, como o observado similarmente para o octanoato de zinco na Figura 8 (a).

As análises, termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA), mostraram processos característicos da classe de compostos a qual pertence o laurato de manganês (Akanni *et al*, 1992). Na curva de análise termogravimétrica (Figura 10) é observado inicialmente um processo de perda de massa entre 60 e 100 °C atribuído à perda de água fisisorvida pelo composto. A presença de umidade está coerente com o observado pela análise de infravermelho que mostrou a presença de bandas de absorção referente à ligação O-H de moléculas de água. Na região de 80 °C existe um processo endotérmico decorrente da fusão do material. Esse processo foi acompanhado e confirmado visualmente por análises de bancada em laboratório utilizando um aparelho para medidas de fusão de sólidos orgânicos acoplado a um termômetro.

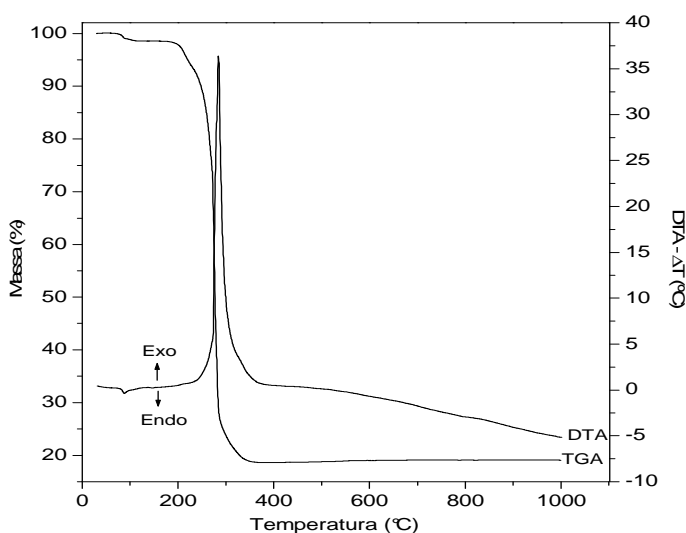


FIGURA 10 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE MANGANÊS

Verifica-se ainda com a análise de TGA, entre 170 e 340 °C, uma perda de massa bem acentuada que é acompanhada de um pico exotérmico em 267 °C na curva de DTA, que caracteriza um processo de oxidação do material orgânico constituinte da estrutura do carboxilato. A partir de 350 °C se observa a formação de óxido de manganês (IV) e não são observados novas variações de massa muito significativas ou processos endotérmicos ou exotérmicos que poderiam indicar uma

mudança estrutural do óxido. Com os resultados da análise térmica foi estipulada a composição do laurato de manganês como sendo:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2\text{Mn}$ . (Ver anexo 1 para obter o modo como foi calculada a composição estimada de todos os lauratos sintetizados).

A verificação do estado de oxidação do metal na estrutura do laurato de manganês foi feita a partir da análise de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e pode ser observada na Figura 11.

Em geral os espectros de EPR para compostos contendo centros de  $\text{Mn}^{2+}$  possuem seis linhas bem definidas, mas, como o laurato de manganês trata-se de um sólido lamelar onde os centros metálicos estão muito próximos, ocorre uma interação entre eles e por conseqüência há uma coalescência dessas linhas (Golombek, 2003).

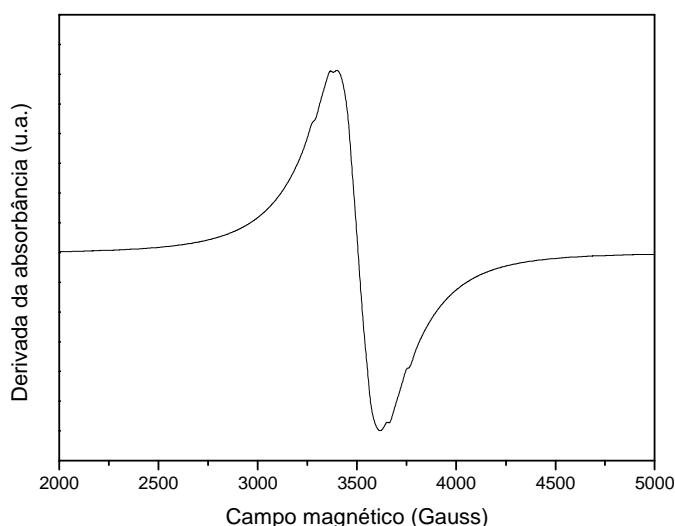


FIGURA 11 – ESPECTRO DE EPR DO LAURATO DE MANGANÊS OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE

Assim, o espectro de EPR do laurato de manganês apresentou uma linha larga com um fator de  $g = 2,01$ , característico para centros metálicos de  $\text{Mn}^{2+}$  com configuração  $d^5$  spin alto. No espectro ampliado (Figura 12) é possível identificar indícios da presença das linhas relativas ao centro de manganês  $2+$ .

A identificação do centro de manganês em estado de oxidação  $2+$  pela técnica de EPR, vem ao encontro da composição confirmada por análise térmica para o composto, na qual para cada cátion metálico existem dois ânions monovalentes (carboxilatos) para a estabilização das cargas.

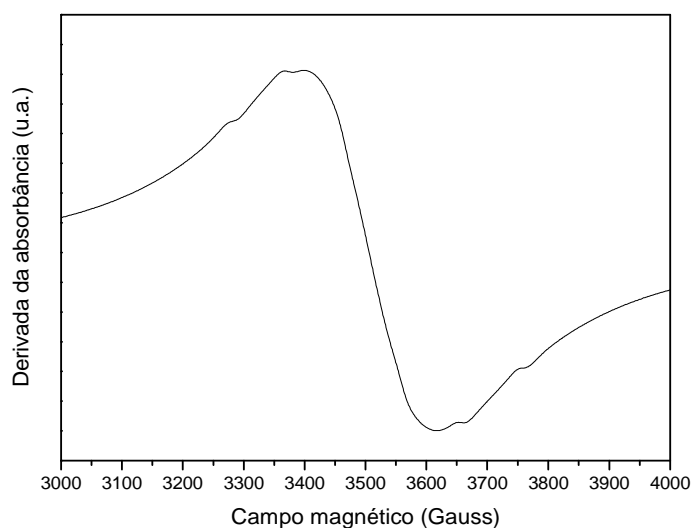


FIGURA 12 – ESPECTRO DE EPR AMPLIADO DO LAURATO DE MANGANÊS OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE

A morfologia dos cristais do laurato de manganês foi verificada com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a imagem dos cristais pode ser visualizada na Figura 13.



FIGURA 13 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE MANGANÊS

Os cristais predominantes para o laurato de manganês se apresentam com morfologia muito semelhante a bastões aparentemente retangulares, o que concorda com a provável estrutura monoclinica. Observou-se diferenças nos tamanhos dos cristais, porém, em diferentes regiões do porta-amostras, somente a mesma

morfologia foi observada o que evidencia a ausência de contaminantes. Tentativas de obtenção de espectros de difração de elétrons em área selecionada (SAED) foram mal sucedidas devido à fusão do material sob o feixe de elétrons, mesmo em baixas potências.

#### 4.1.2 Laurato de Ferro

O difratograma de raios X do laurato de ferro (Figura 14), apresenta picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas ( $h00$ ), o que demonstra que o composto possui uma estrutura lamelar. Os picos podem ser observados na região entre 3 e 20° de  $2^*\theta$  (Graus) e estão numerados de 1 até 6.

Observa-se também uma fase que não é relativa a nenhum óxido, hidróxido ou sal de partida de ferro, mas, provavelmente a algum contaminante não lamelar formado no processo de síntese do laurato de ferro que não foi separado no processo de lavagem do material. Acredita-se, até o momento, que possa se tratar de uma mesofase colunar com sistema cristalino ainda não definido (Corkery, 2004). As intensidades dos picos basais em comparação com os demais, principalmente os localizados na região entre 20 e 30° de  $2^*\theta$  (Graus), são semelhantes, o que pode significar uma menor organização preferencial na direção de crescimento das lamelas. Isso pode ter ocorrido devido à presença da fase não pertencente ao laurato de ferro lamelar.

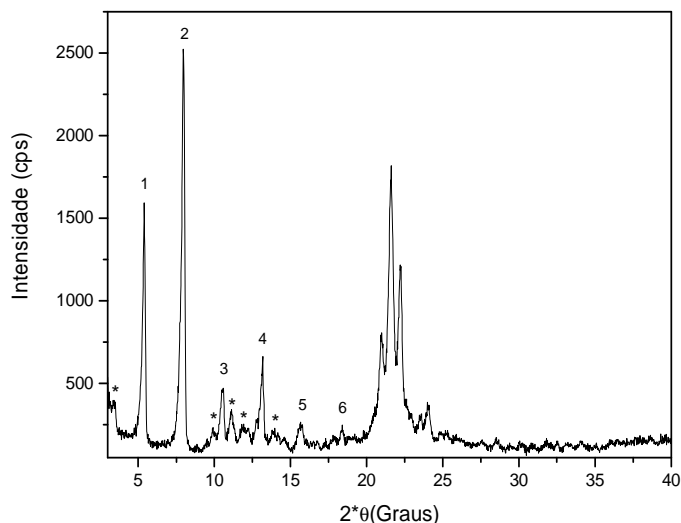


FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE FERRO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO (\*FASE NÃO IDENTIFICADA)

O espaçamento basal calculado para o laurato de ferro lamelar foi de 33,82 Å, sendo esse valor coerente com a presença de uma camada orgânica dupla do carboxilato que constitui a estrutura lamelar do composto (ver Figura 8 b).

A formação das lamelas no laurato de ferro pode ser analisada a partir do espectro de infravermelho (Figura 15), onde é observada a predominância dos modos vibracionais característicos da parte orgânica da estrutura.

Observa-se no espectro de infravermelho em 3442  $\text{cm}^{-1}$  a absorção relativa ao estiramento da ligação O-H, que indica a presença de água na estrutura do laurato de ferro ou na fase desconhecida. Existe ainda a presença de uma banda em 1703  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a vibração da ligação C=O, que pode sugerir (aliado aos dados de análise térmica como descritos a seguir) a presença de um carboxilato hidratado como contaminante. A vibração correspondente ao estiramento da ligação metal oxigênio, com a qual é possível confirmar a coordenação do carboxilato ao metal, pode ser verificada em 433  $\text{cm}^{-1}$  (Khan *et al*, 2009).

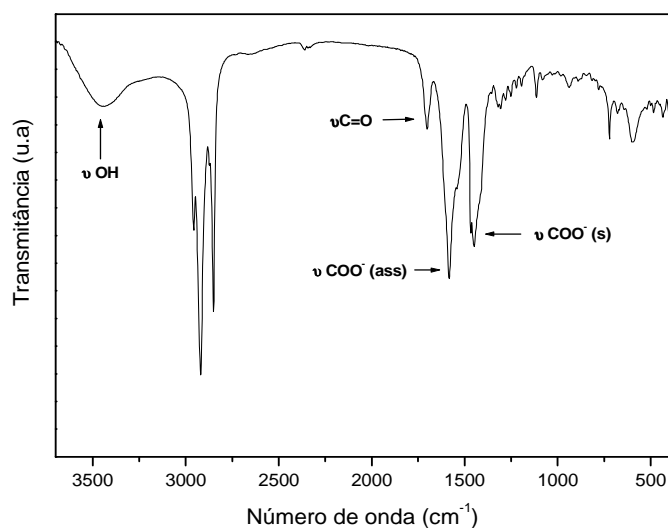


FIGURA 15 – ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE FERRO EM PASTILHA DE KBr

Como modos vibracionais característicos para os sais de carboxilatos saturados de cadeia linear são observados os estiramentos assimétrico em 2956  $\text{cm}^{-1}$  e simétrico em 2850  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao grupo  $\text{CH}_3$ , e em 2920  $\text{cm}^{-1}$  aparece a vibração relativa ao estiramento assimétrico do grupamento  $\text{CH}_2$ , ainda para este, é atribuída a banda em 721  $\text{cm}^{-1}$  característica à sua deformação angular.

Os valores respectivos entre os estiramentos assimétrico e o simétrico de 1583 e 1448  $\text{cm}^{-1}$ , para o grupamento carboxilato, resultam numa diferença em

número de onda ( $\Delta\nu$ ) de  $135\text{ cm}^{-1}$ , o que indica que o grupo  $\text{COO}^-$  está coordenado em forma de ponte bidentada entre dois centros metálicos de Fe.

Portanto, a partir do valor observado da diferença de energia dos modos de vibração assimétrico e simétrico para o grupo  $\text{COO}^-$  da estrutura, pode-se verificar como ocorre a formação da lamela no laurato de ferro, onde cada centro metálico distinto de ferro interage com um oxigênio presente na extremidade do carboxilato. Para a outra fase não foi possível verificar o modo de coordenação do ligante pelas diferenças de energia entre os estiramentos do grupo  $\text{COO}^-$ , pois, como pode-se notar, há um alargamento das duas bandas referentes, o que pode indicar uma sobreposição das energias dos modos vibracionais nesse caso. No entanto, a existência do estiramento  $\text{C}=\text{O}$  pode indicar uma monocoordenação do ligante ao metal, pois, como discutidos nas Figuras 40 e 41 (XRD e FTIR comparativos) não há ácido láurico presente como contaminante, do qual poderia resultar essa vibração.

As curvas de análise térmica mostraram processos característicos da classe de compostos a qual pertence o laurato de ferro, cujo perfil de decomposição térmico pode ser visualizado na Figura 16.

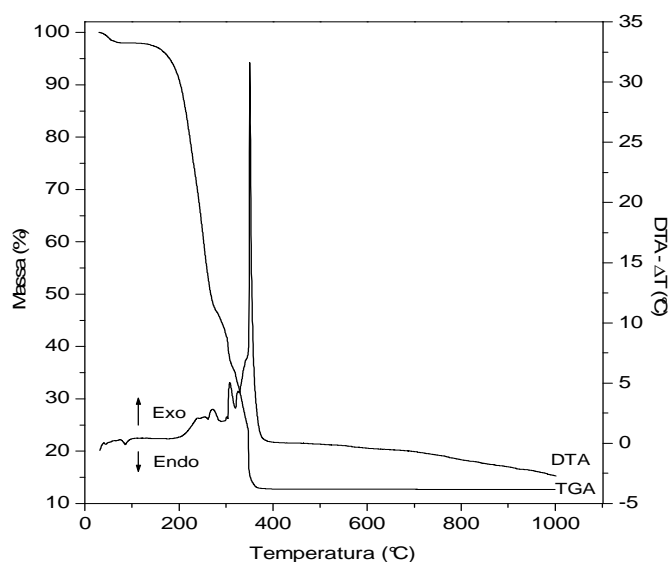


FIGURA 16 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE FERRO

Na curva de análise termogravimétrica (Figura 16) é observado um processo de perda de massa até  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  atribuído à perda de água fisissorvida pelo composto. A presença de umidade está coerente com o observado pela análise de infravermelho que mostrou a presença de bandas de absorção referente a ligação  $\text{O}-\text{H}$  atribuídas às moléculas de água. Na temperatura de  $84\text{ }^{\circ}\text{C}$  existe um processo endotérmico

decorrente da fusão do laurato de ferro, que foi confirmado visualmente por análises de bancada em laboratório.

A curva de TGA apresenta entre 130 e 375 °C uma perda de massa bem acentuada que é acompanhada de um pico exotérmico em 350 °C na curva de DTA, que caracteriza um processo de oxidação do material orgânico constituinte da estrutura do carboxilato. A partir de 370 °C, observa-se a formação de óxido de ferro (III) não sendo observados processos endotérmicos ou exotérmicos posteriores.

Com os resultados da análise térmica foi confirmada a composição do laurato de ferro como sendo  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_3\text{Fe}$ . Esse resultado sugere que a contaminação proporcionada pela fase não identificada na difração de raios X, e que gerou bandas vibracionais no espectro de infravermelho diferentes do esperado se existisse apenas o composto lamelar puro, não deve estar em grande quantidade, porque não influenciou a curva de maneira a gerar processos mais complexos de perda de massa ou eventos térmicos, e por isso, a composição ainda deve ser similar a do laurato de ferro lamelar.

A confirmação do estado de oxidação do metal na estrutura foi verificada a partir da análise de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e pode ser observada na Figura 17.

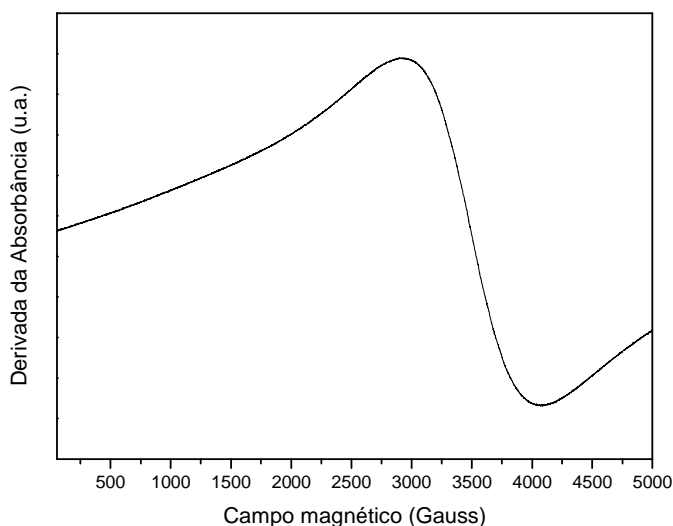


FIGURA 17 – ESPECTRO DE EPR DO LAURATO DE FERRO, OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE

O espectro de EPR do laurato de ferro (III) possui um sinal bem definido com um fator de  $g = 2,02$ , característico para centros metálicos de  $\text{Fe}^{3+}$  com configuração  $d^5$  spin alto (Girerd *et al*, 2008).

A identificação do centro metálico em seu estado de oxidação 3+, reforça a estequiometria calculada com a análise térmica do composto, onde a proporção entre cátions e ânions foi de 1:3, respectivamente. Portanto, tem-se um cátion trivalente estabilizado por três ânions monovalentes ( $\text{COO}^-$ ).

A Figura 18, referente à análise por microscopia eletrônica de transmissão mostra que o laurato de ferro se apresenta com morfologia muito próxima a um prisma retangular, o que também confirma a hipótese de isoestruturalidade.

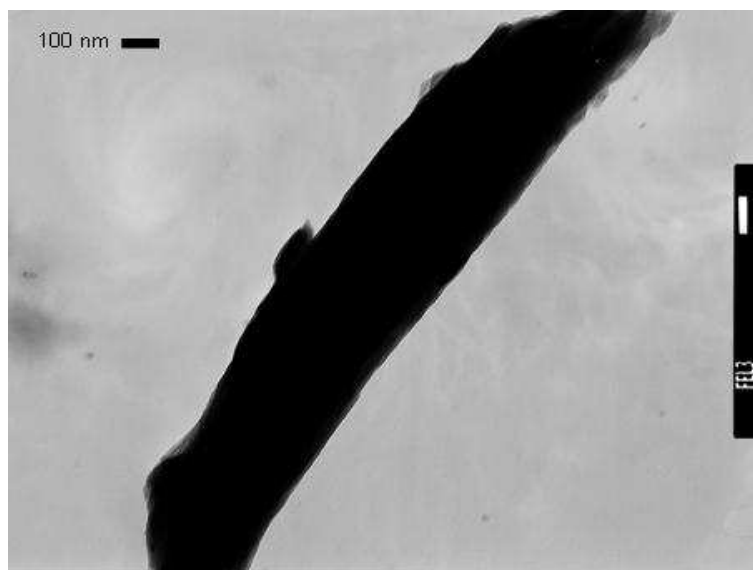


FIGURA 18 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE FERRO

A obtenção da imagem do cristal do laurato de ferro foi dificultada pelo fato do sólido fundir sob o efeito do feixe de elétrons, mesmo utilizado em sua potência mínima para a análise (60 KV). No entanto, a imagem que foi possível captar representa a morfologia predominante de todos os cristais que foram possíveis de serem observados antes do processo de fusão. As prováveis presenças de contaminantes não puderam ser confirmadas pela instabilidade da amostra perante ao feixe de elétrons.

#### 4.1.3 Laurato de Cobalto

Observa-se no difratograma de raios X do laurato de cobalto (Figura 19), que o composto apresenta estrutura lamelar devido à presença de picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas ( $h00$ ). Os picos que caracterizam a estrutura lamelar podem ser observados na região entre 3 e 20°

de  $2\theta$  (graus), numerados de 1 até 6. A intensidade dos mesmos demonstra que os cristais são orientados preferencialmente na direção do empilhamento das lamelas.

O espaçamento basal calculado para o laurato de cobalto foi de 33,90 Å, o qual é coerente com a presença de uma camada orgânica dupla constituindo a estrutura lamelar do composto (ver Figura 8 b).

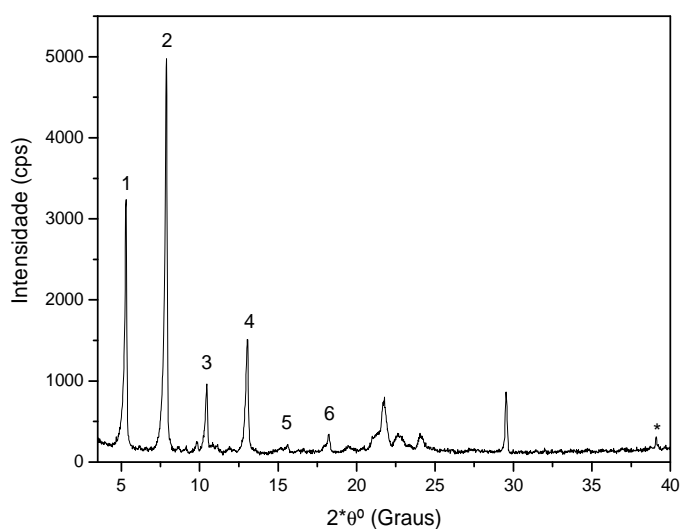


FIGURA 19 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE COBALTO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO (\*REFLEXÃO DEVIDO AO PORTA AMOSTRAS)

A partir do espectro de infravermelho do laurato de cobalto (Figura 20), onde é observada a predominância dos modos vibracionais característicos da parte orgânica da estrutura para os sais de ácidos graxos saturados, pode-se fazer uma análise de como ocorre a formação das lamelas no composto.

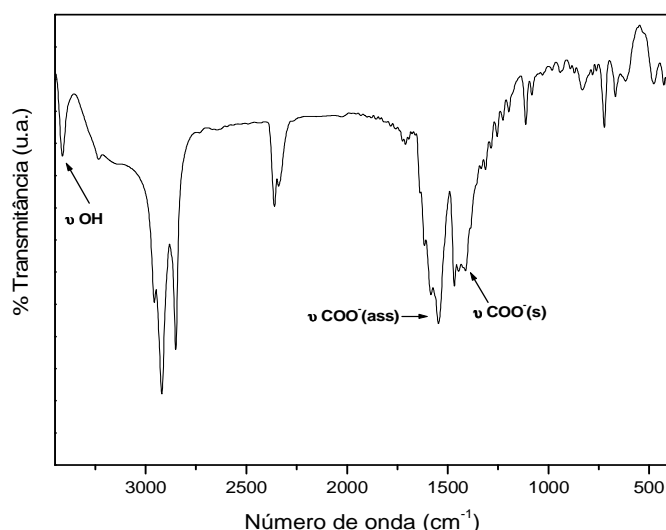


FIGURA 20 – ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE COBALTO EM PASTILHA DE KBr

A coordenação do carboxilato ao metal pode ser confirmada ao se verificar a existência do estiramento da ligação cobalto - oxigênio em  $632\text{ cm}^{-1}$  (Shan Do, 2009). Ainda foram observadas bandas de absorção relativa ao estiramento e deformação angular da ligação O-H em  $3413$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, sendo que esta última apresenta-se na forma de um ombro no conjunto de bandas entre  $1500$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ . A absorção em  $3413\text{ cm}^{-1}$  indica que a água está presente estruturalmente, devido à simetria apresentada pela banda, que mostra os níveis de vibração das moléculas possuindo energia muito próxima.

Os modos vibracionais de estiramento assimétrico em  $2956\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $2850\text{ cm}^{-1}$  são verificados para o grupo  $\text{CH}_3$  e em  $2919\text{ cm}^{-1}$  aparece a vibração relativa ao estiramento assimétrico do grupamento  $\text{CH}_2$ , ainda para este, é atribuída a banda em  $721\text{ cm}^{-1}$  característico de sua deformação angular.

A estruturação lamelar do laurato de cobalto é verificada com a análise das vibrações ocasionadas pelo grupamento carboxilato. A diferença ( $\Delta\nu$ ) entre os valores de estiramento assimétrico,  $1547\text{ cm}^{-1}$ , e simétrico,  $1409\text{ cm}^{-1}$ , do grupo  $\text{COO}^-$ , com valor de  $138\text{ cm}^{-1}$ , indica que este grupo está coordenado em forma de ponte bidentada entre dois centros metálicos, em concordância com a Figura 8.

As curvas de análise térmica (Figura 21) mostram processos característicos para os carboxilatos de metais de transição. Observa-se na curva de TGA inicialmente um processo de perda de massa entre  $50$  e  $115\text{ }^\circ\text{C}$  atribuído à perda de umidade e água estrutural existente na amostra, como foi verificado com a análise do espectro vibracional do laurato de cobalto.

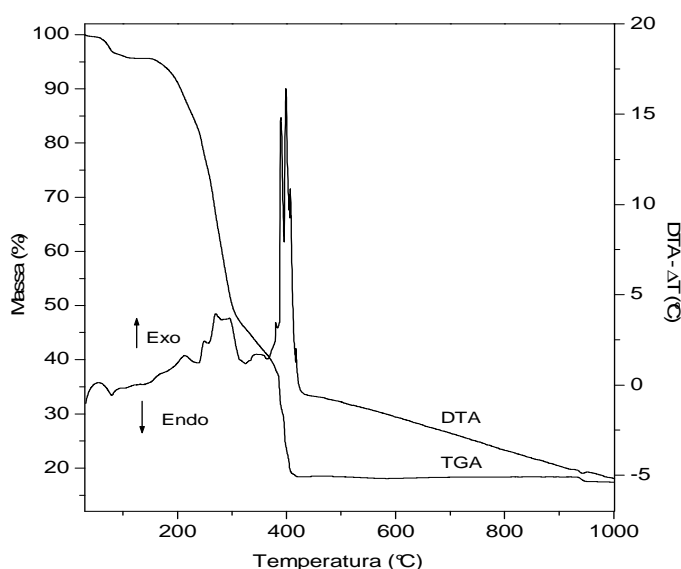


FIGURA 21 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE COBALTO

Apesar da temperatura ser baixa para a eliminação da água estrutural, na região de 77 °C existe um processo endotérmico decorrente da fusão do laurato de cobalto, que pode facilitar a retirada dessa água pela desestruturação do retículo cristalino. A fusão do composto na temperatura supracitada foi confirmada visualmente por análises de bancada em laboratório.

Pode ser verificada ainda com a análise da curva de TGA, uma perda de massa entre 150 e 417 °C que é acompanhada de dois picos exotérmicos, um em 387 °C e outro em 397 °C na curva de DTA, que caracterizam processos de oxidação do material orgânico constituinte da estrutura do carboxilato. A partir de 430 °C observa-se a formação de óxido cobalto (III) e a formação de um patamar na curva de TGA que se mantém praticamente constante até aproximadamente 935 °C e, que é seguido por uma leve perda de massa com um processo endotérmico correspondente a mesma temperatura. Isso indica uma modificação estrutural do óxido de valência mista formado inicialmente,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e posteriormente  $\text{CoO}$  (Shan Do, 2009).

Os resultados da análise térmica permitiram confirmar a composição do laurato de cobalto como sendo:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2\text{Co}\cdot\text{H}_2\text{O}$  possuindo uma molécula de água estrutural como foi verificado com a análise por FTIR.

O estado de valência do laurato de cobalto foi verificado com a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) realizada no sólido à temperatura ambiente como pode ser observado na Figura 22.

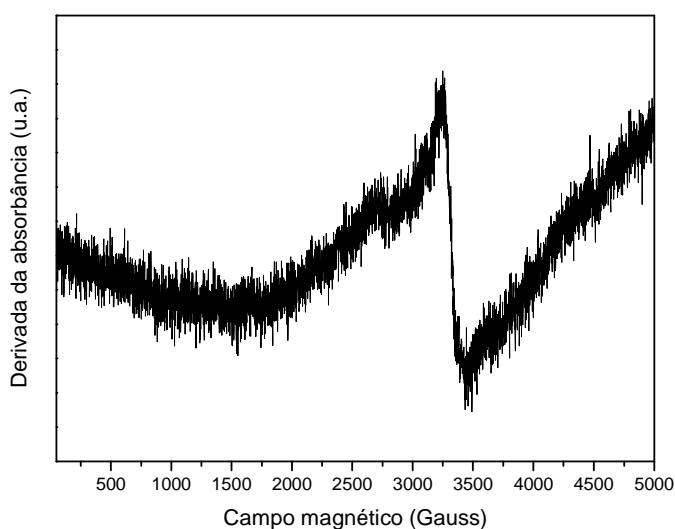


FIGURA 22 – ESPECTRO DE EPR DO LAURATO DE COBALTO, OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE

O espectro de EPR para o composto apresentou uma linha não muito bem definida com valor de  $g = 2,12$ , que está coerente com centros de  $\text{Co}^{2+}$  paramagnéticos de configuração eletrônica de valência  $d^7$  spin alto (Antolini e Zhecheva, 1998). Essa análise confirma a obtenção do cobalto em estado de oxidação 2+, o que está de acordo com a estequiometria verificada com a análise térmica em que para cada cátion metálico existem dois ânions carboxilatos estabilizando a carga.

A morfologia dos cristais do laurato de cobalto muito provavelmente se apresenta na forma de prismas retangulares, mas, com dimensões menores em sua largura. A micrografia obtida por TEM para esse composto é possível de ser analisada na Figura 23.

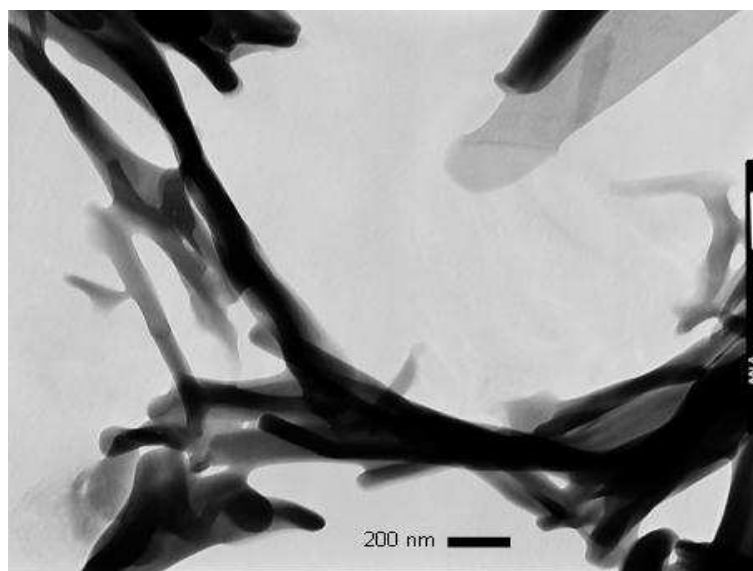


FIGURA 23 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE COBALTO

Assim como para o laurato de ferro, a captação das imagens também foi dificultada pela fusão do sólido ao contato com o feixe de elétrons. A Figura 23 é uma imagem obtida do sólido já com o processo de fusão iniciado, no entanto, é possível visualizar a morfologia da maioria dos cristais pouco antes do início desse processo. Devido à semelhança entre as morfologias dos compostos anteriores, a isoestruturalidade pode ser sugerida.

#### 4.1.4 Laurato de Níquel

Ao analisar o difratograma de raios X do laurato de níquel (Figura 24), observa-se que o composto apresenta estrutura lamelar apresentando os picos

referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas ( $h00$ ), que podem ser observados na região entre 3 e 20° de  $2^*\theta$  (Graus) numerados de 1 até 5.

Verifica-se também uma alta orientação dos cristais na direção de crescimento das lamelas, por consequência da intensidade dos picos referentes aos planos lamelares em comparação aos demais picos presentes no difratograma do composto, além do elevado grau de ordem estrutural.

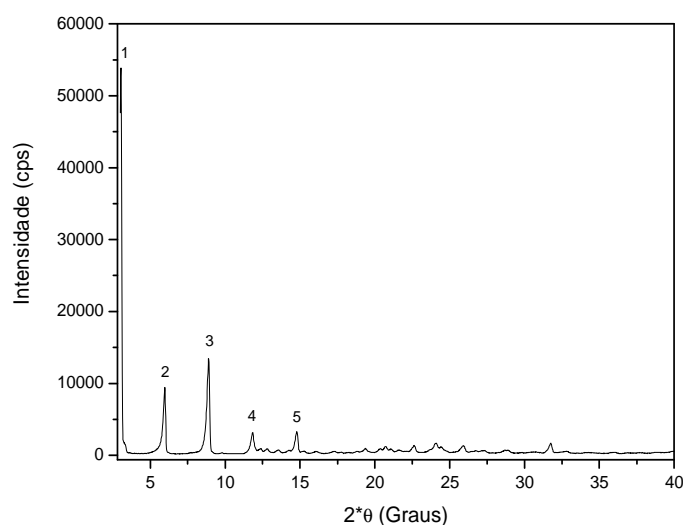


FIGURA 24 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE NÍQUEL EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO

O espaçamento basal calculado para o laurato de níquel foi de 29,97 Å. Esse valor está coerente com a presença de uma camada orgânica dupla que constitui a estrutura lamelar do composto (ver Figura 8 b).

A formação dessa estrutura lamelar pode ser verificada a partir da análise do espectro de infravermelho (Figura 25) do composto, onde é observada a predominância dos modos vibracionais característicos da parte orgânica da estrutura.

No espectro de infravermelho são observadas bandas em 3423 e 1691  $\text{cm}^{-1}$ , as quais correspondem às absorções relativas ao estiramento e a deformação angular, respectivamente, da ligação O-H. O aparecimento dessas bandas indica a presença de água na composição do laurato de níquel e devido ao leve afinamento da banda em 3423  $\text{cm}^{-1}$ , que denota uma certa simetria e, portanto energias vibracionais muito próximas para o estiramento da ligação O-H, é provável que esta água está ligada estruturalmente, não sendo apenas umidade. A vibração

correspondente ao estiramento da ligação metal oxigênio, com a qual é possível confirmar a coordenação do carboxilato ao metal, pode ser verificada em  $430\text{ cm}^{-1}$  (Dharmaraj *et al*, 2006).

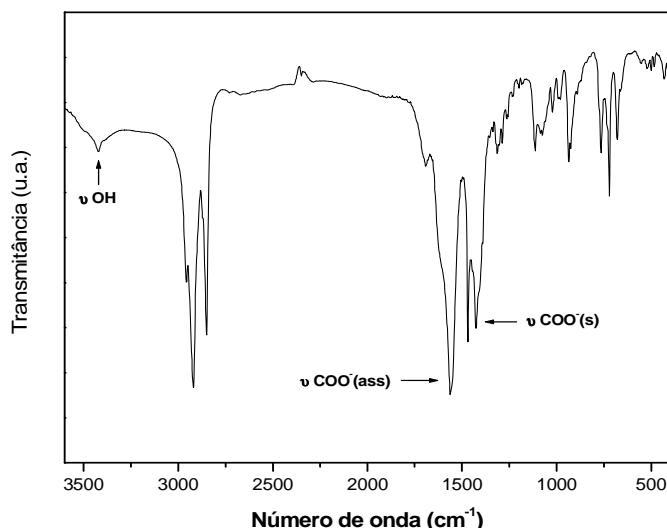


FIGURA 25 – ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE NÍQUEL EM PASTILHA DE KBr

As vibrações para os estiramentos assimétrico em  $2956\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $2848\text{ cm}^{-1}$  são verificadas para o grupo  $\text{CH}_3$ , em  $2918\text{ cm}^{-1}$  aparece a vibração relativa ao estiramento assimétrico do grupamento  $\text{CH}_2$  e em  $721\text{ cm}^{-1}$  a banda característica de sua deformação angular. Os valores de estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{COO}^-$  em  $1562$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$ , com diferença em número de onda ( $\Delta\nu$ ) de  $137\text{ cm}^{-1}$ , indicam que o grupo  $\text{COO}^-$  está coordenado em forma de ponte bidentada entre dois centros metálicos.

As curvas de análise térmica mostraram processos característicos de perda de massa para compostos contendo material orgânico em sua estrutura. O perfil de decomposição térmico pode ser observado na Figura 26. Observa-se na curva de análise termogravimétrica inicialmente um processo de perda de massa até  $100\text{ °C}$  atribuída à perda de água presente na composição do laurato de níquel. A presença de umidade ou água estrutural está coerente com o observado pela análise de infravermelho que mostrou bandas de absorção referentes a ligação O-H de moléculas de água.

Na curva de DTA é observado um processo endotérmico em  $80\text{ °C}$  referente à fusão do laurato de níquel, que foi confirmado visualmente pelas análises em bancada. Entre  $150$  e  $400\text{ °C}$  ocorre uma perda de massa bem acentuada que é

acompanhada de um pico exotérmico em 365 °C na curva de DTA, que caracteriza um processo de oxidação do material orgânico constituinte da estrutura do carboxilato de níquel. A partir de 450 °C observa-se a formação de óxidos de níquel (Brockner *et al*, 2007) sendo observada uma nova perda de massa entre 700 e 830 °C devido a formação de NiO não acompanhada de processos endotérmicos ou exotérmicos visíveis na curva de DTA.

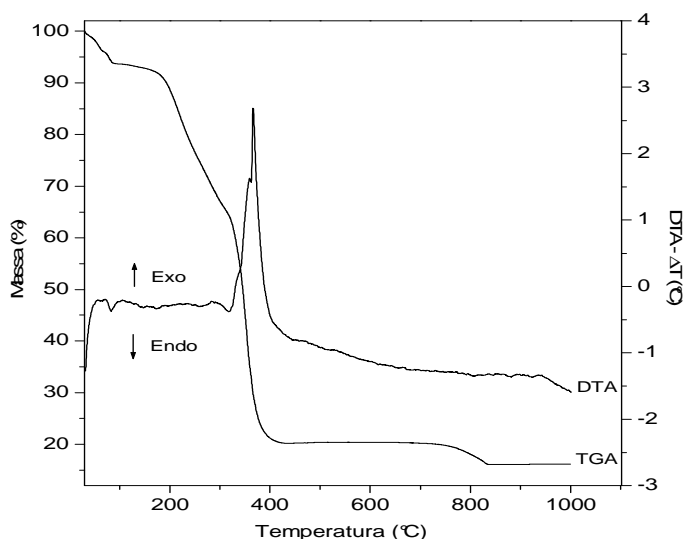


FIGURA 26 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE NÍQUEL

Com os resultados da análise térmica foi confirmada a composição do laurato de níquel como sendo:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , contendo água estrutural em sua fórmula estequiométrica, como verificado com a análise por FTIR.

O estado de oxidação do metal na estrutura do laurato de níquel foi confirmado por EPR, cujo espectro apresentou uma linha contínua, pois, o metal apresenta estado de oxidação +2 e configuração eletrônica  $d^8$  spin baixo, mostrando-se silencioso para a análise de ressonância paramagnética eletrônica (não mostrado). Esta análise reforça a relação metal ligante encontrada com a análise térmica de um cátion para dois ânions.

A morfologia dos cristais para o laurato de níquel pode ser visualizada na Figura 27.

Os cristais do laurato de níquel se apresentaram basicamente com a morfologia similar a prismas retangulares com tamanhos diferenciados. A exemplo dos demais compostos, não foi possível a obtenção de espectros de SAED, devido à sensibilidade do material ao feixe de elétrons.

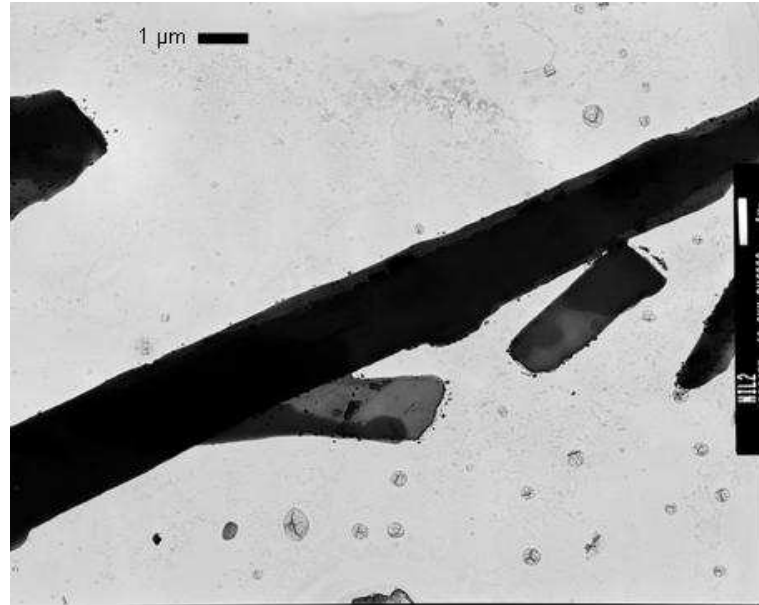


FIGURA 27 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE NÍQUEL

#### 4.1.5 Laurato de Cobre

O difratograma de raios X do laurato de cobre (Figura 28) mostra que o composto apresenta estrutura lamelar devido à presença dos picos referentes aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas ( $h00$ ) na região entre 3 e 20° de  $2\theta$  (Graus) numerados de 1 até 6.

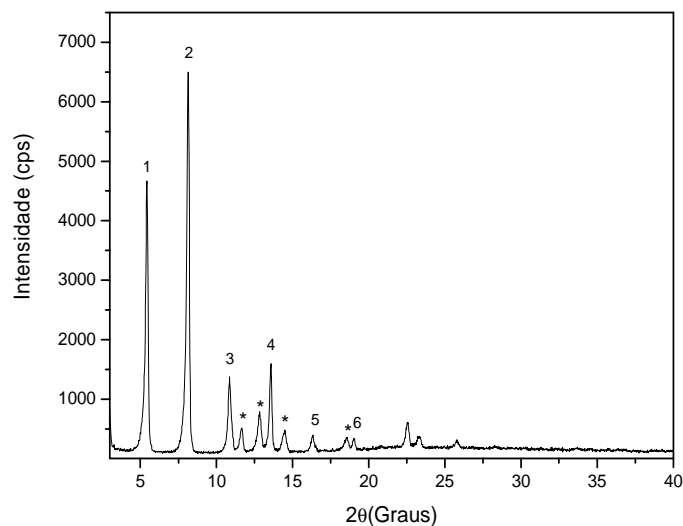


FIGURA 28 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE COBRE EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO (\*FASE DESCONHECIDA)

A intensidade desses picos, quando comparada a dos existentes a partir de  $20^\circ$  em  $2\theta$ , significa que os cristais estão preferencialmente orientados na direção de ordenamento das lamelas.

O espaçamento basal calculado para o laurato de cobre foi de  $32,63 \text{ \AA}$ , o qual é coerente com a presença de uma camada orgânica dupla do grupo carboxilato que constitui a estrutura lamelar do composto (ver Figura 8 b). Observa-se também no difratograma, a presença de uma fase até o momento não identificada, que pode ser verificada com as reflexões entre os picos relativos aos planos basais, identificados por asteriscos.

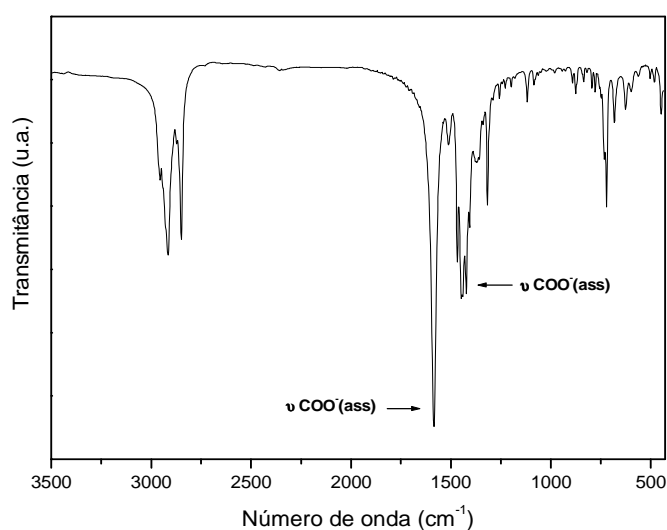


FIGURA 29 – ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE COBRE EM PASTILHA DE KBr

Não é verificada a presença de bandas atribuídas aos modos vibracionais de moléculas de água no espectro de FTIR (Figura 29), indicando que não existe água estrutural no laurato de cobre ou mesmo umidade. O espectro apresenta ainda os modos vibracionais de estiramento assimétrico em  $2954 \text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $2848 \text{ cm}^{-1}$  que são verificados para o grupo  $\text{CH}_3$  e em  $2916 \text{ cm}^{-1}$  aparece a vibração relativa ao estiramento assimétrico do grupamento  $\text{CH}_2$ , ainda para este, é atribuída a banda em  $721 \text{ cm}^{-1}$  característica de sua deformação angular. Os valores de estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{COO}^-$  em  $1585$  e  $1421 \text{ cm}^{-1}$  fornecem a informação do modo de coordenação do carboxilato ao centro metálico e a diferença em número de onda entre eles ( $\Delta\nu$ ), no valor de  $164 \text{ cm}^{-1}$ , indica que o grupo  $\text{COO}^-$  está coordenado em forma de ponte bidentada entre os centros metálicos. Observa-se ainda no espectro, o estiramento da ligação  $\text{Cu-O}$  em  $449 \text{ cm}^{-1}$  (Zhang, 2006).

As curvas de análise térmica podem ser visualizadas na Figura 30 e apresentaram processos característicos de compostos que possuem ligantes orgânicos em sua estrutura.

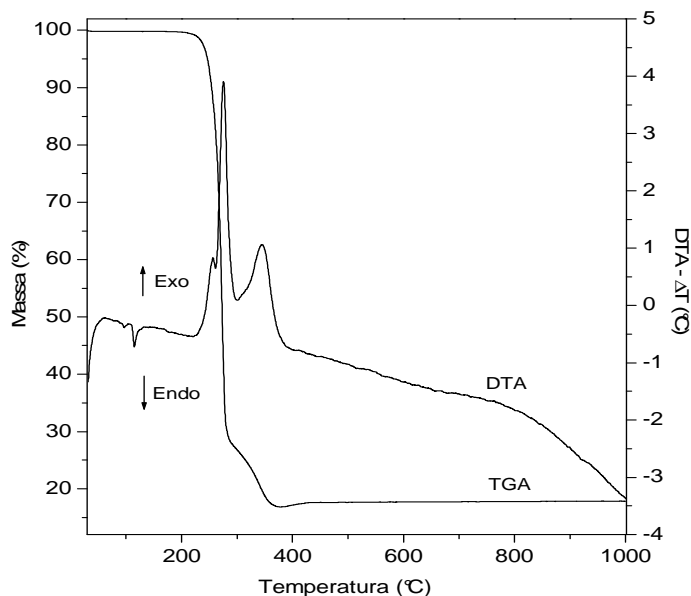


FIGURA 30 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE COBRE

Em 115 °C existe um processo endotérmico na curva de DTA decorrente da fusão do sólido, que também foi acompanhado visualmente por análises realizadas com um equipamento de medição de ponto de fusão de sólidos orgânicos, para confirmar a atribuição do fenômeno. A curva de TGA mostra um primeiro processo de perda de massa aproximadamente em 200 °C, o que atesta que o composto não possui umidade nem água estrutural, como observado com a análise por infravermelho. A perda de massa vai até aproximadamente 375 °C acompanhada por dois processos exotérmicos na curva de DTA, que são referentes à oxidação da matéria orgânica constituinte da composição do laurato de cobre e a partir de 400 °C inicia-se a formação de óxido de cobre (II). A partir dos resultados obtidos com a análise térmica foi confirmada a composição do laurato de cobre como sendo  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2\text{Cu}$ .

Para confirmar o estado de oxidação do cobre na estrutura do laurato foi feita uma análise de EPR (Figura 31), onde se observa uma linha larga com  $g = 2,14$  que está coerente com um centro metálico em estado de oxidação 2+ com configuração eletrônica  $d^9$ .

Em geral, para compostos de  $\text{Cu}^{2+}$  o espectro de EPR apresenta seis linhas bem definidas com  $g$  próximo a 2,20 (Shiyamala, 2003), mas, como o sólido em questão possui centros metálicos muito próximos, cada transição que dá origem aos sinais no espectro sofre influência umas das outras e por conseqüência ocorre uma coalescência dessas linhas, como o ocorrido para o laurato de manganês.

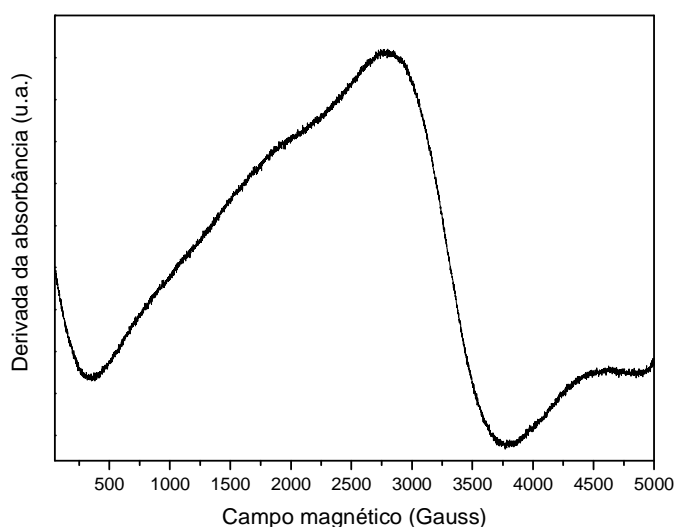


FIGURA 31 – ESPECTRO DE EPR DO LAURATO DE COBRE, OBTIDO À TEMPERATURA AMBIENTE

A confirmação do estado de oxidação do cobre como sendo 2+, confirma a relação entre o cátion e ânion de 1:2, respectivamente, na composição do laurato de cobre estimada com a análise térmica.

A imagem obtida com análise por TEM pode ser visualizada na Figura 32.

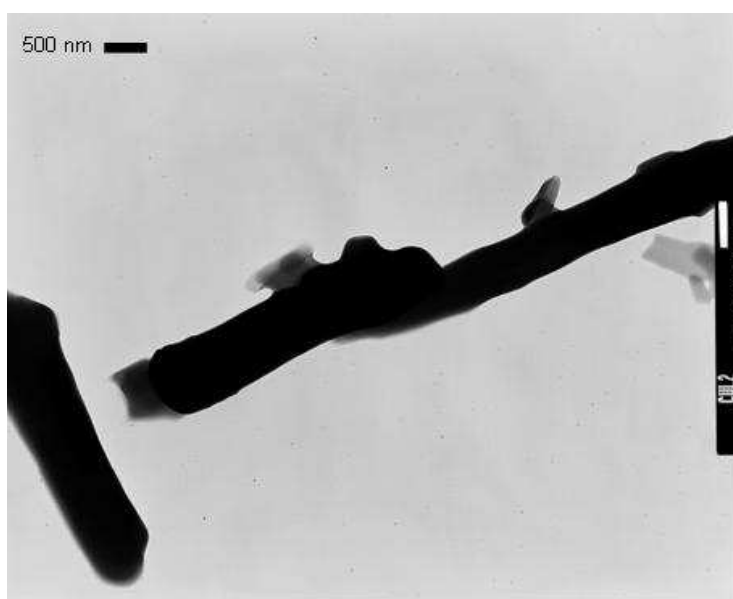


FIGURA 32 – MICROGRAFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE COBRE

A morfologia do laurato de cobre se apresenta com aspecto mais aproximado de prisma retangular. A captação da imagem do sólido também foi dificultada pelo processo de fusão ocasionado pelo contato do feixe de elétrons com a amostra, mas, a Figura 32 é bem representativa da forma geral dos cristais que formam o composto.

#### 4.1.6 Laurato de Estanho

O difratograma de raios X do laurato de estanho (Figura 33) mostra que o composto apresenta baixa cristalinidade devido à irregularidade dos picos entre 3 e 10° de  $2^*\theta$  (Graus), além de não ser observada a definição de um perfil de difração característico de uma estrutura lamelar para o composto. O perfil estrutural é muito similar ao encontrado em compostos com ligantes de cadeia alifática ramificada, os quais possuem estruturação em coluna hexagonal (Corkery, 2004). Esses compostos possuem a partir de 20° em  $2^*\theta$ , um halo amorfo decorrente da menor organização da parte orgânica ramificada (ver Figura 5), porém, para o laurato de estanho são observados três picos bem proeminentes na amostra que podem significar uma maior organização da parte orgânica. O que é bem possível devido ao laurato não possuir ramificações em sua estrutura.

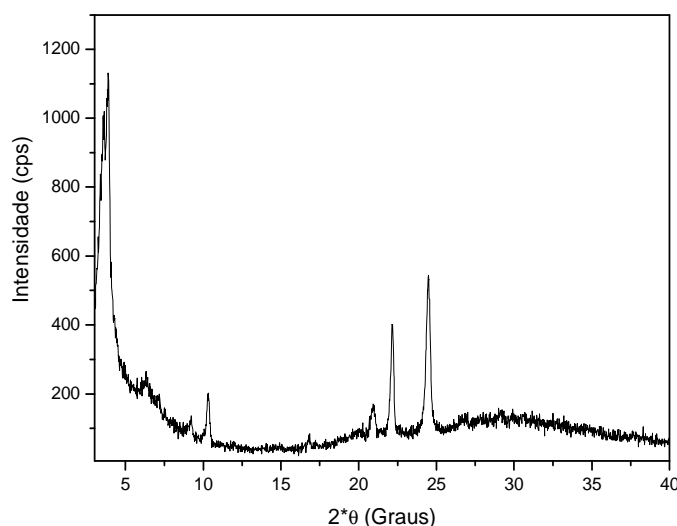


FIGURA 33 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE ESTANHO EM PORTA AMOSTRAS DE VIDRO

O espectro de infravermelho do laurato de estanho (Figura 34) apresenta as bandas características de carboxilatos de metais, como já discutido nesse trabalho.

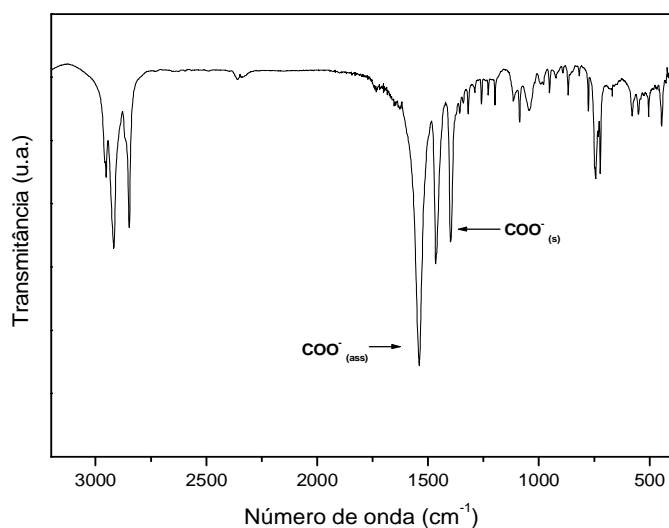


FIGURA 34 – ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE ESTANHO EM PASTILHA DE KBr

O composto apresentou uma banda em  $580\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação metal oxigênio (Lam *et al*, 2009).

As bandas características da parte orgânica podem ser verificadas para os grupamentos  $\text{CH}_3$ , estiramentos assimétrico e simétrico em  $2952$  e  $2847\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$  em  $2917\text{ cm}^{-1}$  e deformação angular do mesmo em  $722\text{ cm}^{-1}$ . Os estiramentos assimétrico e simétrico do grupamento carboxilato possuem as energias respectivas de  $1539$  e  $1398\text{ cm}^{-1}$  e sua diferença em número de ondas ( $\Delta\nu$ ), que fornece o modo como o carboxilato está coordenado ao metal tem o valor  $141\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere que o grupo está ligado em forma de ponte bidentada entre dois centros metálicos de estanho (Figura 34).

O valor para  $\Delta\nu$  deveria indicar uma estruturação lamelar pela forma de coordenação, o que não é verificado com a análise por XRD, no entanto pode-se concluir que mesmo na fase em que se encontra o laurato de estanho, ele apresenta uma coordenação em forma de ponte bimetálica como discutido anteriormente.

As curvas de análise térmica (Figura 35) do composto apresentam assim como para os demais lauratos discutidos anteriormente, um perfil de decomposição característico desses compostos, onde pode-se observar a ausência de água estrutural ou umidade. Observa-se um processo endotérmico em  $54\text{ }^\circ\text{C}$  correspondente a fusão do sólido. Para este sólido não foi possível estabelecer um teste confiável para visualizar sua fusão em bancada, pois, o maior tamanho de partículas do mesmo impediu uma análise precisa. Entre  $150$  e  $450\text{ }^\circ\text{C}$  tem-se um processo de perda de massa acompanhado de três picos exotérmicos, em  $300$ ,  $335$

e 380 °C, que são referentes a oxidação da parte orgânica do composto. A partir de 450 °C ocorre a formação de óxidos de estanho (II).

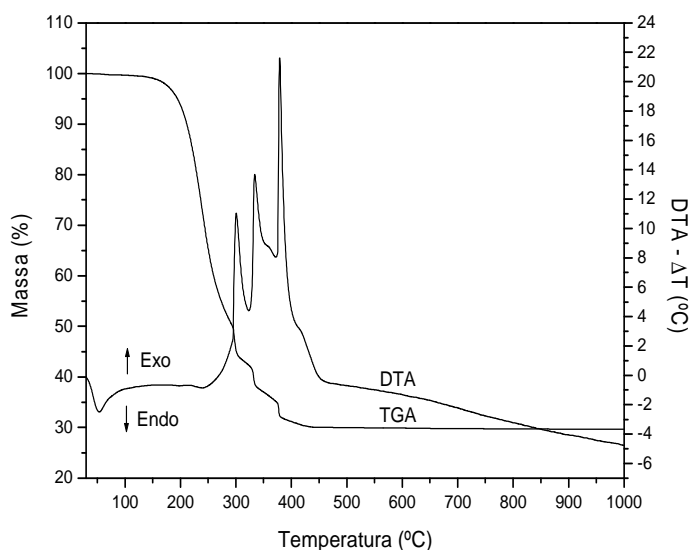


FIGURA 35 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA TGA/DTA DO LAURATO DE ESTANHO

A composição estimada para o laurato de estanho foi de:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2\text{Sn}$ , portanto se trata de um composto anidro.

O espectro de EPR (não mostrado) obtido para o laurato de estanho foi coerente com o esperado para o composto onde o metal está em um de seus estados de oxidação mais estáveis, 2+ ou 4+, os quais são referentes a configurações eletrônicas  $d^{10}$  para o estado 4+ ou  $d^{10} s^2$  para o estado 2+.

Em ambos os casos, o perfil do espectro é uma linha continua sem a presença de sinais, o que denota comportamento diamagnético. Como na síntese deste composto partiu-se de um sal de estanho 2+ e foi utilizado ainda um ácido com característica redutora é pouco provável a existência de  $\text{Sn}^{4+}$  na composição do laurato de estanho.

Para o laurato de estanho não foi possível realizar a análise de microscopia eletrônica de transmissão, devido a impossibilidade de imobilizar o sólido no porta-amostra de cobre.

#### 4.1.7 Laurato de Lantânio

O difratograma de raios X do laurato de lantânio (Figura 36) mostra uma organização lamelar para o composto. Isto é observado quando verificam-se os picos referentes aos planos de reflexão basal ( $h00$ ), que podem ser vistos entre 3 e 20° de  $2^\circ\theta$  (Graus) numerados de 1 até 6.

O espaçamento basal calculado para o laurato de lantânio foi de 34,53 Å, o que está em concordância com a presença de uma camada orgânica dupla do ligante carboxilato entre os centros de cada lamela (ver Figura 8 b).

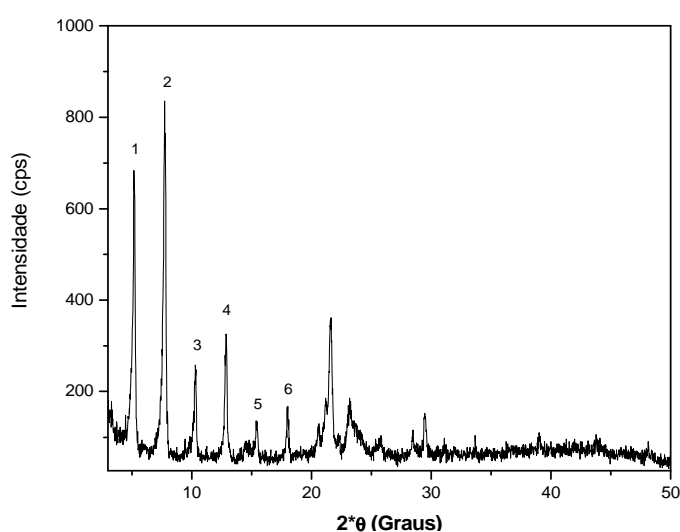


FIGURA 36 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO LAURATO DE LANTÂNIO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO

O espectro de FTIR (Figura 37) mostrou que o composto apresenta modos vibracionais típicos para a classe de compostos a qual pertence, predominando nesse caso as vibrações dos grupos constituintes da parte orgânica da estrutura.

Em  $3375\text{ cm}^{-1}$  aparece a vibração do estiramento simétrico da ligação O-H e em  $1630\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular para este grupo. A presença dessas vibrações indica que o composto possui água em sua estrutura. A verificação da coordenação do ligante ao metal pode ser acompanhada com a vibração em  $540\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a ligação lantânio oxigênio (Kostova, 2006). Observam-se ainda as vibrações dos estiramentos assimétrico e simétrico respectivamente do grupo  $\text{CH}_3$  em  $2956$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , para o grupo  $\text{CH}_2$  em  $2918\text{ cm}^{-1}$  tem-se a vibração do estiramento simétrico e ainda para este grupo em  $721\text{ cm}^{-1}$  é verificada a deformação angular desta ligação.

Os estiramentos assimétrico e simétrico do carboxilato podem ser observados em  $1525$  e  $1384\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A diferença em número de onda

( $\Delta\nu$ ), entre esses modos vibracionais no valor de  $141\text{ cm}^{-1}$ , indica uma coordenação em forma de ponte bidentada entre os centros metálicos. Com esse resultado pode-se verificar o modo como a lamela no laurato de lantânio é formada.

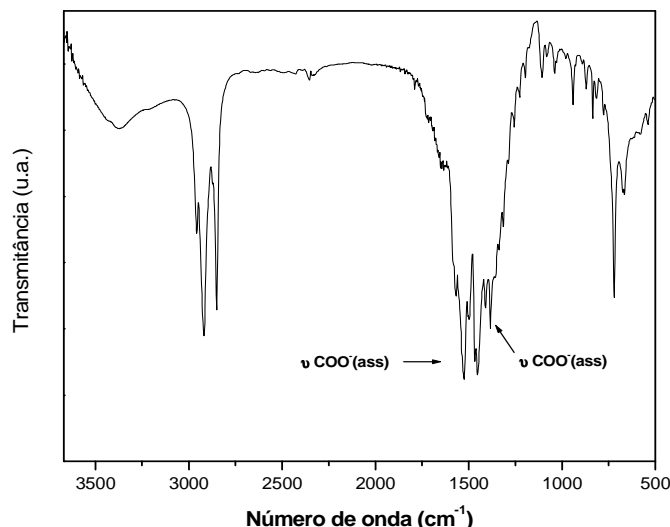


FIGURA 37 – ESPECTRO DE FTIR DO LAURATO DE LANTÂNIO EM PASTILHA DE KBr

Na Figura 38 podem ser observadas as curvas de análise térmica do laurato de lantânio.

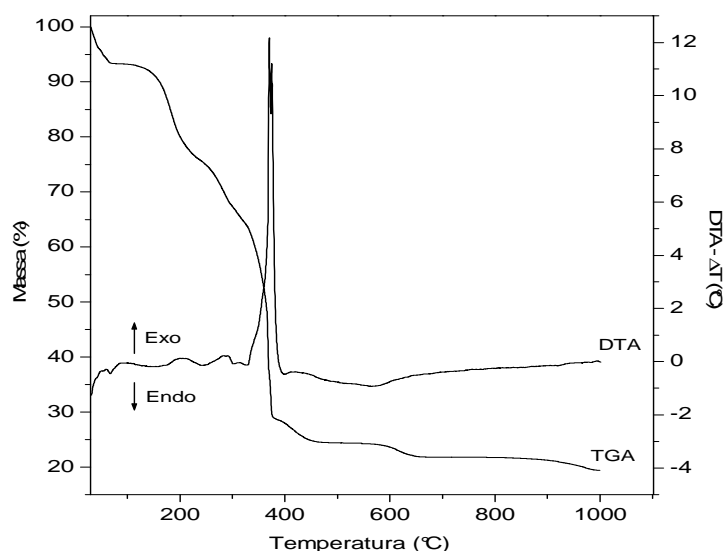


FIGURA 38 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO LAURATO DE LANTÂNIO

Na curva de TGA observa-se primeiramente uma perda de massa do composto até  $70\text{ °C}$  atribuída à perda de água presente no composto, em que a presença desta foi também verificada com a análise por infravermelho. Nesta temperatura também existe um processo endotérmico decorrente da fusão do sólido.

O fenômeno de fusão do laurato de lantânio também foi confirmado visualmente, utilizando um aparelho de medição de ponto de fusão para sólidos orgânicos. Aproximadamente em 130 °C inicia-se uma etapa de perda de massa que segue até cerca de 460 °C, que é acompanhada de um processo exotérmico em 368 °C.

A perda de massa nessa faixa de temperatura juntamente com o processo exotérmico são referentes à oxidação da matéria orgânica constituinte da estrutura do laurato de lantânio. A partir de 465 °C é possível observar a formação de óxido de lantânio (III). Com os resultados da análise térmica foi possível confirmar a composição do laurato de lantânio como sendo  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_3\text{La}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , onde a presença de água estrutural foi também verificada com a análise de FTIR.

A análise de EPR (não mostrada) foi utilizada para confirmar o estado de oxidação do metal. Como esperado para o composto não foi verificada a presença de sinais referentes a um estado de oxidação paramagnético para o composto, pois, o mesmo apresenta configuração eletrônica com camadas cheias em seu estado de oxidação +3. A configuração eletrônica do cátion  $\text{La}^{3+}$  é  $4d^{10} 5s^2 5p^6$  e seu comportamento é diamagnético. A confirmação do estado de oxidação do metal reforça a relação entre cátion e ânion verificada para a composição do laurato de lantânio com a análise térmica, de um cátion para três ânions.

A morfologia dos cristais do laurato de lantânio obtida pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão pode ser verificada na Figura 39.

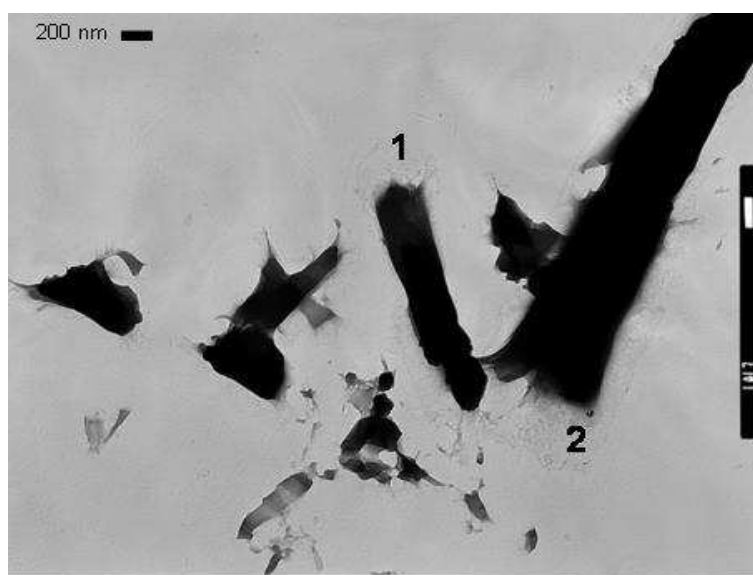


FIGURA 39 – MICROGRÁFIA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA O LAURATO DE LANTÂNIO

Assim como para os compostos descritos anteriormente, a análise da morfologia do laurato de lantânio no microscópio de transmissão também foi dificultada pela fusão do sólido analisado. A Figura 39 foi obtida momentos antes da amostra fundir por completo, no entanto, os cristais numerados de 1 a 2, são representativos da forma geral encontrada para os mesmos antes de ocorrer o processo de fusão. O aspecto morfológico é mais característico com prismas retangulares, assim como os demais lauratos analisados por esta técnica o que evidencia a isoestruturalidade.

#### 4.2 Análise comparativa entre os lauratos de metais, XRD, FTIR, ponto de fusão e morfologias dos cristais

Uma análise comparativa entre os difratogramas obtidos para cada laurato foi realizada com o intuito de verificar diferenças na organização lamelar para cada composto sintetizado (Figura 40).

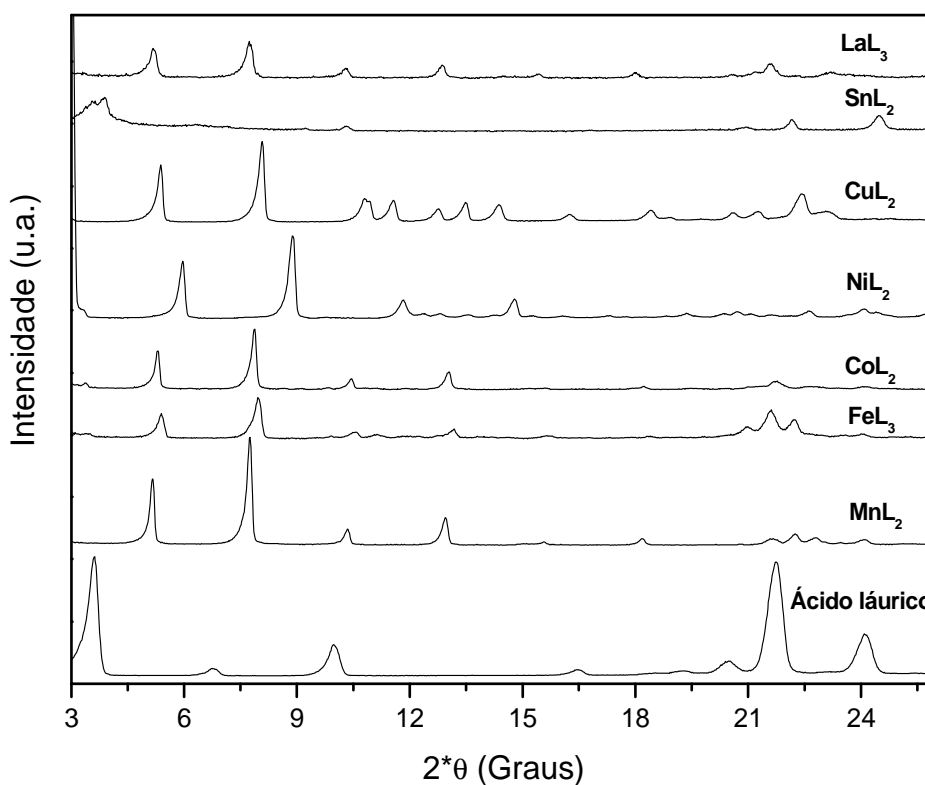


FIGURA 40 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS DIFRATOGRAMAS PARA OS LAURATOS METÁLICOS.

Desse ponto em diante serão introduzidas as abreviações  $MnL_2$  (laurato de manganês),  $FeL_3$  (laurato de ferro),  $CoL_2$  (laurato de cobalto),  $NiL_2$  (laurato de níquel),  $CuL_2$  (laurato de cobre),  $SnL_2$  (laurato de estanho) e  $LaL_3$  (laurato de lantânio).

A partir dos difratogramas comparados entre os compostos e o ácido láurico foi verificado que os sólidos sintetizados não possuem ácido láurico como contaminante. Também não foi verificada a presença dos sais de partida ou mesmo de óxidos ou hidróxidos dos metais utilizados na precipitação dos lauratos.

Os compostos analisados, com exceção ao laurato de estanho, apresentaram semelhanças em sua organização estrutural lamelar. Portanto esses compostos são provavelmente isoestruturais, com diferenças na distância basal calculada para cada composto.

A Tabela 1 demonstra os valores da distância basal em função dos valores decrescentes de raio iônico para cada cátion representativo dos lauratos metálicos analisados.

TABELA 1 – ANÁLISE DA DISTÂNCIA BASAL EM FUNÇÃO DO RAIÃO IÔNICO

Composto	Estado de oxidação	Distância basal (Å)	Raio iônico (Å)
$LaL_3$	+3	34,53	1,22
$MnL_2$	+2	34,16	0,91
$FeL_3$	+3	33,82	0,83
$CoL_2$	+2	33,90	0,82
$CuL_2$	+2	32,63	0,72
$NiL_2$	+2	29,91	0,69
$SnL_2$	+2	-	-

FONTE: TABELA PERIÓDICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA

Observa-se que o aumento do raio iônico influi diretamente na distância basal decorrente para cada composto. No laurato de lantânio, composto que possui a maior distância basal, o cátion metálico é o que tem o maior raio iônico e assim pode-se analisar até o laurato de níquel que possui os menores valores de distância basal e de raio iônico. Uma pequena alteração é verificada para os cátions  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$ , onde a maior distância basal calculada foi para o composto com menor raio, mas, a diferença é muito pequena e pode ser desconsiderada, pois, os raios iônicos dos mesmos são muito próximos.

Como já discutido anteriormente neste trabalho, os valores das distâncias basais são coerentes com a existência de duas camadas orgânicas na estrutura da lamela, como o comprimento da cadeia orgânica do ácido láurico é cerca de 14,02 Å

(Calculado a partir do programa hyperchem Professional). Esse valor pode ser tomado como base para a medida de comprimento de seu ânion conjugado constituindo a lamela que seria cerca de duas vezes esse valor para formar a camada dupla ( $\cong 28,04 \text{ \AA}$ ).

A diferença para os valores das distâncias basais calculadas é referente aos fatores de raio iônico, distância de ligação entre o cátion metálico e oxigênio, além do ângulo formado entre as cadeias carbônicas de uma lamela e outra (Barman e Vasudevan, 2006) e contribuição da molécula de água, no caso de hidratos.

A comparação entre as ligações existentes na parte orgânica entre cada laurato pode ser verificada na Figura 41, onde se podem analisar os grupamentos que sentem a influência da proximidade do cátion metálico e os que têm esse efeito diminuído perante o aumento de sua distância em relação ao metal.

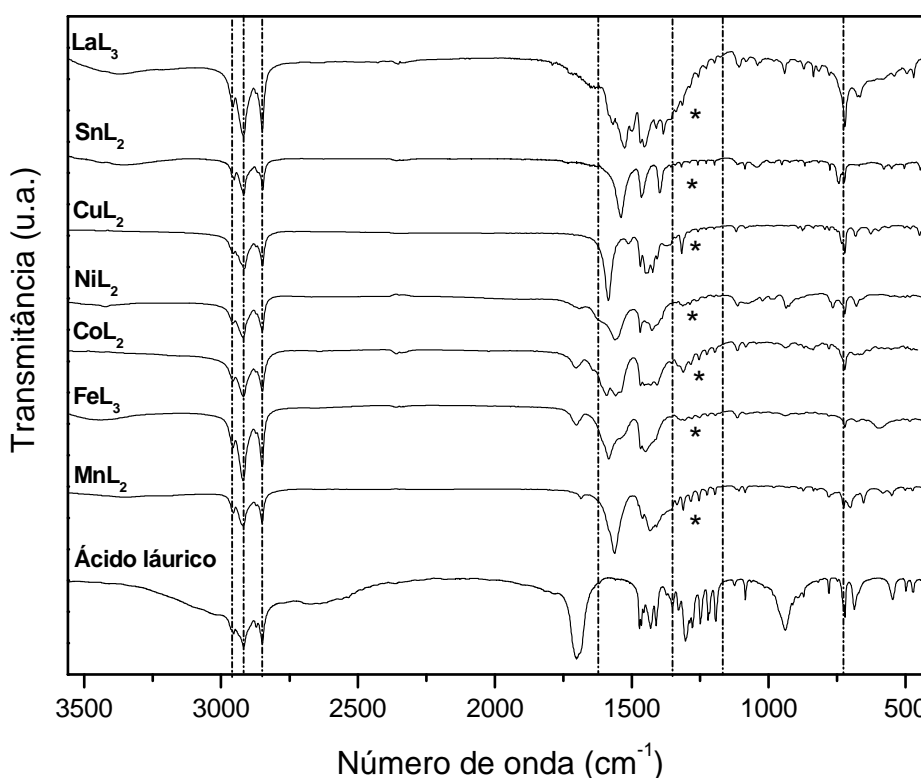


FIGURA 41 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS ESPECTROS DE FTIR PARA OS LAURATOS METÁLICOS. (\*) Bandas relativas aos grupos  $\text{CH}_2$  em conformação *all-trans* entre as cadeias carbônicas

Os espectros de FTIR quando comparados mostram que os compostos apresentam semelhança entre os modos vibracionais pertinentes a cada laurato sintetizado. Nessa comparação é observado que não existe contaminação com

ácido láurico na estrutura, o que também foi visualizado com a análise de difração de raios X. Analisando a Tabela 2 é possível interpretar mais claramente os valores referentes aos modos vibracionais obtidos para cada laurato de metal.

TABELA 2 – VALORES DE NÚMERO DE ONDA DOS MODOS VIBRACIONAIS EM  $\text{cm}^{-1}$

Composto	M-O	OH	* $\delta$ OH	C=O	CH <sub>3</sub> (ass)	CH <sub>3</sub> (s)	CH <sub>2</sub> (ass)	* $\delta$ CH <sub>2</sub>	COO <sup>-</sup> (ass)	COO <sup>-</sup> (s)	$\Delta\nu$
Ác.Láurico	-	#	#	1701	2954	2849	2917	721	1471	1410	-
MnL <sub>2</sub>	499	3344	1685	-	2954	2850	2918	725	1562	1409	153
FeL <sub>3</sub>	433	3442	-	1703	2956	2850	2920	721	1583	1448	135
CoL <sub>2</sub>	632	3413	1630	-	2956	2850	2919	721	1547	1409	138
NiL <sub>2</sub>	430	3423	1691	-	2956	2848	2918	721	1562	1425	137
CuL <sub>2</sub>	449	-	-	-	2954	2848	2916	721	1585	1421	164
SnL <sub>2</sub>	580	3353	-	-	2952	2847	2917	722	1539	1398	141
LaL <sub>3</sub>	540	3375	1630	-	2956	2850	2918	721	1525	1384	141

DEFORMAÇÃO ANGULAR, OS DEMAIS VALORES SÃO PARA ESTIRAMENTOS ASS= ASSIMÉTRICO S= SIMÉTRICO. # NÃO VISUALIZADO COM PRECISÃO

Pode-se observar que praticamente não houve variação significativa para os modos de vibração dos grupos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>, tanto no ácido de partida quanto nos compostos sintetizados, concluindo com os resultados obtidos que as vibrações que possuem maior variação de um composto ao outro são as que sofrem maior influência devido à proximidade do cátion metálico. As vibrações dos grupamentos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> nesses carboxilatos de metais podem ser consideradas como um “fingerprint” (impressão digital) desses compostos, por não variarem substancialmente de composto para composto e ainda para os grupamentos CH<sub>2</sub>, pode-se ressaltar o conjunto de bandas entre 1350 e 1170  $\text{cm}^{-1}$  que são relativas a uma conformação total em *all-trans* desse grupo (Deacon e Phillips, 1980).

Dessa forma, as vibrações do grupo COO<sup>-</sup> por estarem próximas ao metal têm as maiores variações e seus valores estão intimamente ligados a natureza do cátion metálico. A polarização e a afinidade da ligação metal – oxigênio no composto, o ângulo formado no grupo carboxilato e o raio iônico do cátion são alguns fatores a serem analisados.

Segundo Alcock e Tracy (1976) com o aumento do tamanho do cátion e a diminuição da polarização da ligação, a formação de uma ponte bidentada torna-se mais favorável. Isso pode ser uma evidência da razão dos lauratos de manganês, cobre e lantânio possuírem sua reestruturação na forma lamelar mais facilitada após

as reações de esterificação do que os demais compostos, como será discutido na sequência desse trabalho.

O ponto de fusão para os lauratos metálicos são baixos e próximos, com exceção dos extremos  $\text{SnL}_2$  com P.F. à 54 °C e o  $\text{CuL}_2$  à 115 °C, os demais possuem valores muito próximos entre si (Tabela 3). Esse fenômeno é explicado pelo fato dos compostos serem provavelmente isoestruturais e da dependência estrutural em função da organização das cadeias carbônicas, pois, segundo Barman e Vasudevam (2006) quando cerca de 30 % das cadeias se desorganizam espacialmente devido ao aquecimento, o processo de fusão tem início.

TABELA 3 – PONTOS DE FUSÃO DOS LAURATOS SINTETIZADOS

Composto	Ponto de Fusão (°C)
Laurato de Manganês	80
Laurato de Ferro	84
Laurato de Cobalto	77
Laurato de Níquel	80
Laurato de Cobre	115
Laurato de Estanho	54
Laurato de Lantânio	70

A análise da morfologia dos lauratos sintetizados, a exceção do laurato de estanho, apresentou aspecto muito semelhante para os compostos de manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e lantânio. Apesar da dificuldade de captura das imagens, todos parecem ser formados basicamente por cristais de morfologia similar a prismas retangulares. Isso é mais uma evidência da isoestruturalidade observada com as técnicas de difração de raios X e infravermelho. A partir da comparação entre os compostos e as técnicas de caracterização utilizadas, foi possível observar que os compostos possuem propriedades físicas muito semelhantes que são determinadas pelo seu arranjo estrutural e coordenação do metal ao ligante carboxilato.

#### 4.3 Atividade catalítica dos lauratos de metais em reações de esterificação M(etílica) do ácido láurico.

##### 4.3.1 Esterificação metílica

Os testes preliminares para as reações de esterificação metílica do ácido láurico realizados sob sistema de refluxo apresentaram conversões menores que

3%. Isso porque a temperatura atingida em refluxo de metanol é de 65 °C e como será apresentado ainda nesta seção, a temperatura exerce uma alta influência nesse tipo de sistema. Esses testes serviram mais especificamente para a verificação visual do que ocorre com o catalisador no meio reacional, pois, foi constatado que os materiais fundem durante o processo e alguns reestruturam após o resfriamento.

A explicação para esse fato está no baixo ponto de fusão dos lauratos sintetizados, entre 50 e 115 °C e nas temperaturas de trabalho dos catalisadores que estão próximas ao ponto de fusão no refluxo, ou superior a elas quando em reator. Pode-se considerar ainda o efeito do álcool utilizado para as reações que pode atuar também como solvente e ocasionar aos compostos uma maior solubilidade durante a reação.

Sendo assim, é justificável que os sólidos estejam fundidos no meio reacional, mas, foi observada também uma característica peculiar em alguns desses compostos, sua posterior reestruturação ao composto de partida assim que a temperatura diminuiu até pouco abaixo do ponto de fusão dos sólidos. Portanto, a partir dos testes sob refluxo foram verificados quais compostos sintetizados teriam a capacidade de se reestruturar ao final da reação e seriam utilizados nas reações conduzidas em reator.

A fusão dos catalisadores também foi confirmada em reator, mesmo sob a influência da pressão gerada internamente pelo vapor do componente mais volátil no meio, no caso, o álcool utilizado na reação.

Os compostos que apresentaram a reestruturação foram os lauratos de manganês, níquel, cobre e lantânio, onde o de níquel apresentou uma reestruturação mais lenta do que os demais. Os lauratos de ferro, cobalto e estanho não apresentaram essa característica e, portanto foram descartados da etapa de esterificação m(etílica) do ácido láurico em reator.

Segundo Aranda *et al* (2008) a conversão em éster pode ocorrer termicamente e a partir disso testes para a conversão térmica foram realizados como controle. Esses testes foram realizados para verificar a influência da temperatura e do ambiente (câmara reacional), na ausência do catalisador, e para que dessa forma fosse possível comparar esses resultados com os obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio. Com essa comparação foi possível analisar se com a adição dos lauratos ocorreu realmente a catálise e o quanto ela contribui,

também tratado neste trabalho como ganho, em relação a conversão promovida apenas termicamente no ambiente do reator.

A Tabela 4 mostra os valores em percentagem de conversão do ácido ao éster respectivo, obtido termicamente.

TABELA 4 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CONVERSÃO TÉRMICA

Exp.	Variáveis		Condição de reação		Resultados	
	RM	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Temperatura (°C)	Acidez remanescente (%)	Éster (%)
1	-1	-1	6:1	100	77,38	22,62
2	-1	+1	6:1	140	32,14	67,86
3	+1	-1	14:1	100	87,50	12,50
4	+1	+1	14:1	140	46,27	57,73
5	0	0	10:1	120	60,82	39,18
6	0	0	10:1	120	61,92	38,08
7	0	0	10:1	120	61,04	38,99

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, T = temperatura, desvio padrão =  $\pm 0,67$

Os testes de conversão térmica foram realizados a partir de um planejamento fatorial  $2^2$  em que foram consideradas as variáveis temperatura e razão molar álcool/ácido. O ponto central foi obtido em triplicata para verificar a confiabilidade dos resultados.

O maior valor de conversão em éster foi de 67,86% a 140 °C com razão molar 6:1 e o menor valor foi de 12,50% a 100 °C e razão de 14:1. Os resultados do ponto central foram muito semelhantes entre si, sendo próximos a 39%. Os resultados em todas as condições serviram como base comparativa para as mesmas condições quando da adição do catalisador ao meio reacional.

A partir desses resultados foi possível estabelecer os fatores de influência positiva ou negativa em pontos percentuais de cada variável ou da interação entre as duas. Entretanto esses fatores ficarão mais evidentes quando forem analisados os resultados em que os catalisadores foram utilizados nas reações.

Os resultados referentes às reações em que o catalisador utilizado foi o laurato de manganês (Tabela 5), na coluna C - T (éster p.p.), com exceção do experimento 8, foram todos positivos, o que indica uma contribuição para aumentar a conversão do ácido láurico em éster, observando assim um comportamento catalítico por parte do composto. Os valores do aumento na produção do éster com

a reação catalisada, em relação à conversão térmica, serão tratados em pontos percentuais (p.p.).

TABELA 5 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM MnL2

Exp	Variáveis			Condição de reação			Resultados	
	RM	CAT	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C - T (Éster p.p.)
8	-1	-1	-1	6:1	2	100	20,04	-2,58
9	-1	-1	+1	6:1	2	140	83,22	15,36
10	-1	+1	-1	6:1	10	100	24,04	1,42
11	+1	-1	-1	14:1	2	100	18,01	5,51
12	+1	-1	+1	14:1	2	140	69,06	11,33
13	+1	+1	-1	14:1	10	100	19,25	6,75
14	-1	+1	+1	6:1	10	140	90,77	22,91
15	+1	+1	+1	14:1	10	140	79,97	22,24
16	0	0	0	10:1	6	120	47,07	7,89
17	0	0	0	10:1	6	120	47,33	9,25
18	0	0	0	10:1	6	120	47,89	8,90

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, CAT = catalisador T = temperatura, C - T = Conversão catalisada -térmica, desvio padrão =  $\pm 1,62$ . Tempo: 2 horas de reação

As melhores conversões em éster foram de 90,77 e 83,22%, ambas à temperatura de 140 °C e razão molar 6:1, o que diferenciou foi a quantidade de catalisador em relação à massa de ácido láurico utilizada, 10 e 2%, respectivamente.

Esses experimentos ainda representam em termos de ganho para a reação em relação à conversão térmica acréscimos de 22,91 e 15,36 p.p. e nesse contexto ainda pode-se destacar o experimento 15 onde foi obtida uma conversão de 79,97%, que representou um ganho de 22,24 p.p. Esse valor apesar de ser apenas a terceira maior conversão, representou o segundo maior ganho, em função da porcentagem de catalisador adicionado minimizar o efeito negativo do aumento da razão molar como será apresentado a seguir, ao se analisar os efeitos isolados e as interações combinadas entre cada variável (tabela 6). A metodologia do cálculo dos efeitos das variáveis pode ser acompanhado no anexo II, a partir do exemplo de cálculo para o efeito da temperatura no sistema do laurato de lantânio.

A partir desses resultados se pode verificar que a variável mais significativa é a temperatura, que mostrou um valor para seu efeito isolado de 60,42 p.p., praticamente 10 vezes mais do que a segunda variável de efeito isolado, catalisador adicionado, cujo valor foi de 5,93 p.p. Verificou-se também que o efeito isolado da razão molar é negativo de -7,95 p.p., isso fica bem evidente quando são analisadas duas condições experimentais nas quais as porcentagens de catalisador adicionado ao meio e a temperatura são as mesmas para ambas as reações e a razão molar é

alterada de 6:1 para 14:1. É possível comparar os experimentos 14 e 15 e constatar que a conversão em éster diminui de 90,77 para 79,97%.

TABELA 6 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM MnL2

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Temperatura	60,42
Catalisador	5,93
Razão molar	-7,95
Catalisador:Razão molar	4,65
Catalisador:Temperatura	3,31
Temperatura:Razão molar	-4,54

Desvio padrão =  $\pm 1,81$

As interações secundárias catalisador:razão molar e catalisador:temperatura, tiveram efeitos positivos, enquanto que a interação temperatura:razão molar teve um efeito negativo. Ao analisar os efeitos secundários, infere-se que o efeito isolado negativo da razão molar é minimizado pela influência das demais variáveis para o sistema em que o catalisador é o laurato de manganês.

Os resultados obtidos para a esterificação metílica utilizando o laurato de níquel como catalisador, podem ser observados na Tabela 7. É possível verificar a atuação catalítica do composto analisando a coluna referente à diferença entre os valores de conversão catalisada e térmica (C - T). Os valores foram todos positivos e diferentes de zero. Os resultados mais expressivos de conversão em éster nessas reações foram de 81,06 e 76,99%, experimentos 20 e 25 respectivamente, onde a temperatura e a razão molar foram de 140 °C e 6:1 e alterou-se a variável porcentagem de catalisador adicionado de 2 para 10%.

TABELA 7 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM NiL2

Exp	Variáveis			Condição de reação			Resultados	
	RM	CAT	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C - T (Éster p.p.)
19	-1	-1	-1	6:1	2	100	31,07	8,45
20	-1	-1	+1	6:1	2	140	81,06	13,20
21	-1	+1	-1	6:1	10	100	31,43	8,81
22	+1	-1	-1	14:1	2	100	26,01	13,51
23	+1	-1	+1	14:1	2	140	66,21	8,48
24	+1	+1	-1	14:1	10	100	35,62	23,12
25	-1	+1	+1	6:1	10	140	76,99	9,13
26	+1	+1	+1	14:1	10	140	68,39	10,66
27	0	0	0	10:1	6	120	48,97	9,79
28	0	0	0	10:1	6	120	47,34	8,47
29	0	0	0	10:1	6	120	48,62	8,77

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, CAT = catalisador T = temperatura, C - T = Conversão catalisada -térmica, desvio padrão =  $\pm 2,02$

Esses valores representaram em termos de acréscimo na porcentagem de conversão de 13,20 e 9,13 p.p.

Como é perceptível com a análise da coluna C - T, esses resultados apesar de terem sido os que mostraram maior percentual de conversão, não foram os que forneceram um maior aumento em relação à conversão térmica.

O desvio padrão encontrado nessa seqüência de reações foi alto,  $\pm 2,02$ , mas, mesmo com essa margem de erro, quando comparados os valores de conversão catalisada e térmica ainda percebe-se que o composto atuou cataliticamente. Os efeitos inerentes a cada variável, isolada ou por interação, podem ser visualizados na Tabela 8.

TABELA 8 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM NiL2

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Temperatura	44,94
Catalisador	4,83
Razão molar	-3,27
Catalisador:Razão molar	6,68
Catalisador:Temperatura	-0,16
Temperatura:Razão molar	-2,84

Desvio padrão =  $\pm 2,06$

A variável de maior influência isolada foi a temperatura, com 44,94 p.p. e depois a porcentagem de catalisador adicionado com 4,83 p.p., a variável de influência negativa foi a razão molar com -3,27 p.p.

As interações secundárias nesse caso, com exceção para a interação catalisador:razão molar que apresentou uma influência positiva de 6,68 p.p., foram negativas. O valor para a interação catalisador:razão molar foi o segundo que mais influenciou positivamente na conversão do ácido em éster e isso pode ser atribuído a maior interação entre o álcool e o catalisador, porém a complexidade desse sistema ainda está sob investigação. Além disso, notou-se que ao serem comparados os resultados dos experimentos 20 e 25, nos quais a porcentagem de catalisador adicionado aumentou de 2 para 10%, houve uma diminuição para o valor de conversão de 81,06 para 76,99% e isso representou o inverso do esperado, que era o aumento de um valor acima do obtido para o primeiro.

Essa observação confirma que o sistema envolvendo o laurato de níquel como catalisador não se comporta tão bem quanto o laurato de manganês e os demais lauratos como descrito a seguir.

Os resultados de esterificação obtidos com o laurato de cobre (Tabela 9) também foram superiores aos relativos à conversão térmica.

TABELA 9 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM CuL2

Exp	Variáveis			Condição de reação			Resultados	
	RM	CAT	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C – T (Éster p.p.)
30	-1	-1	-1	6:1	2	100	38,57	15,95
31	-1	-1	+1	6:1	2	140	77,94	10,08
32	-1	+1	-1	6:1	10	100	46,32	23,70
33	+1	-1	-1	14:1	2	100	34,52	22,02
34	+1	-1	+1	14:1	2	140	63,28	5,55
35	+1	+1	-1	14:1	10	100	27,32	14,82
36	-1	+1	+1	6:1	10	140	81,48	13,62
37	+1	+1	+1	14:1	10	140	61,18	3,45
38	0	0	0	10:1	6	120	50,67	10,15
39	0	0	0	10:1	6	120	50,76	11,16
40	0	0	0	10:1	6	120	50,79	10,22

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, CAT = catalisador T = temperatura, C - T = Conversão catalisada -térmica, desvio padrão =  $\pm 1,58$

Na série de experimentos para o laurato de cobre pode-se destacar os resultados de 81,48 e 77,94%, que foram os maiores valores obtidos para a conversão do ácido láurico ao éster respectivo e representaram um acréscimo em relação ao controle de 13,62 e 10,08 p.p.. Para o sistema envolvendo o laurato de cobre, ocorreram situações nas quais o ganho frente ao controle foi mais significativo, no entanto essas condições não representaram os maiores valores de ésteres obtidos. Isso fica claro a partir das análises dos ganhos (coluna C - T) em relação à porcentagem de éster obtido (coluna % Éster) (Tabela 9). É possível analisar os efeitos de cada variável isoladamente e as interações entre as mesmas para esse sistema a partir da Tabela 10.

TABELA 10 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM CuL2

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Temperatura	37,43
Catalisador	0,50
Razão molar	-11,37
Catalisador:Razão molar	-5,15
Catalisador:Temperatura	0,22
Temperatura:Razão molar	2,15

Desvio padrão =  $\pm 1,99$

A temperatura e razão molar demonstraram serem novamente os efeitos isolados de maior influência positiva e negativa, respectivamente. O segundo efeito de maior influência positiva nesse sistema foi a relação de interação entre as

variáveis temperatura e razão molar. A partir dessas observações pode-se inferir que o efeito negativo da razão molar para a catálise com laurato de cobre é suprimido principalmente pelo efeito da temperatura.

O último catalisador testado para as reações com reator foi o laurato de lantânio. A Tabela 11 mostra os resultados obtidos para a esterificação do ácido láurico com metanol para este composto.

TABELA 11 – ESTERIFICAÇÃO METÉLICA REFERENTE À CATÁLISE COM  $\text{LaL}_3$

Exp	Variáveis			Condição de reação			Resultados	
	RM	CAT	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C – T (Éster p.p.)
41	-1	-1	-1	6:1	2	100	29,81	7,19
42	-1	-1	+1	6:1	2	140	79,73	11,27
43	-1	+1	-1	6:1	10	100	32,61	9,99
44	+1	-1	-1	14:1	2	100	20,35	7,85
45	+1	-1	+1	14:1	2	140	62,45	4,72
46	+1	+1	-1	14:1	10	100	20,10	7,60
47	-1	+1	+1	6:1	10	140	90,50	22,64
48	+1	+1	+1	14:1	10	140	64,98	7,25
49	0	0	0	10:1	6	120	52,99	14,00
50	0	0	0	10:1	6	120	53,06	13,88
51	0	0	0	10:1	6	120	52,98	14,90

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, CAT = catalisador T = temperatura, C - T = Conversão catalisada -térmica, desvio padrão =  $\pm 0,79$

Os resultados mais expressivos de conversão em éster foram 79,73 e 90,50% à temperatura de 140 °C e razão molar de 6:1, em ambas as reações, a diferença foi o aumento de 2 para 10% de catalisador, respectivamente. Conversões em éster que representaram ganhos significativos quando comparados ao controle, 22,64 p.p. para o primeiro e 11,27 p.p. para o segundo. Os resultados para as reações do ponto central também significaram um ganho apreciável em relação ao controle e em comparação com os demais compostos testados, mas, em termos da conversão especificamente apresentaram valores baixos se comparados aos obtidos nos experimentos 42 e 47. Pode-se verificar os efeitos relativos a cada variável ou interação entre elas na Tabela 12.

TABELA 12 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM  $\text{LaL}_3$

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Temperatura	48,74
Catalisador	3,96
Razão molar	-16,19
Catalisador:Razão molar	-2,82
Catalisador:Temperatura	2,69
Temperatura:Razão molar	-5,21

Desvio padrão =  $\pm 1,67$

A temperatura mostrou-se o efeito de maior influência positiva novamente com 48,74 p.p. e a razão molar como fator negativo de -16,19 p.p. O segundo efeito positivo de maior influência foi com relação a variável teor de catalisador com 3,96 p.p. e as interações secundárias envolvendo a razão molar demonstram que o efeito negativo desta é minimizado pela interação com as outras variáveis no sistema para o laurato de lantânio.

#### 4.3.2 Esterificação etílica

Para as reações de esterificação etílica do ácido láurico não foi elaborado um planejamento fatorial de cada composto. Os testes foram baseados nos melhores resultados obtidos com a esterificação metílica, devido à menor reatividade do etanol quando comparado ao metanol.

TABELA 13 – RESULTADOS PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA - CONVERSÃO TÉRMICA E CATALISADA

Exp.	Catalisador	Condições de reação			Resultados	
		Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C – T (Éster p.p.)
52	-	6:1	-	140	62,18	-
53	-	14:1	-	140	59,83	-
54	MnL2	6:1	2	140	63,91	1,73
55	MnL2	6:1	10	140	70,66	8,48
56	MnL2	14:1	10	140	75,66	15,83
57	NiL2	6:1	2	140	-	-
58	NiL2	6:1	10	140	-	-
59	NiL2	14:1	10	140	-	-
60	CuL2	6:1	2	140	60,56	-1,62
61	CuL2	6:1	10	140	59,61	-2,57
62	CuL2	14:1	10	140	41,31	-18,52
63	LaL3	6:1	2	140	62,49	0,31
64	LaL3	6:1	10	140	62,58	0,40

NOTA: Exp = experimento, C - T = Conversão catalisada – térmica. (-) sem catalisador

O único composto que apresentou atividade catalítica relevante quando comparados os resultados entre a reação catalisada e a conversão térmica foi o laurato de manganês (Tabela 13), enquanto que o laurato de cobre atuou como um veneno catalítico, o laurato de lantânio se mostrou inativo e o composto de níquel não se reestruturou após as reações. Para as três reações realizadas com o laurato de manganês, as conversões obtidas foram 63,91, 70,66 e 75,66%, com ganhos em relação à conversão térmica de 1,73, 8,48 e 15,83 p.p, respectivamente. Era de se esperar, como foi verificado, valores mais baixos de conversão para a esterificação

etílica quando comparada a metílica devido à diferença de reatividade entre cada álcool como já citado anteriormente.

#### 4.4 Comparação catalítica entre os lauratos de manganês, níquel, cobre e lantânio para as reações de esterificação metílica do ácido láurico.

Observa-se na Figura 42, o perfil gráfico de conversão do ácido láurico ao éster laurato de metila obtido a partir das reações catalisadas em cada caso, onde o eixo x é composto por conjuntos de mesmas condições de reação para cada caso.

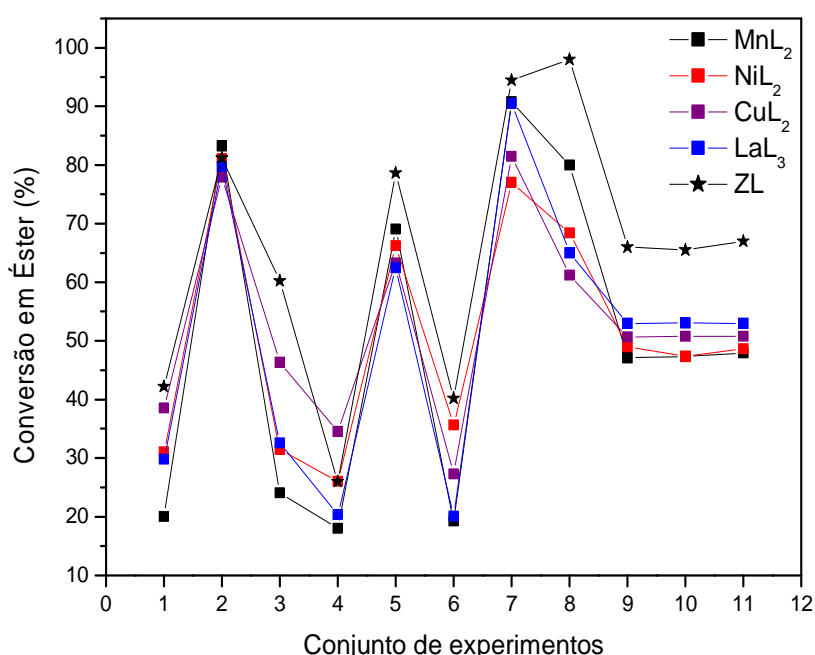


FIGURA 42 – PERFIL DE CONVERSÃO ENTRE OS CATALISADORES. (\*) Laurato de zinco (Cordeiro et al, 2008). Para condições de reação ver Tabela 13

A Tabela 14 mostra o agrupamento das condições reacionais de mesmas temperaturas, razões molares e porcentagem de catalisador adicionado ao meio de reação, para cada catalisador e em caso de dúvida o leitor pode acompanhar com o número de cada experimento as porcentagens de conversão obtida com o uso de cada catalisador, nas tabelas referentes aos planejamentos fatoriais discutidos na seção 4.3.

No entanto o intuito dessa discussão é apenas mostrar que para os lauratos testados como catalisadores para a esterificação metílica do ácido láurico, o perfil de conversão obtido a partir das condições do planejamento fatorial, segue o mesmo padrão em todos os casos (Figura 42).

TABELA 14 – RESUMO DOS EXPERIMENTOS PERTENCENTES A CADA CONJUNTO

Conjunto	Condições de reação			Número dos experimentos
	Razão molar (álcool/ácido)	% Catalisador	Temperatura (°C)	
1	6:1	2	100	8, 19, 30, 41
2	6:1	2	140	9, 20, 31, 42
3	6:1	10	100	10, 21, 32, 43
4	14:1	2	100	11, 22, 33, 44
5	14:1	2	140	12, 23, 34, 45
6	14:1	10	100	13, 24, 35, 46
7	6:1	10	140	14, 25, 36, 47
8	14:1	10	140	15, 26, 37, 48
9*	10:1	6	120	16, 27, 38, 49
10*	10:1	6	120	17, 28, 39, 50
11*	10:1	6	120	18, 29, 40, 51

\*EXPERIMENTOS REFERENTES AO PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA PARA CADA CATALISADOR TESTADO. (NESTA TABELA NÃO FORAM RELATADAS AS CONDIÇÕES PARA O LAURATO DE ZINCO).

No gráfico da Figura 42, foram incluídos os valores de conversão do ácido láurico em éster catalisada com o laurato de zinco (ZL) relatado por Cordeiro (2008), nas seguintes condições: razão molar álcool/ácido com níveis mínimo e máximo de 2:1 e 10:1, ponto central (p.c.) em 6:1, porcentagem de catalisador em relação à massa de ácido láurico de 2 e 6%, (p.c. em 4%) e temperaturas de 100 e 140 °C (p.c. 120 °C). Essa inclusão foi feita devido ao fato do trabalho desse autor ter originado este trabalho.

A partir do gráfico da Figura 42, é possível observar que o laurato de zinco apresenta um perfil de conversão semelhante aos demais, no entanto, uma discussão mais aprofundada sobre esse composto não será realizada pelo fato das condições de reação não terem sido estritamente iguais como relatado acima, além da utilização de um reator distinto e um banho térmico que atingia a temperatura desejada em tempos maiores.

No gráfico da Figura 42, observa-se que em determinadas condições um catalisador diferente foi o detentor do maior percentual de conversão e isso pode ser atribuído a influência do efeito isolado ou da interação entre as variáveis existentes em cada sistema. Para o conjunto 2 no qual a condição de reação foi de razão molar 6:1, porcentagem de catalisador 2% e temperatura de 140 °C, o laurato de manganês foi o catalisador que demonstrou possuir o maior percentual de conversão. Isso pode ser justificado pelo fato de se ter trabalhado a condição com os níveis inferiores de RM e CAT e, superior de T, pois o laurato de manganês mostrou ser o composto de maior influência isolada para as variáveis: catalisador (+ 5,93 p.p.) e temperatura (+ 60,42 p.p.) e por consequência na interação secundárias

entre as mesmas (+ 3,31 p.p.). Portanto, uma menor quantidade deste catalisador aliada à maior temperatura entre as testadas, permitiu que este se destacasse no sistema envolvendo o conjunto 2. Esse catalisador mostrou-se ainda como o de maior conversão para os conjuntos 5 e 8 pelos mesmos motivos descritos anteriormente.

O conjunto 6 teve o laurato de níquel como composto que apresentou o melhor resultado. Esse conjunto possui a condição de 14:1 de razão molar, 10% de catalisador e 100 °C de temperatura. Também é possível explicar esse fato pela análise dos efeitos das variáveis. Nesse conjunto foram trabalhados os níveis superiores de RM e CAT, onde os efeitos isolados calculados para o laurato de níquel foram respectivamente -3,27 e + 4,83, o primeiro apesar de negativo, foi o de menor influência negativa entre os catalisadores e o outro, o segundo de maior influência e a interação secundária entre elas foi a mais efetiva entre os catalisadores (+6,68 p.p.). Esses dados justificam o laurato de níquel como o catalisador de maior percentual de conversão para esse conjunto.

Os conjuntos 1, 3 e 4 tiveram como melhores resultados de conversão em éster os experimentos nos quais o catalisador utilizado foi o laurato de cobre. A explicação para os melhores resultados nos conjuntos 1, 3 e 4 terem sido obtidos com este catalisador pode estar nas condições mais brandas de temperatura, já que o mesmo é o qual sofre o menor efeito da temperatura isoladamente. Sendo assim, temperaturas mais baixas favoreceriam um melhor comportamento do laurato de cobre em relação aos demais.

A análise do conjunto 7 mostra os lauratos de manganês e lantânio como detentores das maiores conversões. Isso está perfeitamente coerente com o observado para os cálculos dos efeitos das variáveis.

Esse conjunto apresenta a condição na qual foi utilizada para a razão molar a relação de 6:1, valor mínimo para esta variável, em que ambos os compostos apresentaram sentir consideravelmente sua influência, porcentagem de catalisador de 10%, na qual o  $MnL_2$  possui a maior significância no efeito e o  $LaL_3$  também possui uma influência considerável e, temperatura de 140 °C, onde novamente os efeitos calculados para os dois catalisadores tiveram os maiores valores em pontos percentuais calculados entre os compostos testados como catalisadores (ver Tabelas 6 e 12), além disso, tem-se a interação secundária entre catalisador e temperatura, na qual eles apresentaram serem os de maior influência positiva mais

uma vez. Os conjuntos 9, 10 e 11 tiveram o laurato de lantânio como catalisador que apresentou maior conversão, sendo que estes são referentes ao ponto central para cada catalisador e sua maior contribuição foi no sentido de mostrar a confiabilidade das análises, não sendo tratados com maiores detalhes quanto à atividade catalítica de cada um.

A diferença existente na comparação do perfil está na porcentagem de conversão obtida em cada experimento, que além da resposta de cada catalisador frente aos efeitos das variáveis estudadas como já discutido anteriormente, pode ser devido à presença dos diferentes metais na estrutura dos lauratos, pois os compostos apresentam características provavelmente isoestruturais e portanto, não pode-se atribuir essas diferenças apenas a estrutura como um todo, mas, individualizar também a cada metal constituinte do composto. Uma hipótese bastante razoável seria que as ligações coordenadas existentes no meio fundido devem ser mais lábeis para uns compostos do que para outros. Isso pode favorecer a interação do substrato com o sítio ativo do catalisador. No entanto, uma discussão mais detalhada sobre o mecanismo de ação do qual o catalisador faz parte, necessitaria de uma maior investigação para cada catalisador testado nesse trabalho.

#### 4.5 Caracterização dos catalisadores após as reações de esterificação metílica do ácido láurico

Para observar se ocorreu alguma modificação estrutural com os catalisadores após as reações, os mesmos foram analisados pela técnica de difração de raios X de pó. Os difratogramas de raios X antes e após as reações para cada um dos compostos testados podem ser observados na Figura 43.

Pode-se observar em todos os casos a manutenção da estrutura lamelar com o espaçamento basal original de cada composto. Observa-se nos difratogramas “a”, “b” e “c”, uma perda da cristalinidade inicial, ao serem comparadas as intensidades dos picos antes de  $20^\circ$  de  $2\theta$  com os situados na região entre  $20$  e  $30^\circ$  de  $2\theta$ , antes e após as reações. Somente em “d” é visto uma maior organização dos cristais. Embora tenham sido observadas alterações no que consiste à ordem estrutural, em todos os casos, os compostos são evidentemente os mesmos.

A diminuição da cristalinidade pode ser atribuída à forma de reestruturação das lamelas, onde o empilhamento das mesmas não se dá perfeitamente (Nielsen *et al*, 2008), além dos diferentes tempos em que os cristais foram submetidos ao processo de cristalização. Em todos os casos foi verificada a segregação de fases minoritárias pelo aparecimento ou mudança de intensidade de picos de difração, em relação ao difratograma original do composto. Essas fases não foram identificadas.

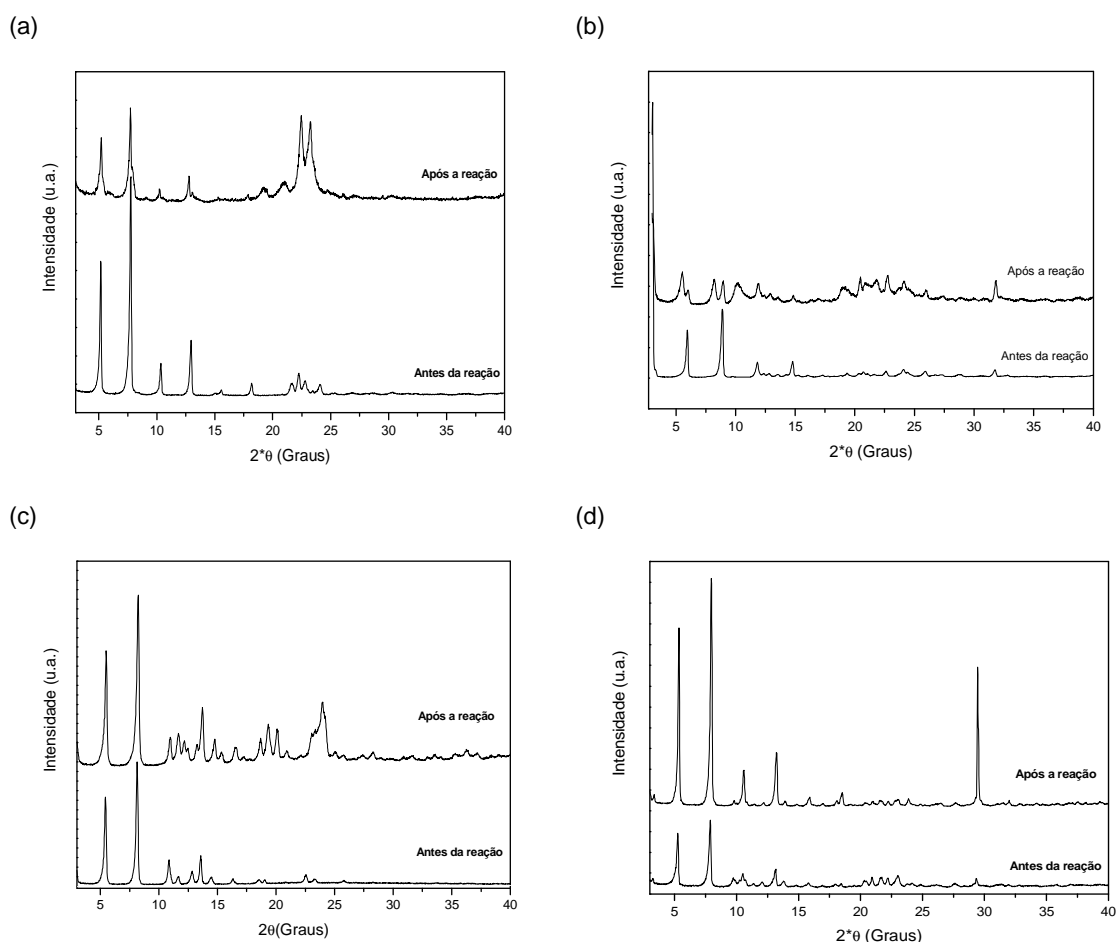


FIGURA 43 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CATALISADORES ANTES E APÓS AS REAÇÕES: (a)  $MnL_2$ ; (b)  $NiL_2$ ; (c)  $CuL_2$  e (d)  $LaL_3$

Para observar se ocorreu alguma modificação na forma de ligação entre os átomos constituintes dos compostos, os mesmos foram analisados também por FTIR, após as reações (Figura 44).

Os espectros de FTIR dos compostos após as reações de esterificação metílica do ácido láurico, não apresentaram mudanças das energias dos modos vibracionais dos grupos constituintes de suas estruturas, em relação ao original, para os compostos de manganês, cobre e lantânio (a, c e d, respectivamente). Este último

apresentou ainda uma maior definição das bandas de vibração que está relacionada com a maior organização estrutural verificada também por XRD. Em contrapartida, o espectro de infravermelho do laurato de níquel (b) apresentou mudanças com o aparecimento de uma banda intensa em  $1120\text{ cm}^{-1}$  e outras duas em  $636$  e  $615\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas à uma contaminação com sulfato de sódio, pois apenas nesse caso, este composto foi utilizado para secar o éster obtido após a reação.

De um modo geral, os modos de vibração para o laurato de níquel de partida também podem ser visualizados no espectro. Portanto nas análises após as reações pôde-se verificar que uma grande parte da estrutural original foi mantida em todos os casos.

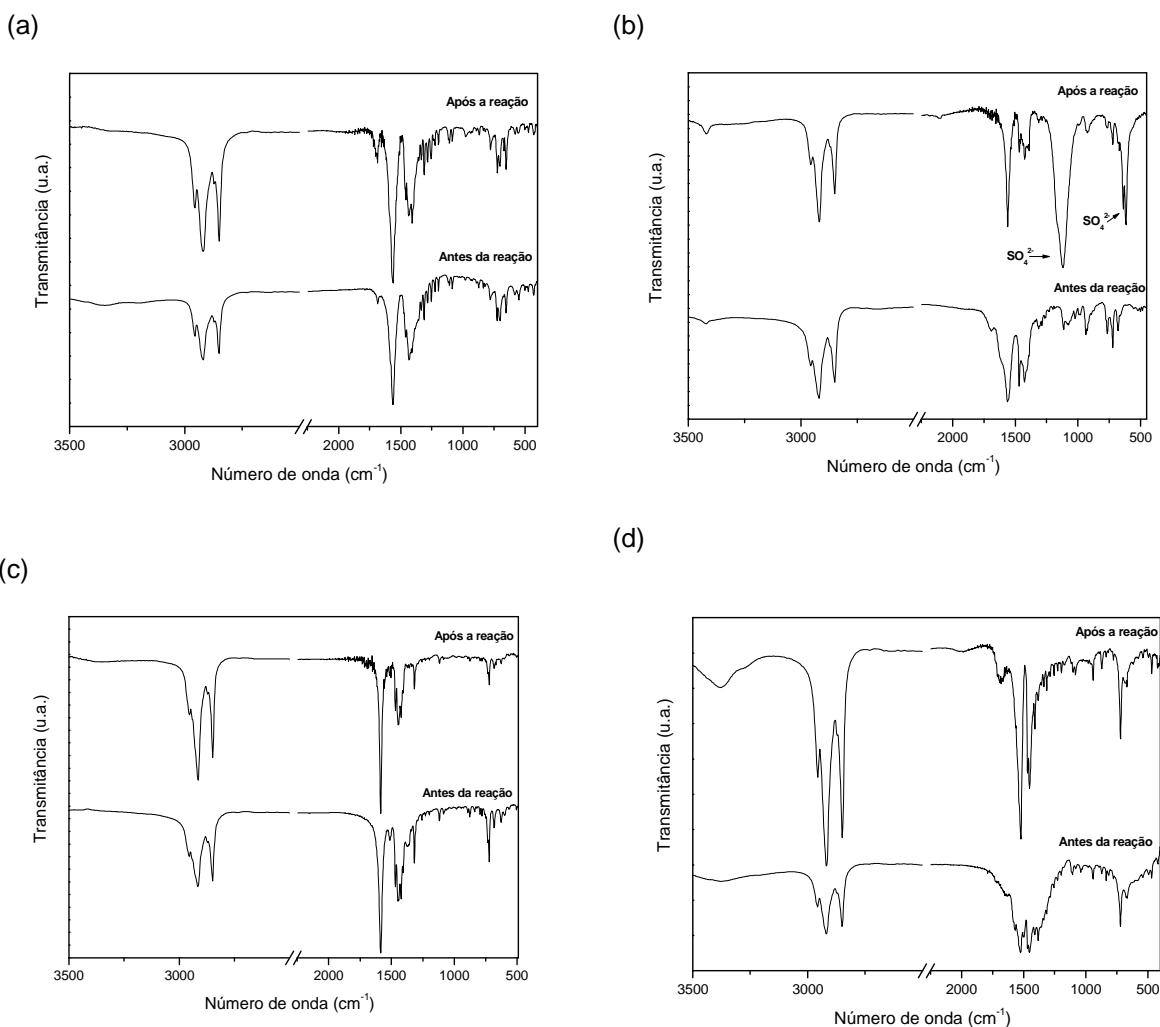


FIGURA 44 – INFRAVERMELHO DOS CATALISADORES ANTES E APÓS AS REAÇÕES. (a)  $\text{MnL}_2$ ; (b)  $\text{NiL}_2$ ; (c)  $\text{CuL}_2$  e (d)  $\text{LaL}_3$

#### 4.6 Testes de reuso dos catalisadores nas reações de esterificação metílica do ácido láurico

A partir dos resultados de catálise para a esterificação do ácido láurico ao laurato de metila obtidos para cada catalisador e do observado quanto à reestruturação ou transformação dos catalisadores após as reações, testes de reutilização foram realizados com o intuito de verificar se após a primeira reação os compostos continuavam a atuar cataliticamente. Nessas análises foram testados os lauratos de lantânio e cobre, pois, foram os que apresentaram uma reestruturação mais rápida e satisfatória. Os lauratos de manganês e níquel foram descartados devido ao fato do primeiro em determinadas condições de secagem ou rotoevaporação do solvente, sofrer um processo de escurecimento e o segundo apresentou uma reestruturação em um tempo muito demorado.

As condições nas quais foram realizados os testes de reuso para os catalisadores, foram aquelas em que se obtiveram os maiores percentuais de conversão em éster para o planejamento fatorial estabelecido com cada catalisador. Para o laurato de cobre repetiram-se as condições dos experimentos 31 e 36 presentes na Tabela 9.

Os valores obtidos para o primeiro e segundo reuso da condição referente ao experimento 31 foram, respectivamente, 80,95 e 82,68% (Figura 45).

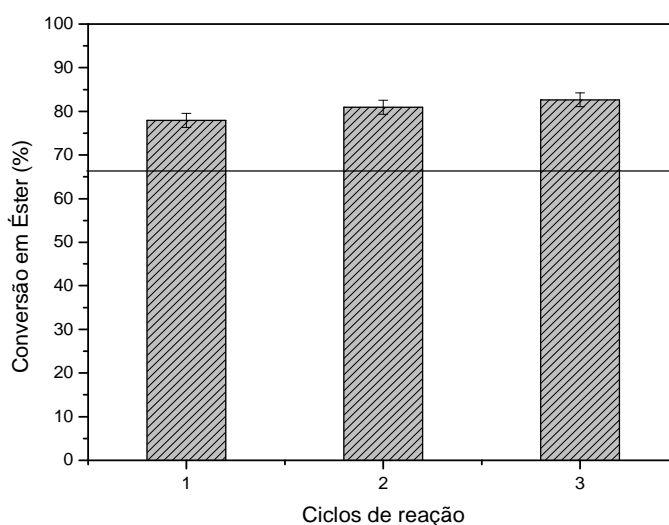


FIGURA 45 – CONVERSÕES EM ÉSTERES UTILIZANDO LAURATO DE COBRE EM TRÊS CICLOS REACIONAIS. DESVIO PADRÃO DE  $\pm 1,38$  % (EXP. 31). A LINHA QUE CORTA O GRÁFICO REPRESENTA A CONVERSÃO TÉRMICA PARA A CONDIÇÃO.

Esses resultados quando comparados a primeira reação, que apresentou um valor de conversão de 77,94%, representam um ligeiro aumento na produção do éster, o que já foi verificado também por Cordeiro (2008), para o laurato de zinco (Figura 47).

Os valores obtidos para os reusos referentes ao experimento 36 foram respectivamente de 83,40 e 85,42% e demonstram igual ao observado anteriormente, um leve aumento na porcentagem de éster obtido quando comparado a primeira reação desse sistema, que forneceu um resultado de 81,48% de conversão (Figura 46).

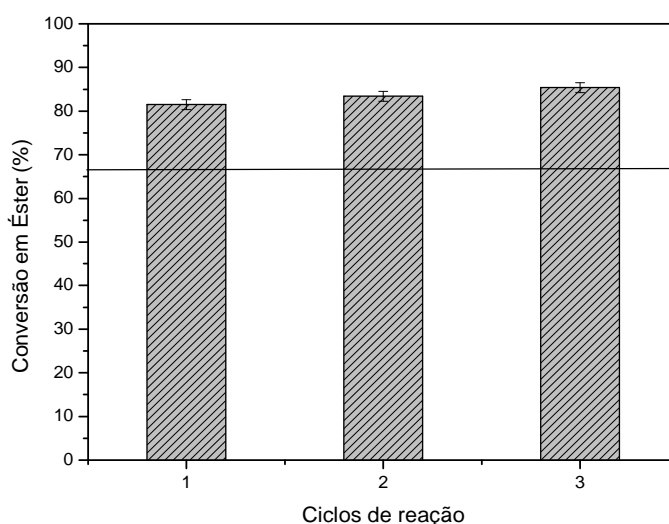


FIGURA 46 – CONVERSÕES EM ÉSTERES UTILIZANDO LAURATO DE COBRE EM TRÊS CICLOS REACIONAIS. DESVIO PADRÃO DE  $\pm 1,14$  % (EXP.36). A LINHA QUE CORTA O GRÁFICO REPRESENTA A CONVERSÃO TÉRMICA PARA A CONDIÇÃO.

Os resultados obtidos nas duas condições testadas para reuso, 3 ciclos reacionais, mostraram que o laurato de cobre mantém sua atividade catalítica após a primeira reação.

O catalisador foi caracterizado após os reusos por XRD e FTIR (Figura 48) e apresentou a manutenção da estrutura inicial com leves variações como já observado anteriormente para a caracterização pós-reações que podem ser observadas nas Figuras 43 c e 44 c e os modos vibracionais da análise por FTIR praticamente não se alteraram ao decorrer das reações (Figura 48 b).

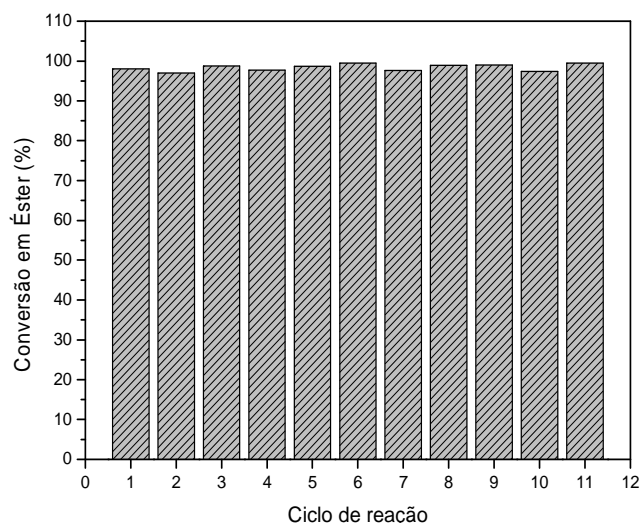
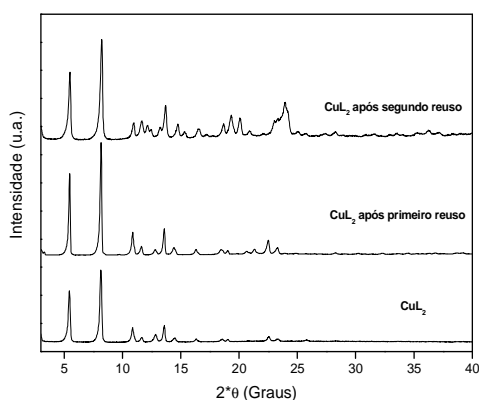


FIGURA 47 – CONVERSÃO EM ÉSTERES UTILIZANDO LAURATO DE ZINCO EM ONZE CICLOS REACIONAIS PARA A ESTERIFICAÇÃO METÉLICA DO ÁCIDO LÁURICO. Adaptado de CORDEIRO (2008) TESE DE DOUTORADO.

(a)



(b)

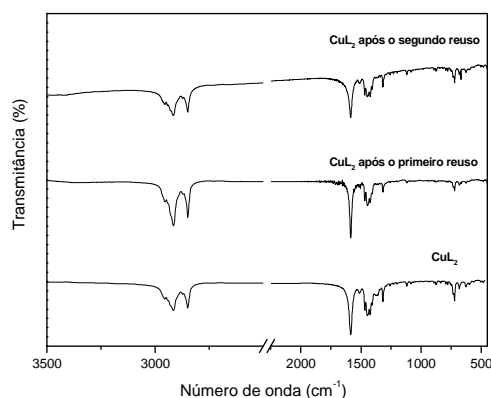


FIGURA 48 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (a) E ESPECTRO DE FTIR (b) PARA O LAURATO DE COBRE ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE REUSO

Para o laurato de lantânio foram repetidas as condições dos experimentos 42 e 47 presentes na Tabela 11.

Os resultados obtidos com o primeiro e segundo reuso para a condição referente ao experimento 42 foram, respectivamente, 78,59 e 78,54%, valores quando comparados a primeira reação (79,73%) mostraram a manutenção da atividade catalítica do composto (Figura 49).

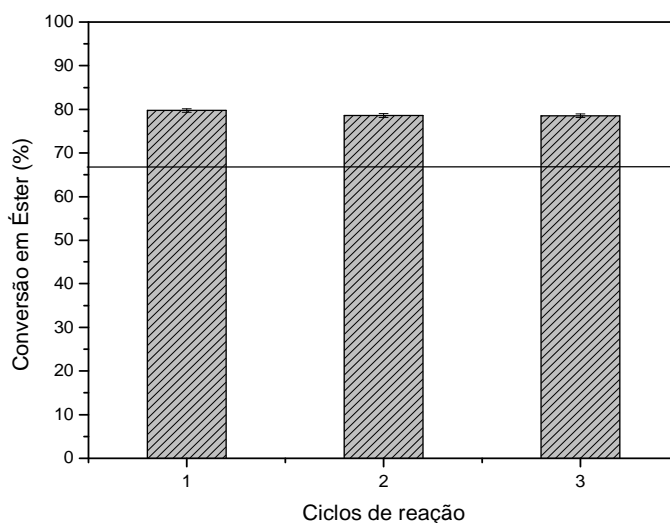


FIGURA 49 – CONVERSÃO EM ÉSTERES UTILIZANDO LAURATO DE LANTÂNIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS. DESVIO PADRÃO  $\pm 0,38$  % (EXP.42). A LINHA QUE CORTA O GRÁFICO REPRESENTA A CONVERSÃO TÉRMICA PARA A CONDIÇÃO.

No entanto para a condição referente ao experimento 47, cuja primeira reação resultou em um valor de conversão em éster de 90,50%, os valores representaram uma queda para 83,03 e 82,01% para o primeiro e segundo reuso respectivamente, mas, ainda observou-se a manutenção parcial da atividade catalítica para o laurato de lantânio (Figura 50).

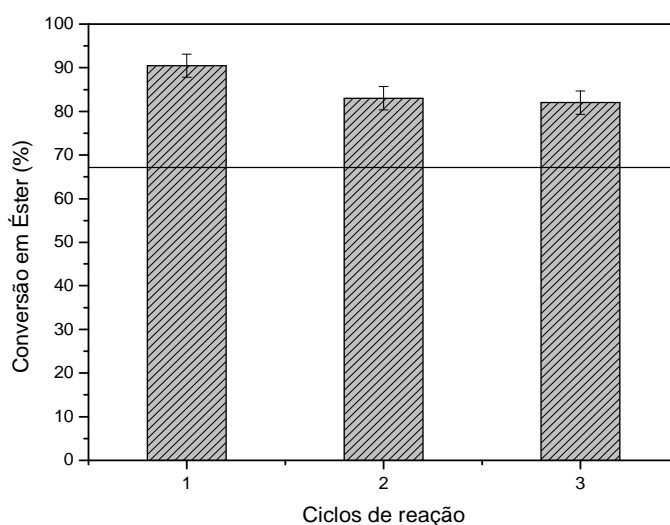
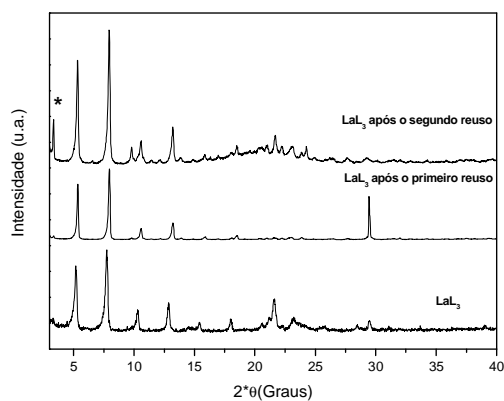


FIGURA 50 – CONVERSÃO EM ÉSTERES UTILIZANDO LAURATO DE LANTÂNIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS. DESVIO PADRÃO  $\pm 2,68$  % (EXP.47). A LINHA QUE CORTA O GRÁFICO REPRESENTA A CONVERSÃO TÉRMICA PARA A CONDIÇÃO.

Após os reusos, o laurato de lantânio foi também caracterizado por XRD e FTIR (Figura 51) e apresentou a manutenção do espaçamento basal original com uma perda de cristalinidade após o segundo ciclo de reuso, visível a partir do halo amorfo na região entre 18 e 25° de  $2^\circ\theta$  (Figura 51 a). O halo amorfo se refere a uma menor organização das moléculas orgânicas conectadas às lamelas, no entanto, o perfil da estrutura original é mantido. A Figura 51 b mostra ainda que os modos vibracionais após as reações permaneceram praticamente iguais aos do composto original ao decorrer das reações.

Assim ambos os compostos apresentaram boas conversões após as reações de reutilização dos mesmos por três ciclos, com reestruturação subsequente.

(a)



(b)

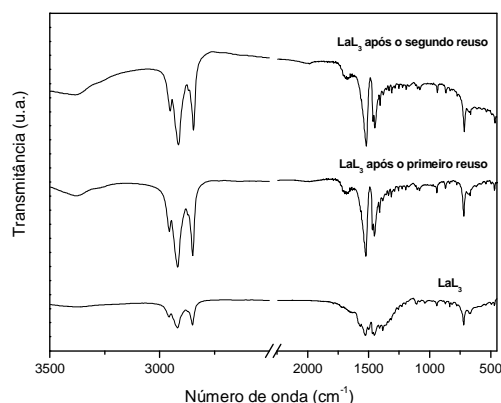


FIGURA 51 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (a) E ESPECTRO DE FTIR (b) PARA O LAURATO DE LANTÂNIO ANTES E APÓS AS REAÇÕES DE REUSO. (\*) Ácido láurico

## 5 CONCLUSÕES

A obtenção dos carboxilatos metálicos sintetizados foi na forma lamelar, com exceção para o laurato de estanho, que apresentou uma estrutura semelhante a uma mesofase colunar hexagonal. Os compostos lamelares apresentaram espaçamentos basais coerentes com a presença de uma camada orgânica dupla. Os perfis de difração de raios X de pó mostram que os compostos são provavelmente isoestruturais e foi verificado que a estruturação da lamela é obtida a partir da coordenação dos grupos carboxilatos a sítios metálicos distintos em forma de ponte bidentada. A morfologia dos cristais para os lauratos de manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e lantânio é muito similar entre si e características de prismas retangulares. A morfologia do laurato de estanho não foi possível de ser verificada devido às características físicas do sólido.

Alguns compostos mostraram possuir a capacidade de serem fundidos no meio reacional e terem a sua estrutura reconstruída após esfriamento, fato que faz com que esses compostos tenham as características de catalisadores heterogêneos, porém, atuem de forma homogênea, possuindo as características de um material ideal para a catálise.

A atividade catalítica de esterificação metílica foi realizada somente com os lauratos de manganês, níquel, cobre e lantânio, devido à capacidade de reestruturação dos mesmos após as reações. Esses experimentos demonstraram que em todos os casos os compostos promoveram a catálise quando comparados com o controle térmico, chegando a conversões entre 80 e 90% em algumas condições, no entanto, apenas o laurato de manganês demonstrou agir cataliticamente em reações de esterificação etílica do ácido láurico, apresentando conversões próximas a 75%.

Foi verificado por difração de raios X que após as reações, apesar da segregação de uma fase indeterminada e em alguns casos um menor arranjo cristalino, os compostos mantiveram sua estruturação lamelar original, não se transformando em outros compostos, fato que ocorre para muitos catalisadores descritos na literatura.

A possibilidade de reuso dos lauratos de cobre e lantânio em reações de esterificação metílica também foi verificada por testes que apresentaram valores de conversão muito próximos aos iniciais e de forma geral, ligeiramente superiores.

A comparação entre a reatividade verificada para cada composto, a partir dos resultados de conversão, mostrou um perfil muito semelhante para todos os materiais, com algumas diferenças em termos de maior ou menor porcentagem de conversão em determinada condição e que permite concluir que os compostos sejam provavelmente isoestruturais. A isoestruturalidade pode permitir, no estado fundido e no meio reacional, que os compostos ainda possuam modos de coordenação dos ligantes ao metal semelhantes entre si e que a diferença obtida para os valores de conversão em condições similares, seja oriunda de propriedades intrínsecas de cada cátion metálico.

## **6 TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão de trabalhos futuros para os lauratos de metais estudados aqui, podem-se citar testes envolvendo a lixiviação dos metais para o meio de reação, além de reações utilizando matrizes não comerciais de origem natural, ou decorrente de processos que fazem uso de matrizes reais, como o tall oil para a esterificação e óleo de soja, de milho ou de palma para reações de transesterificação.

Testes catalíticos específicos para os lauratos de manganês, níquel, cobre e lantânio também poderão ser realizados com o intuito de tentar elucidar o mecanismo de reação desses sólidos, já que os mesmo fundem no meio reacional e com o resfriamento possuem a propriedade de se reestruturar. Assim atuam como catalisadores homogêneos, mas, podem ser removidos do meio como catalisadores heterogêneos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; SANDUN, D. F.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, 33, 1097–1100, 2008.

AKANNI, M. S.; OKOH, E. K.; BURROWS, H. D.; ELLIS, H. A. The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review. **Thermochimica Acta**, 208, 1-41, 1992.

ALCOCK, N. W.; TRACY, V. M.; WADDINGTON, T. C. Acetates and Acetato-complexes. Part 2. Spectroscopic Studies, **Journal of Chemical Society Dalton Transactions**, 2243- 2246, 1976.

ANANTH, M. V.; PETHKAR, S.; DAKSHINAMURTHI, K. Distortion of  $MnO_6$  octahedra and electrochemical activity of Nstutite-based  $MnO_2$  polymorphs for alkaline electrolytes - an FTIR study . **Journal of Power Sources**, 75, 278–282, 1998.

ANTOLINI, E.; ZHECHEVA, E. Lithiation of spinel cobalt oxide by solid state reaction of  $Li_2CO_3$  and  $Co_3O_4$ : an EPR study. **Materials Letters**, 35, 380–382, 1998.

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.

ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, 88, 786-791, 2009.

BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of saturated fatty acid zinc soaps. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 22407-22414, 2006.

BROCKNER, W.; EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , in comparison to  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . **Thermochimica Acta**, 456, 64–68, 2007.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B. **Planejamento e Otimização de Experimentos**, Editora Unicamp (série manuais), Campinas, 1995.

Ca-5a-40. **Metodologia para determinação de ácidos graxos livres**. American Oil Chemistry's Society.

CORDEIRO, C. S. **Compostos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos em Reações de (Trans)Esterificação (M)Etílica**. Curitiba, 2008. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

CORDEIRO, C. S.; ARÍZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, 9, 2140-2143, 2008.

CORKERY, R. W. A variation on Luzzati's soap phases: Room temperature thermotropic liquid crystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 6 , 1534 – 1546, 2004.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships Between the C-O stretching frequencies of carboxylates coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, 33, 227 - 250, 1980.

DHARMARAJ, N.; PRABU, P.; NAGARAJAN, S.; KIM, C. H.; PARK, J. H.; KIM, H. Y. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor. **Materials Science and Engineering B**, 128, 111–114, 2006.

FERREIRA, D. A. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, 317, 58–61, 2007.

GACEM, B.; JENNER, G. Esterification of sterically hindered acids and alcohols in fluoruous media. **Tetrahedron Letters**, 44, 1391-1393, 2003.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G., KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, 90, 1016-1022, 2009.

GIL, A. L.; ARENAS, J.; VILLARROEL, M.; IMBERT, F.; CASTILLO, H.; FONTAL, B. Heavier alcohols synthesis on cobalt phyllosilicate catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 228, 339–344, 2005.

GIRERD, J. J.; BOILLOT, M. L.; BLAIN, G.; RIVIERE, E. An EPR investigation of the electronic structure of pseudo-octahedral and spin crossover catecholato-iron(III) complexes in the low-spin state. **Inorganica Chimica Acta**, 361, 4012– 4016, 2008.

GIROUD-GODQUIN, A. M. My 20 years of research in the chemistry of metal containing liquid crystals. **Coordination Chemistry Reviews**, 178–180, 1485–1499, 1998.

GOLOMBEK, A. P.; HENDRICH, M. P. Quantitative analysis of dinuclear manganese(II) EPR spectra. **Journal of Magnetic Resonance**, 165, 33–48, 2003.

<http://cod.ibt.lt/> **CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE**. Acessada em Abril de 2008 até novembro de 2009.

ISHIOKA, T.; WAKISAKA, H.; SAITO, T.; KANESAKA, I. Vibrational Spectra and Structural Transitions of Potassium Caprate A-Form Crystal. **Journal of Physical Chemistry B**, 102, 5239-5245, 1998.

KAWASHIMA, T.; HENRY P. R.; AMMERMAN, C. B.; LITTEL, R. C.; PRICE, J. **Nutrition Research**, 17, 957-974, 1997.

KESKIN, A.; GURU, M.; ALTIPARMAK, D. Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions, **Fuel**, 86, 1139–1143, 2007.

KHAN, M. A.; ISLAN, M. U.; ISHAQUE, M.; RAHMAN, I. Z.; GENSON, A.; HAMPSHIRE, S. Structural and physical properties of Ni–Tb–Fe–O system, **Materials Characterization**, 60, 73–78, 2009.

KOSTOVAA, I.; PEICAB, N.; KIEFER, W. Theoretical and spectroscopic studies of lanthanum (III) complex of 5-aminoorotic acid. **Chemical Physics**, 327, 494–505, 2006.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, 93, 134–139, 2009.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; BALLESTEROS, R.; FERNANDÉZ, J. Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils. **Fuel**, 84, 773–780, 2005. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa (5ª ed)**, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1999.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu, **Revista CERES**, 53; (308), 463 – 470, 2006.

MARKLEY, K. S. **Fats and Oils: a series of monographs on the chemistry and technology of fats, oils and related products (2ª ed)**, Interscience Publishers inc., New York, 1961.

MASPOCH, D.; MOLINA, D. R.; VECIANA, J. Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials. **Chemical Society Reviews**, 36, 770–818, 2007.

MERCURY 1.4.2 (Build 2). Copyright CCDC 2001–2007. Disponível em <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury>

MESBAH, A.; CARTON, A.; ARANDA, L.; MAZET, T.; PORCHER, F.; FRANÇOIS, M. Ab-initio crystal structure of hydroxy adipate of nickel and hydroxy subarate of nickel and cobalt from synchrotron powder diffraction and magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, 181, 3229–3235, 2008.

MIKURYIA, M.; FUKUMOTO, H.; KAKO, T. Novel dinuclear manganese (II) complexes with monocapped trigonal prism geometries: implication of Mn–Mn distance on the catalase activity of dinuclear manganese center. **Inorganic Chemistry Communications**, 1, 225–227, 1998.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, **Fuel**, 85, 2479–2483, 2006.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (4<sup>th</sup> ed.)**, John Wiley & Sons, New York, 1986.

NIELSEN, R. B.; KONGSHAUG, K. O.; FJELLVAG, H. Delamination, synthesis, crystal structure and thermal properties of the layered metal-organic compound  $Zn(C_{12}H_{14}O_4)$ . **Journal of Materials Chemistry**, 18, 1002–1007, 2008.

PEREIRA, R. G.; OLIVEIRA C. D.; OLIVEIRA J. L.; OLIVEIRA, P. C. P.; FELLOWS C. E.; PIAMBA O. E. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. **Renewable Energy**, 32, 2453-2460, 2007.

RAO, C. N. R.; NATARAJAN, S.; VAIDHYANATHAN, R. Metal Carboxylates with Open Architectures. **Angewandte Chemie International edition**, 43, 1466 – 1496, 2004.

RUSJAN, M.; DONNIO, B.; GUILLON, D.; CUKIERNIK, F. D. Liquid-Crystalline Materials Based on Rhodium Carboxylate Coordination Polymers: Synthesis, Characterization and Mesomorphic Properties of Tetra(alkoxybenzoato)dirhodium(II) Complexes and Their Pyrazine Adducts. **Chemical Materials**, 14, 1564-1575, 2002.

SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, 100, 3268-3276, 2009.

SCHUCHARDT, U.; SHERCHELI, R.; VARGAS R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 9, 199-210, 1998.

SERIO, M.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTA, F.; NATASI, M.; SANTACESARIA, E. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 239, 111-115, 2005.

SHAN DO, J.; FENG DAI, R. Cobalt oxide thin film prepared by an electrochemical route for Li-ion battery. **Journal of Power Sources**, 189, 204–210, 2009.

SHIYAMALA, C.; VENKATESAN, R.; RAO, P. S. Single crystal EPR studies of Cu(II) doped in cadmium sodium sulphate hexahydrate: a case of low hyperfine coupling constant. **Solid State Communications**, 128, 137–142, 2003.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica (3<sup>a</sup> ed)**, Bookman, Porto Alegre, 2003.

SNYDER, R. G. Vibrational Spectra of Crystalline n-paraffins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, 7, 116-144, 1961.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, B. C. **Organic Chemistry (7<sup>th</sup> ed.)**, John Wiley & Sons, New York, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, 30, 667-676, 2007.

TAKAHASHI, K.; NISHIDA, Y.; MAEDA, Y.; KIDA, S. Crystal Structures and Magnetism of Binuclear Iron(III) Complexes with a Linear Oxo-bridge,  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{bbimae})_2\text{X}_2][\text{NO}_3]_2$  {bbimae = 2-[bis(benzimidazol-2-ylmethyl)amino]ethanol, X = Cl or NCS}. **Dalton Transactions**, 4, 2375-2380, 1985.

TAYLOR, R. A.; ELLIS H. A.; MARAGH, P. T.; WHITE, N. A. S. The room temperature structures of anhydrous zinc(II) hexanoate and pentadecanoate. **Journal of Molecular Structure**, 787, 113–120, 2006.

TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A. Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zinc(II) n-alkanoate. **Spectrochimica Acta Part A**, 68, 99–107, 2007.

VICENTE, G.; MARTINÉZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, 92, 297-305, 2004.

WANJUN, T.; DONGHUA, C. A simple and clean process for the synthesis of  $\text{M}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$  (M=Zn, Pb). **Powder Technology**, 181, 343–346, 2008.

WILKINSON, G.; COTTON, A. F. **Advanced inorganic Chemistry (5<sup>a</sup> ed)**, John Wiley & Sons, New York, 1988.

YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, 360, 163–170, 2009.

YANG, S. S.; WANG, J. Y. Morphogenesis, ATP content and oxytetracycline production by *Streptomyces rimosus* in solid substrate cultivation. **Journal of Applied Bacteriology**, 80, 545-550, 1996.

ZHANG, Y. K.; TANG, J. Y.; WANG, G. L.; ZHANG, M.; HU, X. Y. Facile synthesis of submicron  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$  crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. **Journal of Crystal Growth**, 294, 278–282, 2006.



Anexo II: Exemplo de cálculo do efeito das variáveis trabalhadas no planejamento fatorial  $2^3$ .

Para exemplo de cálculo será utilizado o efeito da temperatura (limites superior + e inferior -) e serão considerados os resultados obtidos com o planejamento fatorial  $2^3$  para o laurato de lantânio. A tabela abaixo é um resumo da tabela 11 e foi exemplificado apenas o que é relativo a temperatura para facilitar o entendimento dos cálculos.

$$X_{(\text{temperatura})} = \frac{2 \cdot (\Sigma_+ - \Sigma_-)}{2^3}$$

Tabela correspondente aos resultados obtidos para a esterificação do ácido láurico com  $\text{LaL}_3$

Variável		Condição de reação	Resultados
Exp	T	Temperatura (°C)	Éster (%)
41	-1	100	29,81
42	+1	140	79,73
43	-1	100	32,61
44	-1	100	20,35
45	+1	140	62,45
46	-1	100	20,10
47	+1	140	90,50
48	+1	140	64,98
49	0	120	52,99
50	0	120	53,06
51	0	120	52,98

$$X_{(\text{temperatura})} = \frac{(79,73 + 62,45 + 90,50 + 64,98) - (29,81 + 32,61 + 20,35 + 20,10)}{4} =$$

$$X_{(\text{temperatura})} = \frac{(297,66) - (102,87)}{4} =$$

$$X_{(\text{temperatura})} = \frac{194,79}{4} =$$

$$X_{(\text{temperatura})} = 48,74 \text{ p.p.}$$

$\Sigma_+$  → Somatório dos valores de conversão em éster obtidos no limite superior de temperatura

$\Sigma_-$  → Somatório dos valores de conversão em éster obtidos no limite inferior de temperatura

## Anexo III

## PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS

**Fabio da Silva Lisboa** ; Caludiney S. Cordeiro ; ZATTA, L. ; José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski ; Fernando Wypych . Esterificação (M)Etílica do Ácido Láurico Utilizando Laurato de Lantânio Lamelar como Catalisador. In: 4º Congresso Internacional de Bioenergia, 1º Congresso Brasileiro de Geração de Energia Distribuída e Energias Renováveis e II BIOTech Fair, 2009, Curitiba. 4º Congresso Internacional de Bioenergia, 1º Congresso Brasileiro de Geração de Energia Distribuída e Energias Renováveis e II BIOTech Fair, 2009.

**Fabio da Silva Lisboa** ; Caludiney S. Cordeiro ; RAMOS, L. P. ; WYPYCH, F. . Síntese, Caracterização e Comportamento Catalítico do Laurato de Cobre (II) em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico. In: 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2009, Brasília. 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2009. v. 3.

**Fabio da Silva Lisboa** ; Caludiney S. Cordeiro ; RAMOS, L. P. ; WYPYCH, F. . Síntese, Caracterização e comportamento Catalítico do Laurato de Manganês (II) em Reações de Esterificação M(Etílica) do Ácido Láurico. In: 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2009, Brasília. 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. v. 3.

**Fabio da Silva Lisboa** ; Gregório Guadalupe Carbajal Arízaga ; Fernando Wypych . Carboxilatos Laminares como Catalizadores en Reacciones de Esterificación (Producción de Biodiesel). In: XI Congreso Mexicano de Catálisis, 2009, Ensenada, B.C.. XI Congreso Mexicano de Catálisis, 2009.

**Fabio da Silva Lisboa** ; Swami Arêa Maruyama ; Caludiney S. Cordeiro ; Fernando Wypych ; RAMOS, L. P. . Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica do Laurato de Lantânio em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico. In: XVII Encontro de Química da Região Sul SBQ-Sul, 2009, Rio Grande. XVII Encontro de Química da Região Sul SBQ-Sul, 2009.

Swami Arêa Maruyama ; **Fabio S. Lisboa** ; Fernando Wypych. Benzoato de Cobre (II) Como Catalisador Heterogêneo Para a Produção de Benzoato de Metila. In: XVII Encontro de Química da Região Sul SBQ-Sul, 2009, Rio Grande. XVII Encontro de Química da Região Sul SBQ-Sul, 2009.

## ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

**Fabio da Silva Lisboa** ; Gregório Guadalupe Carbajal Arízaga ; Fernando Wypych. Layered carboxylates and hydroxide salts as esterification catalysts for the production of biodiesel. Topics in Catalysis, 2010.

## ARTIGO SUBMETIDO

Claudiney Soares Cordeiro, Gregório Guadalupe Carbajal Arizaga, **Fábio da Silva Lisboa**, Fernando Wypych and Luiz Pereira Ramos. Esterification and

transesterification of fatty acids using layered zinc carboxylates as reaction catalysts. Submetido ao Journal of the Brazilian Chemical Society em 10/12/2009, revisado em 04/02/2010.

#### PRODUÇÃO TÉCNICA

**LISBOA, Fábio da Silva** ; WYPYCH, F. . Processo de obtenção de ésteres de ácidos graxos por transesterificação..... 2009.

RAMOS, L. P. ; Caludiney S. Cordeiro ; WYPYCH, F. ; **Fábio da Silva Lisboa**. Processo de obtenção de ésteres de ácidos graxos por transesterificação..... 2009.