

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

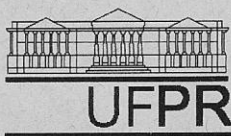
SWAMI ARÊA MARUYAMA

BENZOATOS LAMELARES COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A
PRODUÇÃO DE BENZOATO DE METILA

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

Curitiba
2010

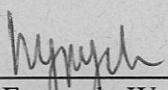


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

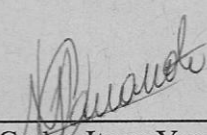
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos nove dias do mês de dezembro de 2010, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a centésima nonagésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Fernando Wypych (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Heloise de Oliveira Pastore (UNICAMP). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **SWAMI ARÊA MARUYAMA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**BENZOATOS LAMEARES COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BENZOATO DE METILA**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovado do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

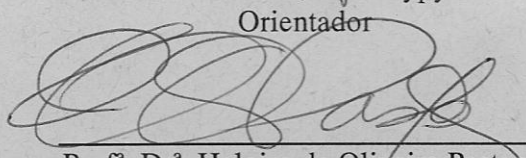
Curitiba, 09 de dezembro de 2010.



Prof. Dr. Fernando Wypych
Orientador



Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Examinador



Prof.ª Dr.ª Heloise de Oliveira Pastore
Examinador

Dedico este trabalho aos meus pais.

E a Karine Priscila Naidek.

"Espere o melhor, prepare-se para
o pior e receba o que vier."

Provérbio chinês

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio por todo o caminho da minha vida e da minha carreira acadêmica.

Ao professor Fernando Wypych pela orientação.

Aos amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Química do Estado Sólido: Aline Hara, Ana Cursino, Fabiana Roberta Gonçalves, Gregório Carbajal Arizaga, Leandro Keiji, Marco Woehl, Marlon Neves e Vanderléia Assmann, pela amizade e momentos de diversão durante todo esse tempo.

Aos amigos do laboratório de fitobiomassa Fabiano Silva e Rafael Marangoni pela amizade e apoio.

Ao laboratório de análise de minerais e rochas LAMIR – UFPR, especialmente ao Dr. José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski e os funcionários Clarice e Rodrigo Secchi, pelas medidas de análise térmica e de DRX que não puderam ser efetuadas no DQUI.

Aos professores Engelbert Foulkenig, Vanderlei Carlos Gadioli e Ieda Maria Kucera.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência dos materiais – PIPE/UFPR, seus professores e funcionários.

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

RESUMO

Benzoato de metila, um éster derivado do ácido benzóico, é um intermediário importante para a preparação de corantes, flavorizantes, plastificantes, perfumes e agroquímicos e é normalmente produzido pela esterificação de Fisher. Entretanto, este método de síntese apresenta problemas como corrosão de equipamentos e geração de grandes volumes de resíduos de caráter ácido, bem como procedimentos exaustivos de purificação. Nesse trabalho são relatados a síntese e caracterização dos benzoatos lamelares de bário, cálcio, magnésio e estrôncio e a investigação do potencial desses materiais como catalisadores em reações de produção de benzoato de metila. Todos os benzoatos metálicos foram sintetizados a partir de uma mesma rota, na qual primeiramente o ácido benzóico foi neutralizado com hidróxido de sódio em quantidades estequiométricas, obtendo-se o benzoato de sódio *in situ*. Em seguida as soluções dos sais dos metais de interesse foram adicionadas a solução de benzoato de sódio, formando dessa forma os benzoatos metálicos lamelares. Os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análises térmicas (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA). Todos os compostos testados como catalisadores apresentaram a capacidade de se reestruturar após a reação, haja visto que os materiais se solubilizam no meio reacional, atuam em meio homogêneo e com a retirada de reagentes em excesso e 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. 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 benzóico 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 as conversões observadas na presença de catalisador foram superiores às conversões térmicas. Nas esterificações metálicas, as melhores conversões em ésteres para todos os catalisadores se situam entre 65 e 80 %. Também foram avaliadas as possibilidades de reuso de todos os benzoatos metálicos lamelares, em três ciclos de reação, demonstrando que esses compostos mantêm a atividade catalítica próxima à inicial, após três ciclos de uso, sendo, portanto, alternativas interessantes para a produção de benzoato de metila.

Palavras-chave: Benzoato de metila, benzoatos metálicos, ésteres.

ABSTRACT

Methyl benzoate, an ester derived from benzoic acid, is an important intermediate for the production of dyes, flavoring compounds, plasticizers, perfumes and agrochemicals and it is produced by Fisher esterification. However, this synthetic method have problems like equipment corrosion and acid waste production, as well exhaustive purification procedures. In this work the synthesis and characterization of benzoates of barium, calcium, magnesium and strontium and the evaluation of the potential of these materials as catalysts in the synthesis of methyl benzoate is reported. All metal benzoates were synthesized using a same route, in which first benzoic acid was neutralized with sodium hydroxide in stoichiometric proportions, resulting in sodium benzoate. Then, solutions of selected metals salts were added to the solution of sodium benzoate, forming the metal benzoate. The solids were characterized by the techniques of X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis (thermogravimetric analysis - TGA and differential thermal analysis - DTA). All the compounds tested as catalysts showed the ability to restructure itself after the reaction. Because the materials are soluble in the reaction media, acting as homogeneous catalysts and, after removing the reactants in excess and cooling the system, they precipitate and can be separated from the reaction media, like heterogeneous catalysts. To investigate this effect, tests were conducted under reflux conditions. Based on preliminary investigation of catalytic activity, studies have been performed employing a 2^3 factorial design, which evaluated the effects of temperature, molar ratio alcohol/acid and percentage of catalyst added to the mass of benzoic acid used. The esterification reaction time was set in two hours and the internal pressure in the reactor was defined by the vapor pressure of the most volatile component present in the reaction media, the methanol. Each experimental condition was investigated without the addition of the catalyst, to evaluate the effect of thermal conversion. In all experimental conditions catalyzed conversions were higher than the thermal reaction conversions. The best esters conversions that were achieved for all the catalysts are between 65 and 80 %. The possibility of recycling of all the metallic benzoates in three cycles of reaction were also studied, showing that these compounds maintain the catalytic activity close to the initial one, after three cycles of use, thus, they are interesting alternatives for the methyl benzoate production.

Keywords: Methyl benzoate, metallic benzoates, esters

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MECANISMO DE AÇÃO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO POROSO.....	6
FIGURA 2 – TIPOS DE ESTRUTURAS LAMELARES EMPREGADAS EM CATÁLISE.....	9
FIGURA 3 – ESTRUTURA DO OCTANOATO DE ZINCO ANIDRO.....	10
FIGURA 4 – ALINHAMENTO PLANAR DO BENZOATO DE CÁLCIO TRIHIDRATADO ATRAVÉS DE ÍONS CÁLCIO.....	13
FIGURA 5- ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE CÁLCIO OBTIDO DA LITERATURA (ADAPTADO DE SDBS-AIST, 2010).....	13
FIGURA 6 – EMPACOTAMENTO DAS LAMELAS DE BENZOATO DE CÁLCIO.....	14
FIGURA 7 – CELA UNITÁRIA DO BENZOATO DE CÁLCIO TRIHIDRATADO.....	14
FIGURA 8 - BENZOATO DE METILA.....	15
FIGURA 9 – YLANG-YLANG (Canaga Odorata).....	16
FIGURA 10 – ESTERIFICAÇÃO DE FISHER.....	16
FIGURA 11 – REATOR MINICLAVE. MARCA: BUCHIGLASSUSTER.....	21
FIGURA 12 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BENZOATO DE BÁRIO, OBTIDO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	24
FIGURA 13 - ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE BÁRIO EM PASTILHA DE KBr.....	24
FIGURA 14 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO BENZOATO DE BÁRIO.....	25
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BENZOATO DE CÁLCIO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	26
FIGURA 16 - ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE CÁLCIO EM PASTILHA DE KBr.....	27
FIGURA 17 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO BENZOATO DE CÁLCIO.....	28
FIGURA 18 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BENZOATO DE MAGNÉSIO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	29
FIGURA 19 - ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE MAGNÉSIO EM PASTILHA DE KBr.....	29
FIGURA 20 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO BENZOATO DE MAGNÉSIO.....	30
FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BENZOATO DE ESTRÔNCIO EM PORTA	31

AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.....	
FIGURA 22 – ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE ESTRÔNCIO EM PASTILHA DE KBr.....	32
FIGURA 23 - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO BENZOATO DE ESTRÔNCIO.....	33
FIGURA 24 - ANÁLISE COMPARATIVA DOS DIFRATOGRAMAS PARA OS BENZOATOS METÁLICOS.....	34
FIGURA 25 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS BENZOATOS METÁLICOS.....	35
FIGURA 26 - ANÁLISE COMPARATIVA DOS ESPECTROS DE FTIR PARA OS BENZOATOS METÁLICOS.....	36
FIGURA 27 – PERFIL DE CONVERSÃO ENTRE OS CATALISADORES.....	45
FIGURA 28 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CATALISADORES ANTES E APÓS DUAS REAÇÕES DE REUSO: (a) BaBz; (b) CaBz; (c) MgBz e (d) SrBz.....	46
FIGURA 29 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS CATALISADORES ANTES E APÓS DUAS REAÇÕES DE REUSO. (a) BaBz; (b) CaBz; (c) MgBz e (d) SrBz.....	47
FIGURA 30 - CONVERSÕES EM ÉSTERES UTILIZANDO BENZOATO DE BÁRIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS.....	49
FIGURA 31 - CONVERSÕES EM ÉSTERES UTILIZANDO BENZOATO DE CÁLCIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS.....	50
FIGURA 32 – CONVERSÃO EM ÉSTERES UTILIZANDO BENZOATO DE MAGNÉSIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS.....	51
FIGURA 33 - CONVERSÃO EM ÉSTERES UTILIZANDO BENZOATO DE ESTRÔNCIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS.....	51
FIGURA 34 – RESULTADOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE BENZOATO DE METILA CATALISADA POR BENZOATO DE BÁRIO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	52
FIGURA 35 - PERFIL DE TURNOVER NUMBER ENTRE OS CATALISADORES.....	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – VALORES DE NÚMERO DE ONDA DOS MODOS VIBRACIONAIS EM cm^{-1}	36
TABELA 2 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CONVERSÃO TÉRMICA.....	38
TABELA 3 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM BaBz.....	39
TABELA 4 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM BaBz.....	40
TABELA 5 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM CaBz.....	40
TABELA 6 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM CaBz.....	41
TABELA 7 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM MgBz.....	42
TABELA 8 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM MgBz.....	42
TABELA 9 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM SrBz.....	43
TABELA 10 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM SrBz.....	44
TABELA 11 – RESUMO DOS EXPERIMENTOS PERTENCENTES A CADA CONJUNTO.....	45
TABELA 12- RESULTADOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE BENZOATO DE METILA CATALISADA POR BENZOATO DE BÁRIO EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	52
TABELA 13 – PERFIL DE TURNOVER NUMBER ENTRE OS CATALISADORES.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS

ACS- American Chemical Society

AOCS- American oil chemist's society

BaBz- Benzoato de bário

Ba[C₆H₅COO]₂- Fórmula molecular do benzoato de bário anidro

CaBz- Benzoato de cálcio

Ca[C₆H₅COO]₂ .3H₂O- Fórmula molecular do benzoato de cálcio trihidratado

CAT- Catalisador

DRX- Difração de raios-X de pó

DTA- Análise térmica diferencial (Differential thermal analysis)

EPA- Environmental protection agency

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
(Fourier transform infrared spectroscopy)

LZ- Laurato de zinco

MgBz- Benzoato de magnésio

Mg[C₆H₅COO]₂ .3H₂O- Fórmula molecular do benzoato de magnésio trihidratado

P.P- Pontos percentuais

RM- Razão molar

Sen= seno

SrBz- Benzoato de estrôncio

Sr[C₆H₅COO]₂ .H₂O- Fórmula molecular do benzoato de estrôncio monohidratado

T- Temperatura

TGA- Análise termogravimétrica.

TOF- Turnover frequency

TON- Turnover number

λ- Lambda (medida de comprimento de onda)

θ- Theta (medida de ângulos)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	2
1.2 Objetivos específicos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Catálise	3
2.1.1 Catálise homogênea	5
2.1.2 Catálise heterogênea	6
2.2 Benzoatos metálicos	11
2.2.1 Métodos de obtenção	11
2.2.2 Estrutura dos benzoatos metálicos	12
2.3 Benzoato de metila	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Síntese dos benzoatos metálicos	18
3.1.1 Síntese do benzoato de bário	19
3.1.2 Síntese do benzoato de cálcio	19
3.1.3 Síntese do benzoato de magnésio	19
3.1.4 Síntese do benzoato de estrôncio	20
3.2 Técnicas utilizadas para a caracterização de benzoatos metálicos sintetizados	20
3.3 Atividade catalítica dos benzoatos metálicos em reações de esterificação metílica do ácido benzóico.	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Caracterização dos compostos sintetizados	23
4.1.1 Benzoato de bário	23
4.1.2 Benzoato de cálcio	27
4.1.3 Benzoato de magnésio	29
4.1.4 Benzoato de estrôncio	31
4.2 Análise comparativa entre os benzoatos metálicos	34
4.3 Atividade catalítica dos benzoatos metálicos em reações de esterificação metílica do ácido benzóico.	38
4.4 Comparação catalítica entre os benzoatos metálicos para as reações de esterificação metílica do ácido benzóico.	45

4.5 Caracterização dos catalisadores após as reações de esterificação metílica do ácido benzóico.	46
4.6 Testes de reuso dos catalisadores nas reações de esterificação metílica do ácido benzóico.	49
4.7 Conversão de ácido benzóico em benzoato de metila catalisada por benzoato de bário em função do tempo.	52
4.8 Comparação de turnover number entre os catalisadores testados.	54
5 CONCLUSÕES.	56
6 TRABALHOS FUTUROS.	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	58
ANEXOS.	63

1 INTRODUÇÃO

A preocupação do impacto dos processos químicos no meio ambiente só começou no final dos anos 60, com um relato da organização das nações unidas de que a poluição seria um produto da ineficiência dos processos produtivos, que resultam em matéria-prima desperdiçada. Desde então, surgiu a terminologia “química verde”, para definir o emprego de métodos químicos cujo principal objetivo seja a redução ou eliminação de produtos e sub-produtos de cunho agressivo ao meio ambiente, bem como solventes e reagentes que tenham efeitos negativos similares. No ano de 1996, a química verde foi introduzida nos EUA através da agência de proteção ambiental americana, a EPA, com a colaboração do Green Chemistry Institute e da ACS (American Chemical Society). Atualmente, existem prêmios criados para incentivar o desenvolvimento de novas tecnologias, por parte dos pesquisadores, empregando os princípios da química verde.

O fenômeno de catálise, em que a adição de compostos que não fazem parte da estequiometria de uma reação aumenta a velocidade da mesma sem serem consumidos no processo, ganhou muito destaque no âmbito da química verde, devido ao fato de catalisadores reduzirem a energia de ativação da reação e reagentes estequiométricos gastos em um processo, bem como o seu custo e a quantidade de subprodutos gerados.

Visando suplantando as desvantagens do processo industrial de produção de biodiesel, que obedece a muitos dos princípios da química verde, Cordeiro (2008) realizou experimentos envolvendo ácido láurico comercial e metanol como reagentes e laurato de zinco lamelar como catalisador, em reações de interesse na produção de biodiesel. Foi 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.

O Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) da UFPR testou outros carboxilatos metálicos lamelares, à base de cobre, níquel, manganês e lantânio, para verificar se estes também possuíam atividade frente aos dois tipos de reações de interesse na produção de biodiesel mencionados acima, e também foram obtidos bons resultados na produção de monoésteres alquílicos.

Com base nos resultados obtidos no LQES, foi proposto o teste de uma classe alternativa de carboxilatos metálicos, os benzoatos metálicos lamelares,

como catalisadores frente a reação de produção do éster benzoato de metila mais utilizada no âmbito industrial, a esterificação de Fisher, que também apresentam desvantagens similares ao processo de produção industrial de biodiesel.

Portanto, nesse trabalho serão apresentadas as sínteses dos aril-carboxilatos derivados do ácido benzóico com os metais bário, cálcio, magnésio e estrôncio, assim como os testes de atividade catalítica para reações de esterificação metílica do ácido benzóico comercial.

A escolha do benzoato de metila se deve ao fato dele ser um produto que apresentar um alto valor agregado e possuir mais aplicações na indústria química do que o biodiesel, sendo utilizado como um intermediário importante para a preparação de corantes, flavorizantes, plastificantes, solventes, perfumes, agroquímicos, fármacos, entre outros.

1.1 Objetivo geral

Desenvolver um processo de esterificação de ácido benzóico que vise suplantiar as desvantagens operacionais da esterificação de Fisher.

1.2 Objetivos específicos

Realizar um estudo das condições de síntese dos benzoatos metálicos visando a síntese de materiais puros e com estruturas lamelares.

Caracterizar esses materiais por técnicas instrumentais variadas como objetivo de conhecer as suas composições e estruturas.

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, analisando-os após cada uso no intuito de avaliar a preservação da sua estrutura original.

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 Catálise

O fenômeno de catálise é a chave para o sucesso de muitas reações químicas. A maioria dos processos químicos industriais e quase todas as reações biológicas dependem de tal fenômeno. Inclusive, um dos principais requisitos para que um determinado processo químico receba a denominação “sustentável” é a otimização dos recursos utilizados, bem como deixar materiais suficientes para as gerações futuras. Neste ponto, o fenômeno de catálise apresenta um importante papel no sentido de alcançar tal objetivo (Rothemberg, 2008).

O fenômeno acontece quando um composto que não faz parte de uma reação é adicionado a um sistema, reduzindo a energia de ativação da reação e aumentando a velocidade da mesma. Tal composto é denominado catalisador. Como o mesmo não é consumido no processo, cada molécula de catalisador pode participar de vários ciclos consecutivos, portanto é necessária apenas uma pequena quantidade de catalisador em relação aos reagentes (Atkins, 1999).

Um catalisador ideal não seria consumido, mas, na prática, este não é o caso. Durante várias reações, um catalisador sofre mudanças químicas, reduzindo a sua atividade (desativações), com isso, o mesmo necessita ser regenerado ou substituído. Dependendo do tipo de catalisador, que pode ser homogêneo ou heterogêneo, o efeito da desativação pode ser mais pronunciado. Uma discussão detalhada de cada tipo de catalisador será apresentada nas seções 2.1.1 e 2.2.2.

A principal vantagem da catálise é a possibilidade de sintetizar o produto desejado com mais rapidez, usando menos reagentes e gerando menos resíduos. (Rotherberg, 2008; Hagen, 2006). Isso torna os catalisadores responsáveis por 60 % de todos os produtos químicos sintetizados e estão presentes em 90 % de todos os processos químicos. Estima-se que 33 % de todos os materiais produzidos nos EUA atualmente envolvam catalisadores em alguma etapa da cadeia de produção, e os catalisadores movimentam 10 bilhões de dólares nos seguintes setores: refinaria de petróleo, química fina, plásticos e conversores catalíticos de automóveis (Centi e Perathorner, 2008a; Shiju e Guilantis, 2009). Os esforços realizados na pesquisa na área de catálise visam a simplificação de novos processos, o desenvolvimento de processos mais baratos, bem como a melhoria dos processos existentes, a produção

de novos catalisadores e a elucidação dos mecanismos de reações catalisadas (Carreno *et. al.*, 2002; Ryckzkowski, 2001).

Catalisadores são empregados em diversas reações desde antigamente, mesmo com os princípios catalíticos não determinados. Exemplos proeminentes são a fermentação de sacarose (açúcar comum) para etanol e a conversão de etanol para ácido acético, ambas catalisadas por enzimas (biocatalisadores). Mas o desenvolvimento científico da catálise só foi iniciado cerca de duzentos anos atrás, com a descoberta dos seus conceitos fundamentais por Humphry Davy e Wilhelm Ostwald em 1800. O termo catálise foi definido em 1836 por Berzelius, após reconhecer uma “força” que governava a química de várias reações reportadas por outros cientistas e para explicar várias reações de decomposição: reações que são aceleradas por substâncias que permanecem inalteradas após a reação. Ele assumiu que os catalisadores tinham poderes especiais que poderiam influenciar a afinidade de substâncias químicas (Armor, 2010; Carreno *et. al.*, 2002)

Embora diversos processos naturais envolvam catálise, como digestão, fermentação e outros governados por enzimas, os primeiros processos catalíticos “artificiais” foram criados por volta de 1750, visando a produção em larga escala de produtos químicos essenciais, como ácido sulfúrico em 1746, amônia em 1910 e metanol em 1923 (Armor, 2010; Hinrichsen, 1999).

A taxa reagente/catalisador reflete a eficiência do mesmo, e ela é medida de dois modos: número de turnover (turnover number (TON), em inglês) ou frequência de turnover (turnover frequency (TOF), em inglês). Tais dados são muito importantes para comparar a eficiência entre dois ou mais catalisadores e as suas definições variam de acordo com os tipos de catálise (Hagen, 2006).

Em catálise homogênea, TON é o número de ciclos que um catalisador pode participar antes de ser desativado, ou o número de moléculas A que uma molécula de catalisador pode converter (“turnover”) em moléculas B. TOF é definido como TON/tempo, com o tempo sendo em segundos, minutos, horas, etc. Em catálise heterogênea, TON e TOF são calculados por sítio ativo ou gramas de catalisador, porque normalmente não é conhecido o número de moléculas de catalisador existentes na superfície do mesmo (Rothemberg, 2008).

A presença de impurezas nos processos catalíticos é um sério problema que torna absolutamente crucial a boa qualidade dos materiais de partida, pois tais impurezas podem atuar envenenando um catalisador ou alterando a sua

seletividade. Isso acontece porque o catalisador está presente em um sistema em pequenas quantidades, e os seus centros ativos são muito reativos com todas as espécies de reagentes.

2.1.1 Catálise Homogênea

Na catalise homogênea tanto o catalisador quanto os demais reagentes estão em uma única fase, líquida ou gasosa, sendo que cada átomo individual possui atividade catalítica (Rothemberg, 2008). As principais vantagens dos catalisadores homogêneos são: a alta difusão no meio reacional, alta seletividade, menor dificuldade de sofrerem desativação, menos energia é gasta nesses processos e o mecanismo das reações catalisadas por eles é conhecido. Devido a essas vantagens, principalmente a alta difusão no meio reacional, os catalisadores homogêneos apresentam alta atividade por massa unitária, e a alta mobilidade das moléculas na mistura resulta em mais colisões com as moléculas de substrato. Os reagentes podem se aproximar dos centros catalíticos em qualquer direção, e uma reação em um centro ativo não bloqueia centros vizinhos. Esses fatos justificam as condições reacionais brandas e a pequena quantidade de catalisador empregada neste tipo de processo. O principal problema de um catalisador homogêneo é que é difícil de separá-lo dos reagentes e produtos, o que o torna difícil de ser recuperado e de ser reutilizado, ocasionando a demanda de métodos de separação dispendiosos, como destilação, extração líquido-líquido, troca iônica, etc. (Cornils e Herrmann, 2003; Rothemberg, 2008; Hagen, 2006).

Diversos tipos de compostos químicos são utilizados como catalisadores homogêneos na indústria química. Alguns exemplos são cloreto de índio (III), hidróxido de potássio, hidróxido de amônio quaternário e cloreto de cobre, empregados em etapas de síntese da vitamina E (Bonrath *et. al.*, 2007), metóxido de sódio ou potássio durante a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja (Cordeiro, 2008), complexos de ródio em reações de produção de ácido acético, complexos de cobalto no processo de síntese de alcoóis a partir de olefinas, entre outros (Cornils e Herrmann, 2003). Mesmo correspondente a apenas 25 % de todos os processos industriais, a catálise homogênea está presente em quase todas as áreas da indústria química, demonstrando que, mesmo com as suas desvantagens em

relação à remoção e recuperação do catalisador, ela ainda apresenta enorme relevância no cenário industrial (Cornils e Herrmann, 2003).

2.1.2 Catálise Heterogênea

Na catálise heterogênea, reagentes e catalisador estão em fases diferentes. Desta maneira, é muito mais fácil separar o catalisador das demais substâncias do meio reacional, possibilitando o seu reuso de uma maneira simplificada, por uma ou mais vezes e gerando produtos mais puros. Estas vantagens são responsáveis pelo emprego dos catalisadores heterogêneos em 75 % dos processos químicos industriais (Cornils e Herrmann, 2003). O mecanismo de ação de um catalisador heterogêneo obedece a sete etapas que podem ser visualizadas na figura 1, tomando como base uma reação entre gases sobre um catalisador poroso:

- difusão dos reagentes para a superfície do catalisador (1),
- difusão dos mesmos para os poros (2),
- adsorção dos reagentes na superfície interior dos poros (3),
- reação química (4),
- dessorção dos produtos da superfície (5),
- dessorção dos produtos dos poros (6)
- dessorção dos produtos da região em volta do catalisador (7) (Hagen, 2006).

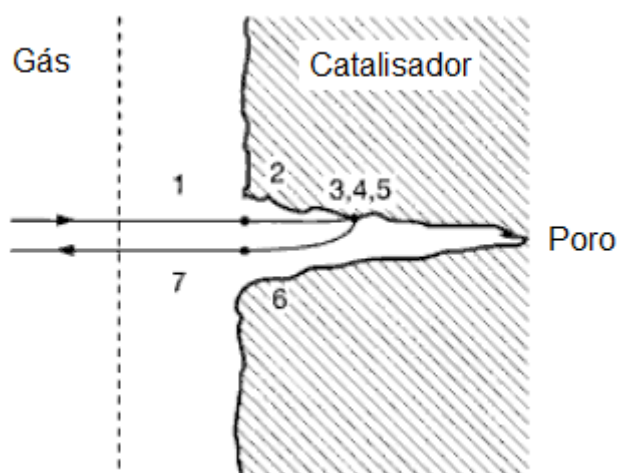


FIGURA 1- MECANISMO DE AÇÃO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO POROSO. (ADAPTADO DE Hagen, 2006)

A adsorção química dos reagentes e produtos na superfície do catalisador é tão importante que a etapa de reação química não pode ser considerada de modo

independente das etapas de adsorção e desorção. Os principais problemas de um catalisador heterogêneo é que a difusão de tal tipo de catalisador por um sistema é muito limitada e altas quantidades de energia são gastas nos processos que os envolvem, além de terem maior probabilidade de sofrerem desativação dos seus sítios ativos, já que os mesmos são ativos apenas na superfície do catalisador, e não em todas as direções, como é o caso dos catalisadores homogêneos.

Outra característica intrínseca a esta classe de catalisadores é a falta de mecanismos de reação bem estabelecidos. Os catalisadores heterogêneos possuem um mecanismo de ação em comum, mas é a elucidação do mecanismo para um tipo específico de reação executada em meio heterogêneo não é uma tarefa fácil. Para contornar tal problema, diversas características podem ser pesquisadas, como área superficial, porosidade, tamanho de partículas, estrutura e morfologia, composição química da superfície, acidez/basicidade de catalisadores heterogêneos, etc. (Weitkamp *et. al.*, 2008).

Embora muitas reações empregando catalisadores heterogêneos tenham sido descritas na literatura, todas apresentam problemas quando aplicadas no setor industrial. Tais problemas incluem: desempenho catalítico (seletividade, atividade, produtividade e instabilidade) insuficiente de catalisadores desenvolvidos no meio acadêmico, falta de tempo e dinheiro para encontrar um catalisador comercialmente adequado e alta demanda de pureza de reagentes e controle das condições reacionais (Blaser, 2000; Blaser e Studer, 1999).

Catalisadores heterogêneos empregados na indústria são geralmente compostos de metais de transição como níquel, cobalto, platina, paládio, ferro, cobre e zinco, assim como diversos catalisadores homogêneos (Blaser, 2000). Mas a principal diferença no uso desses metais entre cada tipo de catálise é que eles são usados de forma homogênea como complexos metálicos, associados com outros ânions, enquanto que de modo heterogêneo são usados nas suas formas metálicas inalteradas, muitas vezes dispersas no sistema. Como exemplo pode ser citada a aplicação de níquel metálico em pó durante a hidrogenação de óleos vegetais para produção de margarina (Fernández *et. al.*, 2007), ou suportadas em uma superfície apropriada, tendo como exemplo o caso do emprego de platina ou paládio metálico aplicados em um suporte cerâmico, em conversores catalíticos de automóveis (Centi e Perathorner, 2008a; Ramanathan *et. al.*, 2004). Os óxidos de metais de transição também apresentam importantes aplicações, tendo como exemplo o uso de óxidos

de cromo e de alumínio como catalisadores em leito fluidizado visando a destruição de efluentes da indústria nuclear (Ismagilov et. al., 2000).

Uma classe de materiais empregados como catalisadores heterogêneos que tem recebido grande destaque nos âmbitos científico e industrial é a dos materiais lamelares, com as suas estruturas constituintes de lamelas empilhadas (do inglês, “stacked layers”). Entre os diversos tipos de estruturas lamelares, três apresentam alta relevância em catálise: (a) compostos do tipo hidrotalcita ou hidróxidos duplos lamelares (HDLs), (b) argilominerais variados (exemplo de um argilomineral trocador catiônico do tipo 2:1) (c) perovskitas lamelares (Centi e Perathorner, 2008b). Tais estruturas podem ser visualizadas na figura 2.

Os HDLs são utilizados em produção de gás hidrogênio, craqueamento de nafta, reações de transesterificação e isomerização e hidrogenação de monóxido de carbono, além de serem suportes para a redução de enxofre em gasolina proveniente de processos de craqueamento catalítico (Crepaldi e Valim, 1998). Além disso, servem de matrizes para imobilização de catalisadores, como estudado no próprio LQES (Halma et. al., 2009; Nakagaki et. al., 2005; Wypych et. al., 2005; Wypych et. al., 2003).

Argilominerais, especialmente tratados com ácidos, são usadas a mais de oitenta anos como catalisadores industriais e em diversas reações catalisadas por ácidos, como montmorilonitas tratadas com ácido em craqueamento de hidrocarbonetos, reações de alquilação, esterificação, isomerização, entre outros (Centi e Perathorner, 2008b; Kawabata et. al., 2003). O interesse da aplicação das perovskitas lamelares em catálise é recente em relação às demais classes de materiais lamelares, mas as suas aplicações em produção de gases hidrogênio e oxigênio a partir de água e utilizando luz como energia, remoção simultânea de materiais particulados e NO_x , e acoplamento oxidativo de metano justificam o aumento da sua relevância no âmbito científico (Centi e Perathorner, 2008b; Kanade et. al., 2008).

Uma classe de materiais lamelares que merece destaque neste trabalho é a dos carboxilatos metálicos estruturados em duas dimensões ou lamelares, especialmente o laurato de zinco (LZ), produzido a partir da reação entre íons laurato, provenientes da neutralização de ácido láurico com hidróxido de sódio com íons Zn^{2+} derivados da dissociação de cloreto de zinco em água destilada (Cordeiro,

2008). A estrutura de um composto similar ao laurato de zinco, o octanoato de zinco, pode ser visualizado na figura 3.

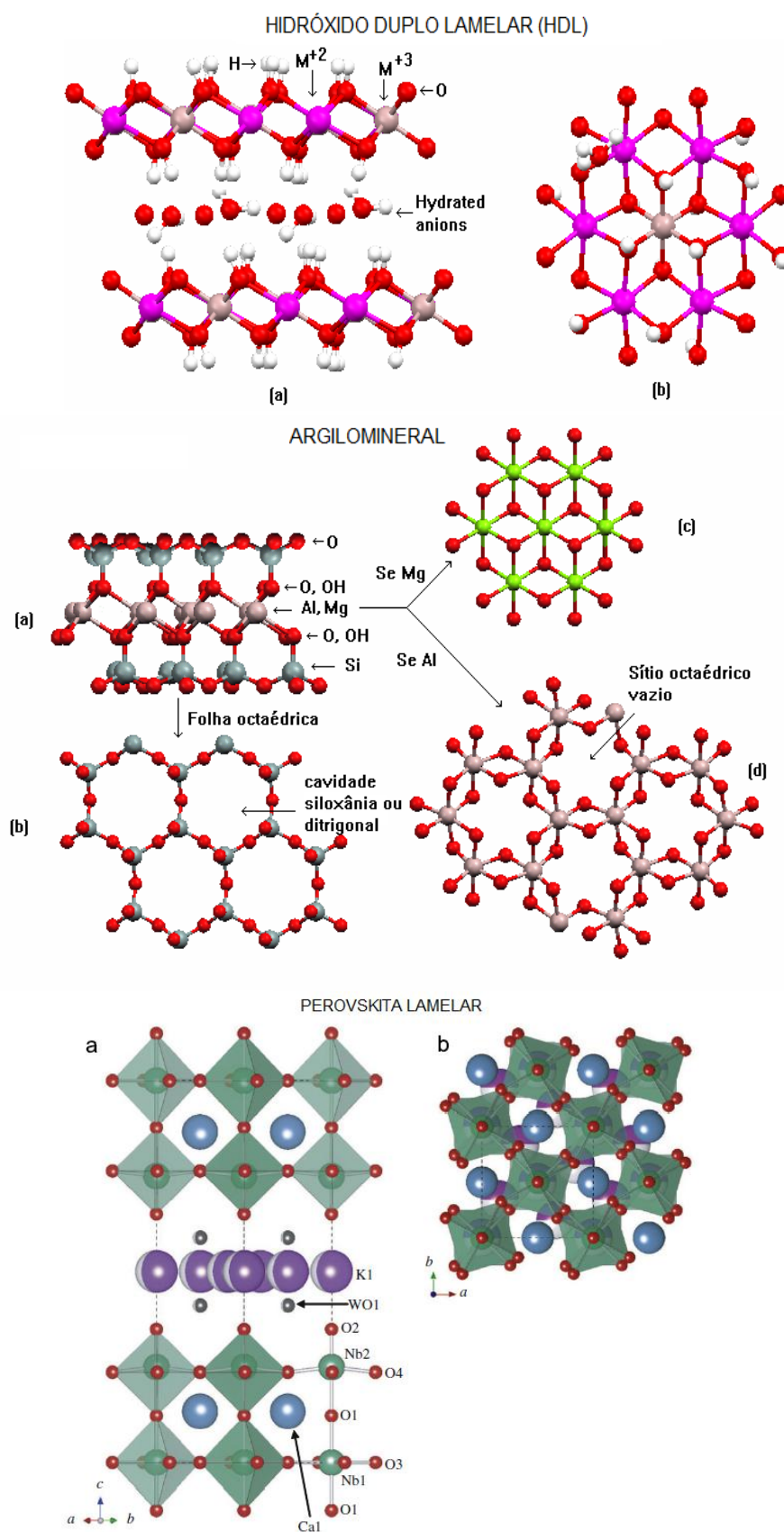


FIGURA 2- TIPOS DE ESTRUTURAS LAMELARES EMPREGADAS EM CATÁLISE.

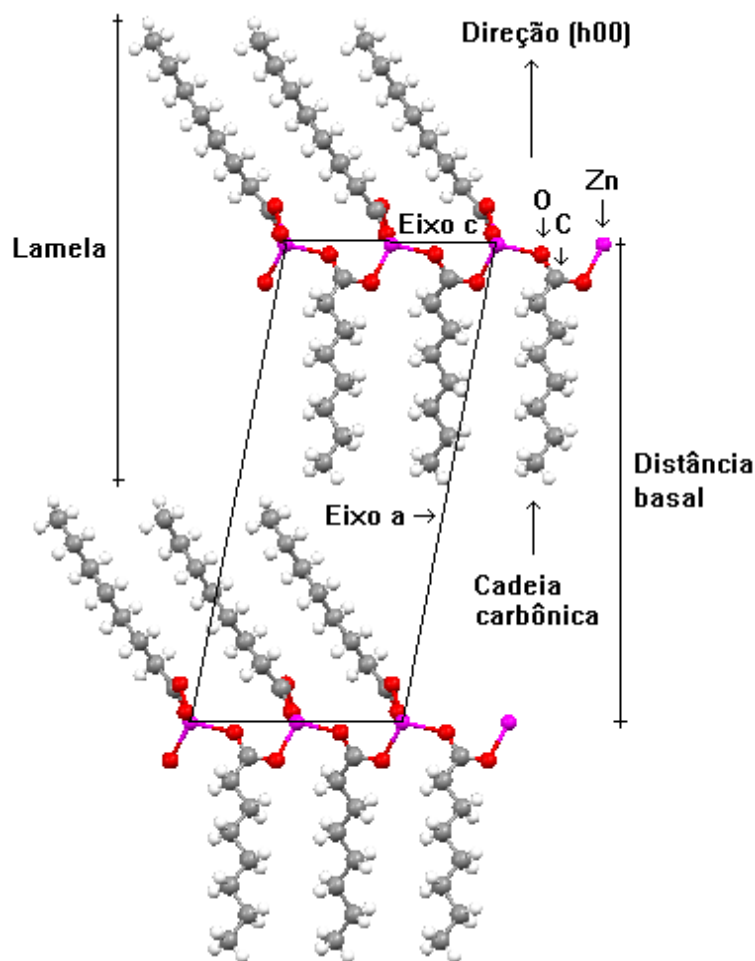


FIGURA 3- ESTRUTURA DO OCTANOATO DE ZINCO ANIDRO. (ADAPTADO DE CCDC, 2008; COD, 2008 e Taylor e Ellis, 2007)

O LZ foi testado como catalisador em reações de produção de laurato de metila a temperaturas entre 100 e 140 °C em ambiente pressurizado, e diversas propriedades catalíticas foram observadas a seu respeito. Durante a reação ele sofre fusão, devido à correspondência da sua faixa de ponto de fusão a temperaturas mais baixas do que as utilizadas nos experimentos, expondo os seus sítios catalíticos em quase todas as direções, análogo ao mecanismo de ação de um catalisador homogêneo. Após resfriar o sistema reacional, o laurato de zinco novamente se solidifica e precipita, tornando a sua recuperação uma etapa de fácil execução, inerente a grande maioria dos catalisadores heterogêneos. Além disso, são alcançadas taxas de conversão de reagentes em produtos da ordem de 97 %, e uma mesma quantidade de catalisador empregada em uma reação pode ser reutilizada por onze vezes seguidas.

A combinação de vantagens das catálises homogênea e heterogênea, além das altas taxas de conversão em éster e da possibilidade de reutilização do laurato de zinco em vários ciclos reacionais motivaram a investigação do comportamento de outros lauratos lamelares de metais de transição, como níquel, cobre, lantânio e manganês em condições reacionais similares às empregadas para o laurato de zinco. Embora os valores de conversão obtidos para estes compostos tenha sido menor em relação ao de zinco, entre 80 e 90 %, todos apresentaram as vantagens observadas para o LZ.

O aspecto promissor dos lauratos metálicos em geral motivou o estudo de uma classe alternativa de carboxilatos, que será abordada a seguir e em todo este trabalho.

2.2 Benzoatos Metálicos

2.2.1 Métodos de obtenção

Os benzoatos metálicos, também chamados de aril-carboxilatos metálicos (Musayev *et. al.*, 1985), são compostos sintetizados a partir do método da precipitação, em que ácido benzóico é neutralizado com hidróxido de sódio dissolvido em água, gerando ânions benzoato *in situ*, com subsequente precipitação do íon a partir da adição de íons metálicos de interesse, que podem ser de metais de transição ou alcalino-terrosos (Siqueira *et. al.*, 2007).

Existem outros métodos de síntese de benzoatos metálicos, como trocar o ácido benzóico e o hidróxido de sódio por benzoato de sódio de alta pureza, dissolver tal benzoato em água destilada, e adicionar a solução contendo o íon metálico desejado (Musayev *et. al.*, 1985), além da síntese hidrotermal, que consiste em misturar ácido benzóico, óxidos metálicos e água e submeter tal mistura a temperaturas da ordem de 100 °C por um período de oito horas (Keli *et. al.*, 1999).

Os principais cuidados que devem ser tomados ao se utilizar o método da precipitação são: controle da concentração dos reagentes e do pH da solução final, para que não ocorra a formação de hidroxibenzoatos ou que o composto sintetizado não apresente alto grau de contaminação de reagentes de partida (ácido benzóico e hidróxido de sódio). O segundo método elimina tal possibilidade de contaminação, já que, ao invés de gerar o benzoato de sódio *in situ*, ele é utilizado como reagente de

partida, simplesmente dissolvendo-o e precipitando-o de modo adequado. Mas o controle da concentração dos reagentes e do pH continuam sendo cruciais, para que o produto final obtido não apresente contaminações de benzoato de sódio não reagido. A síntese hidrotermal é usada esporadicamente, devido à frequente formação de hidroxibenzoatos observada ao se empregar este método.

2.2.2 Estrutura dos benzoatos metálicos

Apenas os benzoatos de metais alcalino-terrosos geram estruturas lamelares, sendo todos isoestruturais (Keli *et. Al* ,1999), portanto, a discussão deste tópico será centrada nesta classe de materiais. A discussão deste tópico tomará como base a estrutura do benzoato de cálcio tridratado.

Analizando o perfil dos difratogramas de raios-X de pó de benzoatos metálicos lamelares, é possível constatar a similaridade dos mesmos, devido a isoestruturalidade e para muitos desses compostos, as reflexões inerentes aos planos cristalográficos (planos basais) podem ser visualizadas em ângulos abaixo de 40° em 2θ (Terakita e Byrn, 2006).

Deste ponto em diante, os eixos cristalográficos das celas unitárias dos benzoatos metálicos serão nomeados de a, b e c, respectivamente. Tal definição é necessária devido ao fato de autores usarem letras diferentes para nomear um mesmo eixo cristalográfico. Terakita e Byrn (2006) e Senkovska e Thewalt (2005) nomeiam de “b” o eixo de maior comprimento, enquanto que Zhang *et. al.* (1999) usa a letra “a” para o mesmo eixo.

A fórmula molecular destes compostos é representada como $[M^{2+}(C_6H_5COO)_2] \cdot xH_2O$, sendo que M^{2+} representa um íon de bário, cálcio, magnésio ou estrôncio e X denomina quantas moléculas de água estão presentes na fórmula mínima. No caso do benzoato de cálcio, a sua fórmula molecular é $[Ca(C_6H_5COO)_2] \cdot 3H_2O$ (SDBS-AIST, 2010), indicando que dois ânions benzoato estão ligados a um átomo de cálcio, gerando um plano cristalográfico, conforme a figura 4. A coordenação dos átomos de oxigênio dos ânions benzoato se dá na forma de ponte em relação ao átomo de cálcio.

Um espectro vibracional na região do infravermelho dos benzoatos de metais alcalino-terrosos apresenta o perfil típico mostrado na figura 5. Alguns modos vibracionais são muito característicos a esses compostos (Pavkovic, 1971),

independente do metal e do número de moléculas de água presentes nas suas estruturas. As vibrações dos estiramentos para os átomos de carbono do anel benzênico e para as ligações C-H geralmente possuem energias bem definidas em 717 e 3027 cm^{-1} , respectivamente. Tais características conferem uma impressão digital (*fingerprint*) a esta classe de compostos (Borawska *et. al*, 2009).

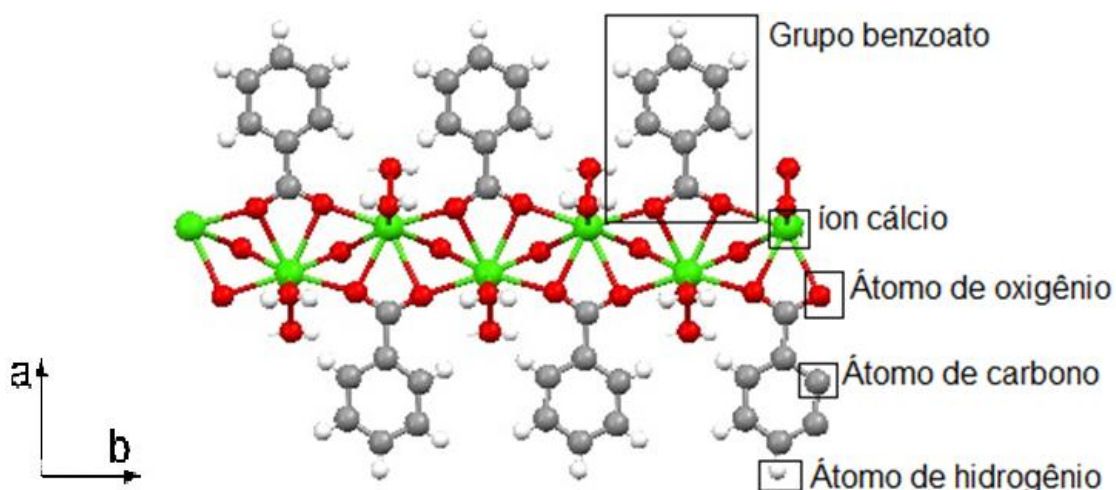


FIGURA 4- ALINHAMENTO PLANAR DO BENZOATO DE CÁLCIO TRIHIDRATADO ATRAVÉS DE ÍONS CÁLCIO. (ADAPTADO DE Terakita e Byrn, 2006)

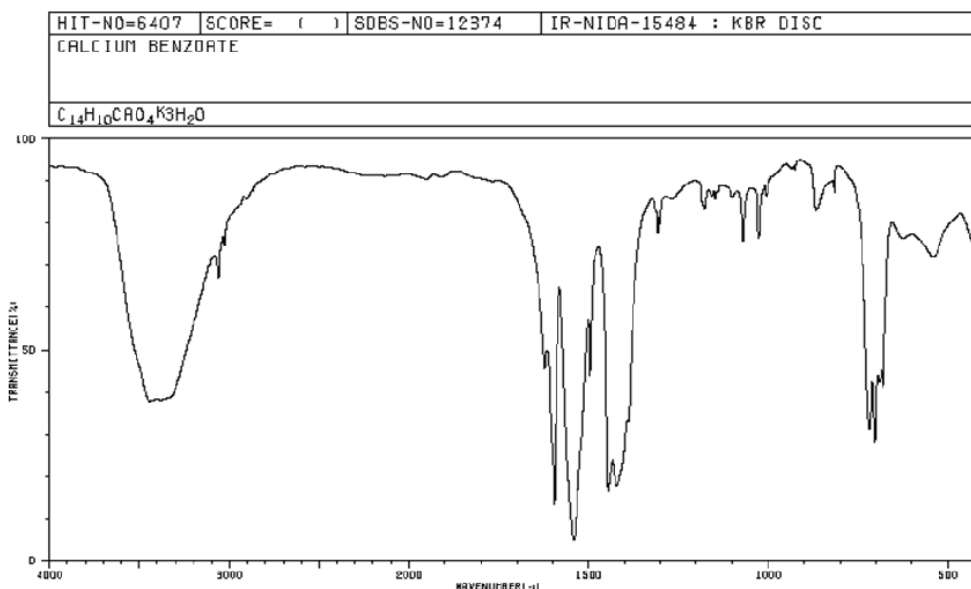


FIGURA 5- ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE CÁLCIO OBTIDO DA LITERATURA (ADAPTADO DE SDBS-AIST, 2010)

O empacotamento das lamelas do benzoato de cálcio ocorre no sentido do eixo cristalográfico “a”, conforme a figura 6, e o aspecto da cela unitária do benzoato de cálcio pode ser conferida na figura 7.

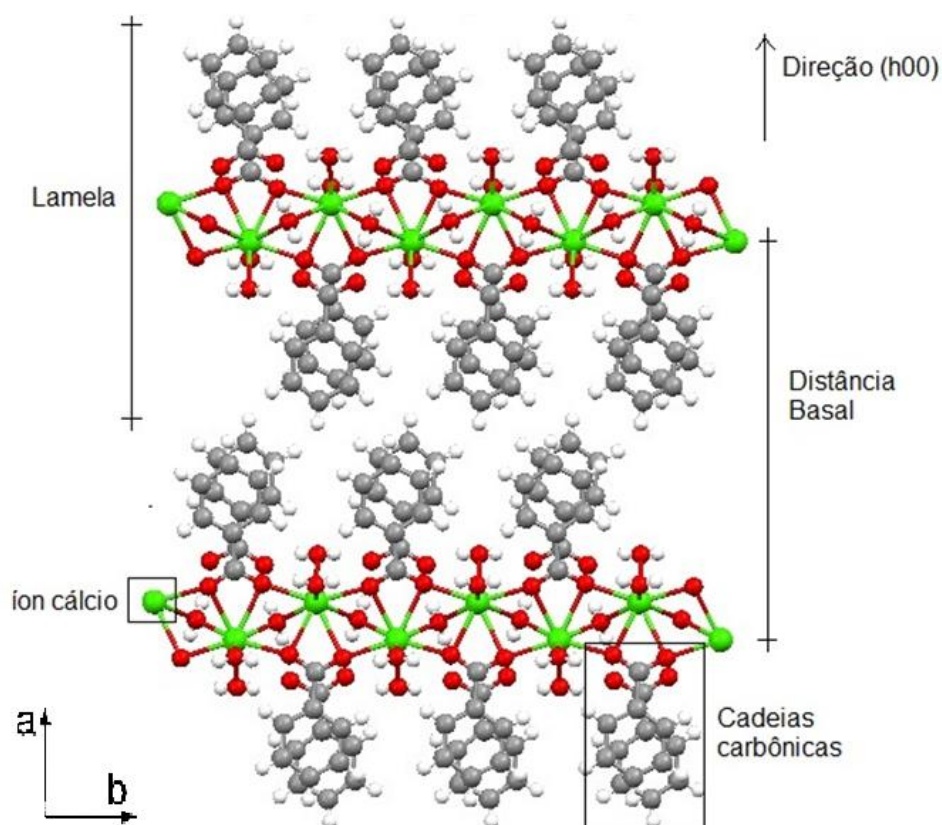


FIGURA 6- EMPACOTAMENTO DAS LAMELAS DE BENZOATO DE CÁLCIO. (ADAPTADO DE Terakita e Byrn, 2006)

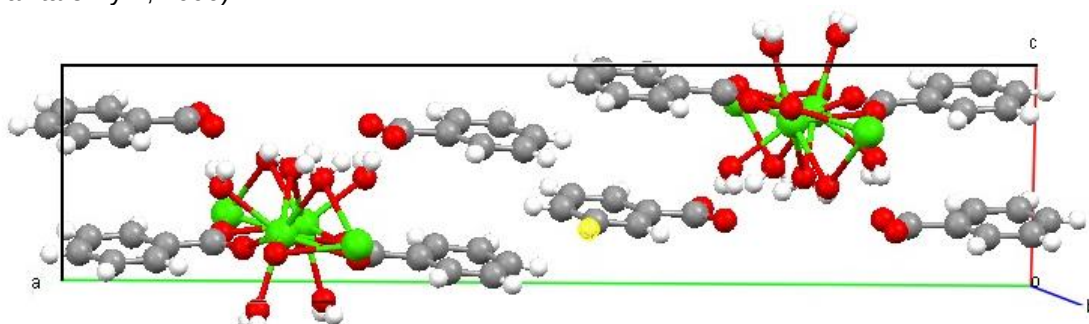


FIGURA 7- CELA UNITÁRIA DO BENZOATO DE CÁLCIO TRIHIDRATADO. (ADAPTADO DE Senkovska e Thewalt, 2005)

Devido a alta organização estrutural, os benzoatos metálicos apresentam pontos de fusão da ordem de 385 °C (Keli *et. al*, 1999). Tal característica os torna adequados para estudos em sistemas reacionais em alta temperatura. A literatura reporta uma limitada gama de produções científicas sobre estes compostos, sendo que o único uso prático conhecido para eles é como bactericida, tomando como exemplo o benzoato de cálcio (Borawska *et. al*, 2009). As características estruturais e térmicas destes compostos os tornam adequados para serem testados como catalisadores na produção do benzoato de metila, que será abordada a seguir.

2.3 Benzoato de metila

O benzoato de metila, cuja estrutura pode ser verificada na figura 8, é uma substância que se apresenta em estado líquido a temperatura ambiente, com ponto de ebulição da ordem de 198 °C, com aspecto incolor e um aroma peculiar. É um intermediário importante para a preparação de corantes, flavorizantes, plastificantes, solventes, perfumes, agroquímicos, biomarcadores de crescimento de fungos e fármacos. Está presente nos óleos essenciais das plantas ylang-ylang (figura 9), tuberosas e cravo da Índia e é vendido comercialmente sob o nome de “óleo de niobe”. É um constituinte necessário para a formulação de odores que procuram imitar o da flor de ylang-ylang natural. É o ingrediente principal do perfume conhecido como Peau d'Espagne e resultados organolépticos positivos são obtidos quando o benzoato de metila é misturado com santal, almíscar, gerânio ou rosas (Farhi *et. al*, 2006; Li *et. al*, 2008; Murfitt e Kolosova, 2000; Parkinson *et. al*, 2008; Parry, 1892; Tang e Li, 2004; Wu *et. al.*, 2008)

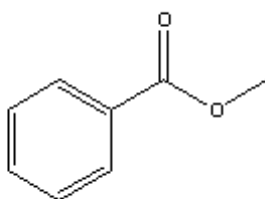


FIGURA 8- BENZOATO DE METILA.

O benzoato de metila, juntamente com os compostos cinamato de metila, jasmonato de metila e salicilato de metila desempenham um importante papel em termos de atração de insetos polinizadores de flores (Dudareva *et. al*, 2000). A volatilidade dessas substâncias também funciona como sinais presentes no ar que ativam a resistência de plantas vizinhas a doenças através da expressão de genes relacionados à defesa. Tal efeito também é válido para tecidos saudáveis de plantas infectadas (Murfitt e Kolosva, 2000). O benzoato de metila pode ser sintetizado de diversas maneiras, sendo que a esterificação de Fisher, cuja reação geral é mostrada na figura 10, é a rota de síntese mais simples e utilizada (Wu *et. al.*, 2008).

O método consiste em adicionar ácido sulfúrico concentrado a uma mistura de ácido benzóico e metanol em excesso, atuando como um catalisador homogêneo. O

metanol é empregado em uma quantidade excessiva no lugar do ácido benzóico para forçar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, que são benzoato de metila e água, além do mesmo ser o componente de menor custo do processo (Solomons, 2000).



FIGURA 10- PLANTA DE YLANG-YLANG (*Cananga Odorata*).

O método consiste em adicionar ácido sulfúrico concentrado a uma mistura de ácido benzóico e metanol em excesso, atuando como um catalisador homogêneo. O metanol é empregado em uma quantidade excessiva no lugar do ácido benzóico para forçar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, que são benzoato de metila e água, além do mesmo ser o componente de menor custo do processo (Solomons, 2000).

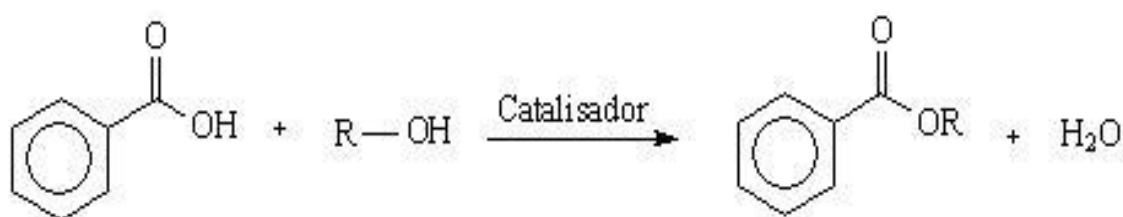


FIGURA 10- REAÇÃO ENVOLVIDA NA ESTERIFICAÇÃO DE FISHER.

A alta produtividade de éster alcançada em um espaço de tempo relativamente curto, ao se comparar o tempo desta síntese com o de outras reações envolvendo catalisadores heterogêneos, é a principal vantagem deste método. No entanto, ele apresenta sérias desvantagens relevantes com a geração de outros produtos (oxidação e hidrólise, por exemplo), corrosão dos equipamentos, procedimentos de purificação exaustivos (devido aos problemas de separar o ácido

do éster) e produção de grandes volumes de resíduos ácidos. Além dos problemas citados, este processo industrialmente importante também sofre devido ao fato de usar solventes orgânicos (Pipus *et. al.*, 2000; Tang e Li, 2004; Wu *et. al.*, 2008).

Alternativas a esterificação de Fisher foram propostas, como o uso de cloretos de ferro e alumínio e sulfato de titânio como catalisadores heterogêneos ácidos. Entretanto, esses catalisadores são facilmente afetados pela água formada como subproduto da reação, além de apresentarem problemas em termos de separação do produto e reutilização do catalisador. Outra rota de síntese envolvendo a carbometoxilação de bromobenzeno em metanol, monóxido de carbono de trietilamina foi desenvolvida, mas a complexidade e o preço do catalisador inviabilizaram a aplicação industrial deste processo (Li *et. al.*, 2008; Tang e Li, 2004; Wu *et. al.*, 2008).

O uso do benzoato de metila como intermediário para a produção de outros compostos de importância industrial, geralmente ésteres derivados de alcoóis mais complexos que o metanol, se dá através da reação de transesterificação, em que benzoato de metila reage com um álcool com ponto de ebulição maior que o do metanol, tendo como exemplo butanol e álcool benzílico, gerando um novo éster (benzoato de butila ou benzila) e metanol como produto secundário. O benzoato de butila é utilizado principalmente na indústria de plastificantes enquanto que o benzoato de benzila é um excelente fixador de perfumes, flavorizante de doces e repelente de mosquitos (Solomons, 2000; Tang e Li, 2004).

Diante dos crescentes desafios econômicos e ecológicos, é de suma importância o desenvolvimento de um processo alternativo que combine alta produtividade com reduzida geração de resíduos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos benzoatos metálicos

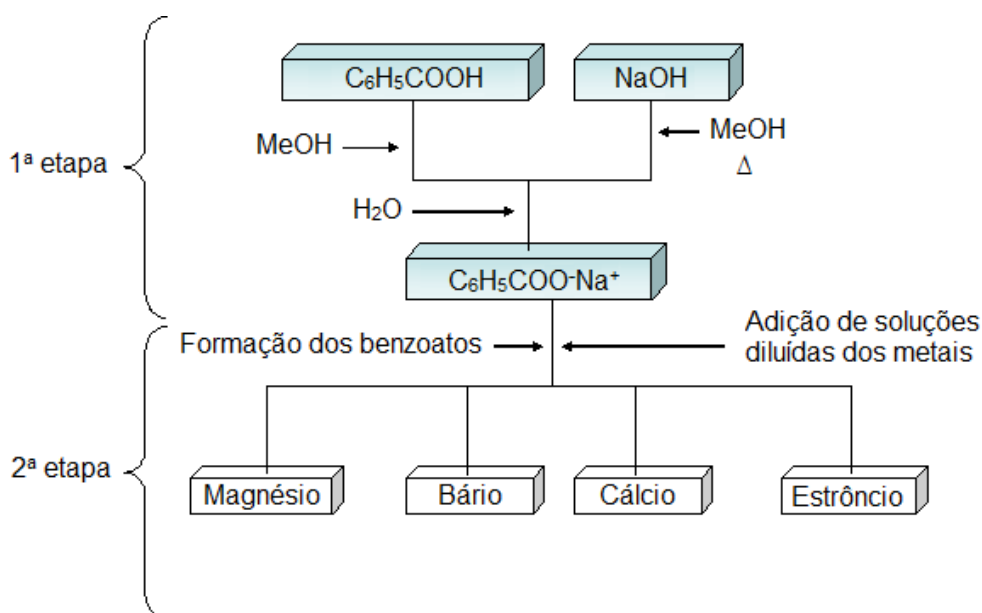
1ª Etapa: Produção do benzoato de sódio

Nesta etapa, 66,2 mmol de ácido benzóico foram totalmente solubilizados em 40 mL de metanol e neutralizados em quantidade estequiométrica ao serem reagidos com uma solução metanólica de hidróxido de sódio contendo 66,2 mmol, previamente preparada sob aquecimento à 50 °C e agitação vigorosa. O precipitado

formado de benzoato de sódio foi solubilizado com a adição de 50 mL de água destilada à temperatura ambiente e sob agitação.

2ª Etapa: Adição das soluções dos sais de metais

Essa etapa transcorreu conforme o descrito nos itens 3.1.1 a 3.1.4. O Esquema 1 mostra o procedimento simplificado de síntese dos benzoatos de bário, cálcio, magnésio e estrôncio.



ESQUEMA 1 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DE CADA BENZOATO METÁLICO

Os sólidos sintetizados foram lavados com água destilada, para eliminar a presença de resíduos dos sais dos metais utilizados na precipitação ou mesmo do benzoato de sódio que não sofreu reação. 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 benzóico.

3.1.1 Síntese do benzoato de bário

Adicionou-se lentamente sob agitação magnética à solução contendo o benzoato de sódio, uma solução diluída de cloreto de bário dihidratado (Vetec, 98,0 %) preparada com 33,1 mmols 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 30 minutos. O sólido formado foi lavado e centrifugado por duas 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. O rendimento total obtido foi de 83,5%.

3.1.2 Síntese do benzoato de cálcio

Uma solução diluída de cloreto de cálcio anidro (Vetec, 98,0 %) preparada com 33,1 mmols 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 branco. O rendimento total obtido foi de 75,9%.

3.1.3 Síntese do benzoato de magnésio

Adicionou-se lentamente uma solução diluída de cloreto de magnésio (II) hexahidratado (Vetec, 99,0 %) preparada com 33,1 mmols em 100 mL de água destilada, sob agitação magnética ocorrendo a formação de um precipitado de coloração branca. Ao final da adição, o sistema foi mantido em agitação por mais 30 minutos. O sólido formado foi lavado e centrifugado por 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 branco finamente dividido. O rendimento total obtido foi de 64,1%.

3.1.4 Síntese do benzoato de estrôncio

A síntese do benzoato de estrôncio foi realizada após a solubilização total do benzoato de sódio em água destilada. À essa solução adicionou-se lentamente uma solução diluída de cloreto de estrôncio dihidratado (Merck, 98,0 %) preparada com 33,1 mmols em 100 mL de água destilada, sob agitação magnética com a formação de um precipitado de coloração branca. Ao final da adição a suspensão foi mantida

em agitação mais 1 hora. O sólido formado foi lavado e centrifugado por 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 fino. O rendimento total obtido foi de 79,7%.

3.2 Técnicas utilizadas para a caracterização dos benzoatos 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 α de $\lambda = 1,5418$ Å, corrente de 30 mA, tensão de 40 KV e velocidade de varredura de 2°.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 benzoatos 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 cm⁻¹ e acumulação de 32 espectros.

A análise térmica (Análise termogravimétrica – TGA e análise térmica diferencial – DTA) foi utilizada para analisar o perfil térmico de decomposição desses compostos, além da composição química. Nas curvas de análise térmica, os materiais apresentam 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 foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo TG/SDTA 851, sob fluxo de oxigênio de 50 mL.min⁻¹, cadinhos de platina, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e na faixa de temperatura de 30 – 1000 °C.

3.3 Atividade catalítica dos benzoatos metálicos em reações de esterificação metílica do ácido benzóico

A atividade catalítica dos benzoatos metálicos foi testada frente a esterificação do ácido Benzóico P.A (98 %), com metanol P.A. (99,8 %).

Os testes foram realizados em um reator modelo miniclave drive marca Büchiglassuster, que pode ser visualizado na figura 11, 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.

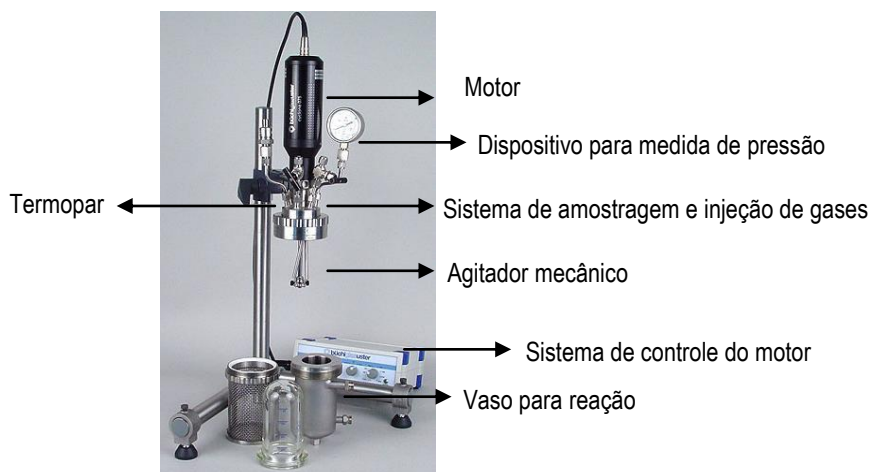


FIGURA 11- REATOR MODELO MINICLAVE. MARCA: BÜCHIGGLASSUSTER

O controle da temperatura foi feito com um sistema de aquecimento circulatório acoplado ao reator através de um banho de óleo mineral termoestatizado 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, em que a influência das variáveis temperatura, razão molar (metanol/ácido benzóico) e porcentagem de catalisador foram avaliadas. Para verificar a repetibilidade do método, o ponto central foi avaliado em triplicata.

Os níveis dos limites superiores e inferiores para cada variável foram: temperatura de 160 °C e 120 °C (ponto central em 140 °C), razão molar (metanol/ácido benzóico) 14:1 e 6:1 (ponto central com razão molar de 10:1) e a porcentagem de catalisador em relação à massa de ácido benzóico adicionado ao meio foi 10 % e 2 % (ponto central em 6 %). Para cada catalisador foram realizados onze experimentos, sendo três deles relativos ao ponto central, totalizando 44 experimentos.

As reações foram conduzidas através das seguintes etapas: o ácido benzóico, o metanol e catalisador foram introduzidos no reator, o qual foi hermeticamente fechado e aquecido, atingindo a temperatura de reação em tempos de 20, 45 e 60

minutos aproximadamente, para as temperaturas de 120, 140 e 160 °C respectivamente. Ao final do período programado para a reação (duas horas), a temperatura do sistema foi diminuída com o auxílio de um ventilador por cerca de 20 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, a 65 °C para o metanol. A pressão do sistema foi governada pela pressão de vapor do metanol, o componente mais volátil no meio reacional. Para as temperaturas de reação de 120, 140 e 160 °C, a pressão foi respectivamente de 2, 4 e 6 bar.

A conversão do ácido benzóico em benzoato de metila foi medida pela metodologia de quantificação do ácido remanescente, método Ca-5a-40 da American Oil Chemist's Society (AOCS). Em que o procedimento foi 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 a utilização de uma matriz comercial bem definida, no caso o ácido benzóico testado.

De acordo com Aranda *et al*, (2008), essas reações também podem ocorrer devido à influência da temperatura, então 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 benzoato de metila, 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 benzóico em éster, foram determinadas para cada benzoato metálico avaliado e a influência de cada variável foi analisada.

A partir do melhor resultado de conversão em éster obtido para a esterificação metílica do ácido benzóico, 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 metanol e água destilada 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 (metanol, ácido benzóico e catalisador) a serem utilizadas nas reações, com o cuidado de manter o volume reacional de reuso sempre muito próximo 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.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos compostos sintetizados

4.1.1 Benzoato de bário

A partir do difratograma de raios X (Figura 12), é possível observar a presença de picos referentes aos planos de reflexão na direção do plano formado pela interação entre íons bário e ânions benzoato ao longo do eixo cristalográfico “a”, tomando-se como referência o alinhamento planar do benzoato de cálcio trihidratado através de íons cálcio (Figura 4- Terakita e Byrn, 2006). Os picos apresentam uma distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 3 e 18° em 2θ , e foram indexados de acordo com Keli *et. Al*, 1999.

Para calcular os parâmetros de cela unitária do benzoato de bário sintetizado, foi utilizada a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), utilizando-se o pico basal de maior ordem possível, ou seja (300), devido ao fato de que este tipo de pico apresenta um erro na casa de 0,01 θ , enquanto que o erro do pico de menor ordem é da ordem de 1 θ . O valor calculado do comprimento da sua maior aresta, correspondente ao plano cristalográfico (h00), foi de 15,07 Å, o que está coerente com o valor apresentado na literatura (15,30 Å).

Em concordância com a literatura, a estruturação da lamela ocorre com a coordenação dos grupamentos benzoatos 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 ácido benzóico (Figura 13).

Modos vibracionais de estiramento em 3059 cm^{-1} são verificados para a ligação C-H e, uma banda estreita em 717 cm^{-1} característica de vibração C-C também é observada (Keli *et. Al*, 1999). As vibrações da ligação carbono oxigênio do

grupamento carboxilato são as que mais contribuem para o entendimento da formação estrutural na forma lamelar do benzoato de bário. Os valores de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato em 1508 e 1399 cm^{-1} fornecem a informação do modo de coordenação do carboxilato ao centro metálico.

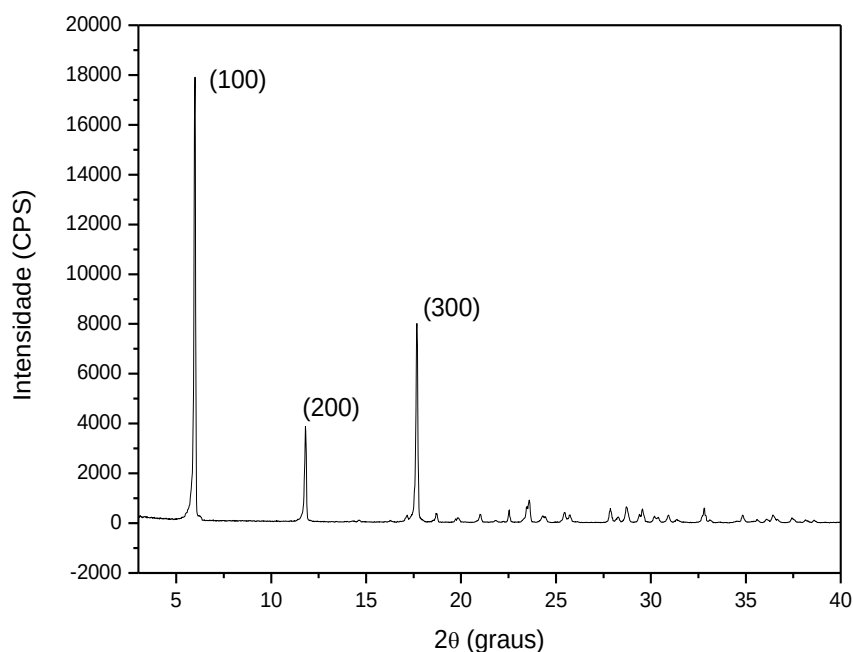


FIGURA 12 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BENZOATO DE BÁRIO, OBTIDO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.

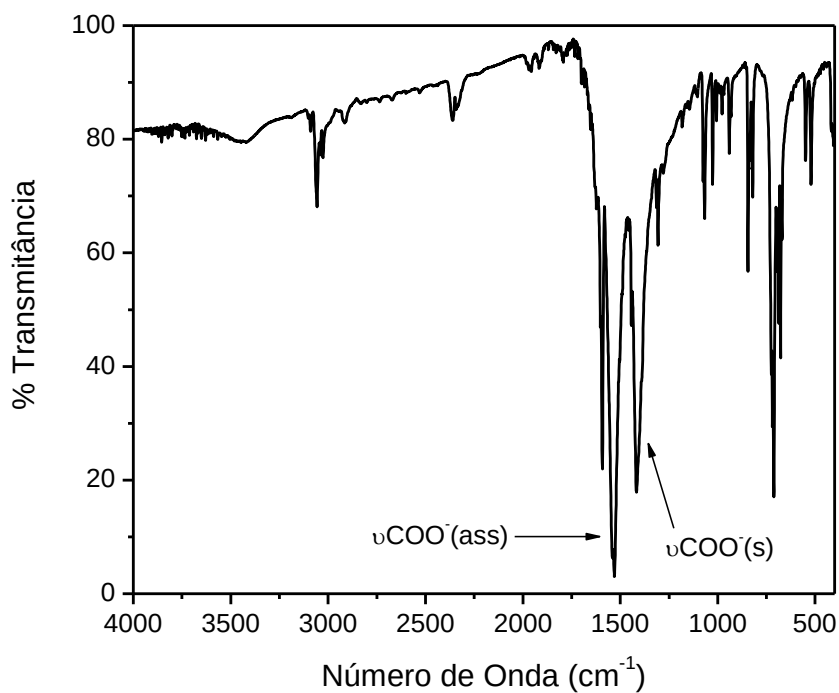


FIGURA 13 – ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE BÁRIO, EM PASTILHA DE KBr.

A diferença em número de onda entre o estiramento assimétrico e o simétrico ($\Delta\nu$) com valor de 109 cm^{-1} indica que o grupo carboxilato está coordenado em forma de ponte entre dois centros metálicos (Arízaga, 2008; Keli *et al.*, 1999, Nakamoto, 1986). Portanto a formação da lamela ocorre pela interação de cada oxigênio presente na extremidade do carboxilato com um centro metálico distinto de bário, como o observado na figura 4.

As curvas de análise térmica (análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)) apresentam processos característicos da classe de compostos a qual pertence o benzoato de bário (Zhang *et al.*, 1992). Nas curvas de TGA (Figura 15), observa-se que inicialmente um pequeno pico endotérmico em 385 °C , o qual pode ser atribuído à fusão do material.

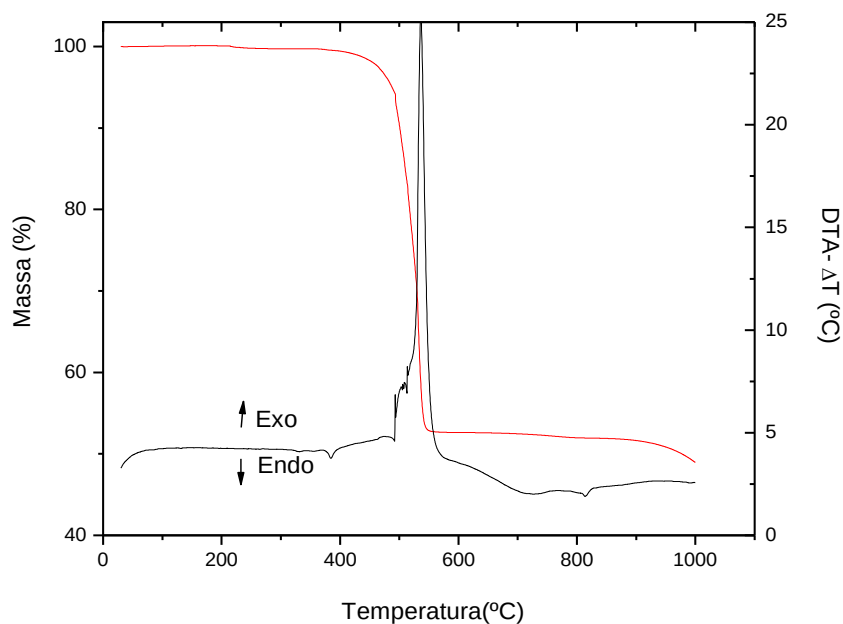


FIGURA 14 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO BENZOATO DE BÁRIO.

Verifica-se ainda com a análise de TGA, entre 400 e 555 °C , uma perda de massa bem acentuada que é acompanhada de um pico exotérmico em 540 °C na curva de DTA, que caracteriza um processo de oxidação de grande parte do material orgânico constituinte da estrutura do benzoato e formação do BaCO_3 . O início da decomposição do carbonato de bário só é observado acima de 880 °C .

Com os resultados da análise térmica foi estipulada a composição do benzoato de bário como sendo $\text{Ba}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]_2$, o que está de acordo com a literatura

(Zhang *et al*, 1992). A porcentagem de BaCO_3 observada foi de 52,07 % enquanto que a porcentagem teórica em função da fórmula proposta, corresponde a 52,01 %.

4.1.2 Benzoato de cálcio

O difratograma de raios X do benzoato de cálcio (Figura 15) apresenta picos referentes aos planos de reflexão na direção do plano formado por uma lamela de benzoato de cálcio posicionada ao longo dos eixos cristalográficos a e b. Os picos podem ser observados na região entre 3 e 20° em 2θ .

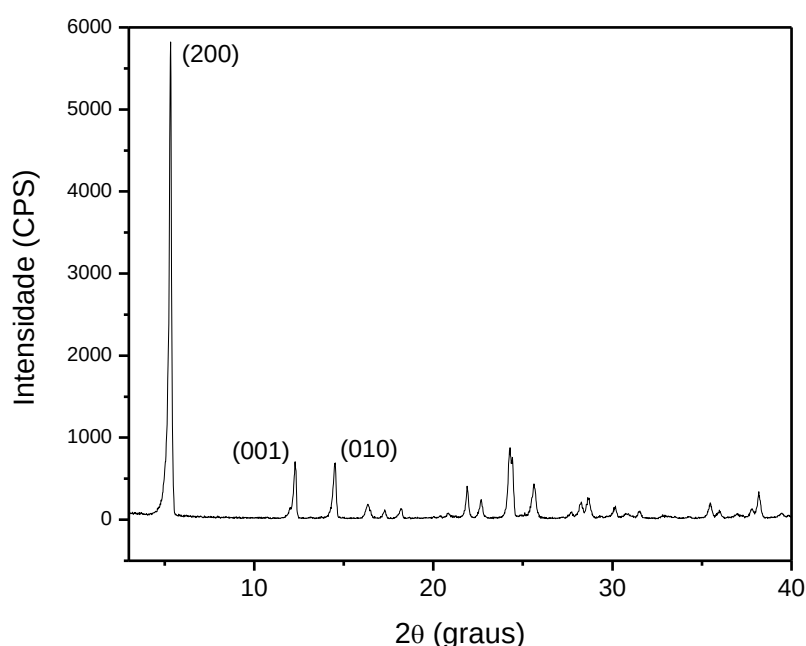


FIGURA 15 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BENZOATO DE CÁLCIO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.

O primeiro pico que é observado no difratograma de raios X da figura 15 é coerente com a metade do comprimento da maior aresta da cela unitária do benzoato de cálcio, ou o plano cristalográfico (200), de valor 16,5 Å. O comprimento total da mesma aresta é de 32,25 Å, enquanto que as distâncias dos planos (001) e (010), quem também constam no difratograma acima, são de 7,30 e 6,53 Å (Senkovska e Thewalt, 2005).

A formação das lamelas no benzoato de cálcio pode ser analisada a partir do espectro de infravermelho (Figura 16), onde é observada a predominância dos modos vibracionais característicos da parte orgânica da estrutura. Observa-se em 3326 cm^{-1} a absorção relativa ao estiramento de ligações hidrogênio provenientes de

moléculas de água, o que indica a presença de água na estrutura do benzoato de cálcio. Os valores respectivos entre os estiramentos assimétrico e o simétrico de 1532 e 1433 cm^{-1} , para o grupamento carboxilato, resultam numa diferença em número de onda ($\Delta\nu$) de 99 cm^{-1} , o que indica que o grupo COO^- está coordenado em forma de ponte entre dois centros metálicos de Ca (Borawska *et. Al.*, 2009; Keli *et. Al.*, 1999; Nakamoto, 1986).

Portanto, a partir do valor observado da diferença de energia dos modos de vibração assimétrico e simétrico para o grupo COO^- da estrutura, pode-se verificar como ocorre a formação da lamela no benzoato de cálcio, onde cada centro metálico distinto de cálcio interage com um oxigênio presente na extremidade do benzoato.

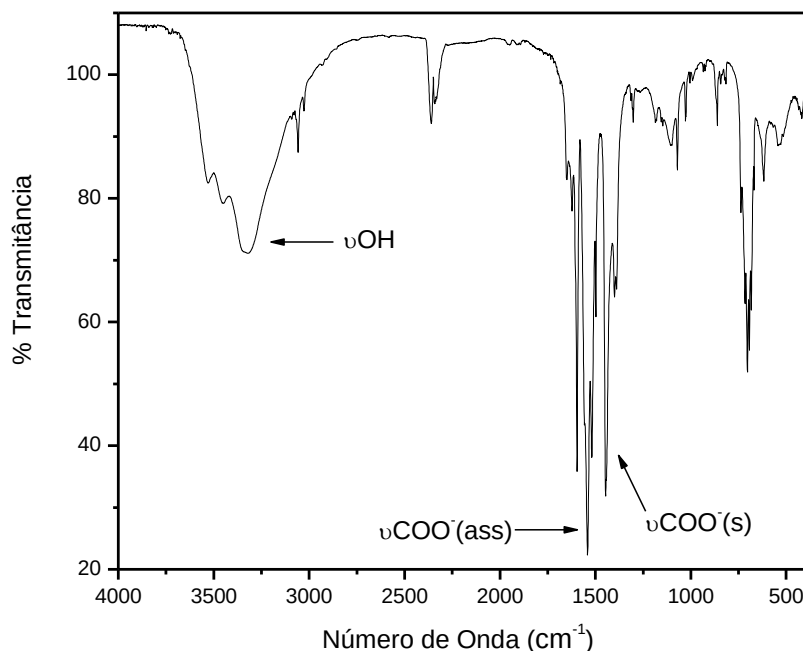


FIGURA 16 – ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE CÁLCIO EM PASTILHA DE KBr.

As curvas de análise térmica mostraram processos característicos da classe de compostos a qual pertence o benzoato de cálcio, cujo perfil de decomposição térmico pode ser visualizado na Figura 17. Na curva de TGA observa-se um processo de perda de massa até 150 $^{\circ}\text{C}$, atribuído à desidratação do material, evento associado a um pico endotérmico em 101 $^{\circ}\text{C}$ na curva de DTA. A presença de umidade está coerente com o observado pela análise de infravermelho que mostrou a presença de bandas de absorção referente as ligações hidrogênio provenientes de moléculas de água. A curva de TGA apresenta entre 450 e 540 $^{\circ}\text{C}$, uma perda de massa bem acentuada que é acompanhada de um pico exotérmico em 534 $^{\circ}\text{C}$ na

curva de DTA, que caracteriza um processo de oxidação do material orgânico constituinte da estrutura do benzoato e formação do carbonato de cálcio.

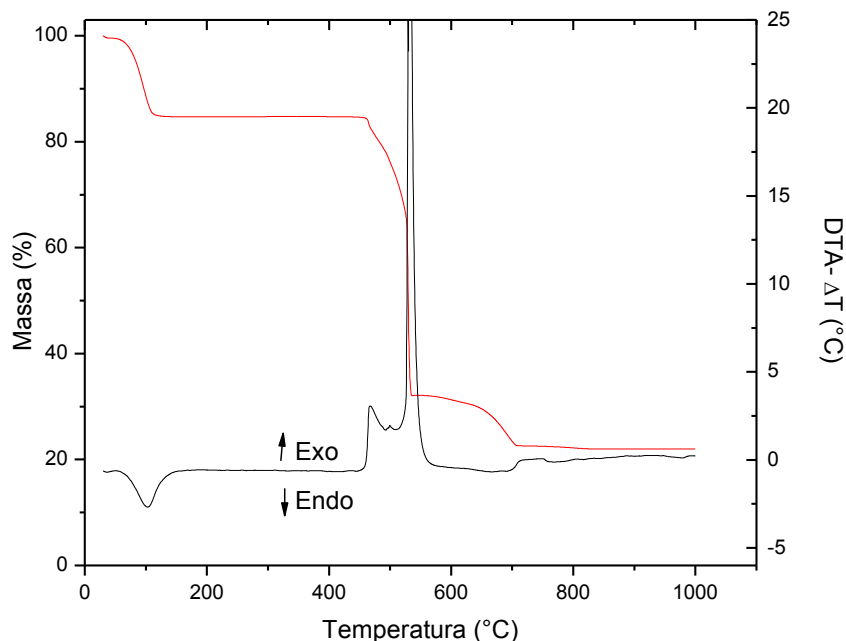


FIGURA 17 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO BENZOATO DE CÁLCIO.

O CaCO_3 inicia a sua decomposição em 547 °C sendo que é observada a sua total decomposição à óxido somente na temperatura acima de 800 °C. Com os resultados da análise térmica foi confirmada a composição do benzoato de cálcio como sendo $\text{Ca}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, coerente com o reportado pela literatura (SDBS-AIST, 2010). O valor de resíduo experimental (CaO) foi de 21,90 %, enquanto que o valor teórico é de 20,56 %, sendo a pequena diferença pode ser atribuída à água fisisorvida na amostra.

4.1.3 Benzoato de magnésio

Observa-se no difratograma de raios X do benzoato de magnésio (Figura 18), que o composto apresenta estrutura lamelar devido a uniformidade entre os picos que o caracterizam, observados na região entre 3 e 20° em 2θ e numerados de 1 até 4. A numeração dos picos foi utilizada devido ao fato de que a estrutura cristalográfica do benzoato de magnésio é desconhecida. Tal uniformidade ocorre de maneira similar aos picos do benzoato de bário, e o valor do espaçamento basal d calculado a partir da lei de Bragg para o pico de maior ordem, foi de 19,14 Å.

A partir do espectro de infravermelho do benzoato de magnésio (Figura 19), onde é observada a predominância dos modos vibracionais característicos do grupamento benzoato, pode-se fazer uma análise de como ocorre a formação das lamelas no composto. Foram observadas bandas de absorção relativa ao estiramento da ligação O-H em 3401 cm^{-1} , indicando que ligações hidrogênio entre moléculas de água estão presentes.

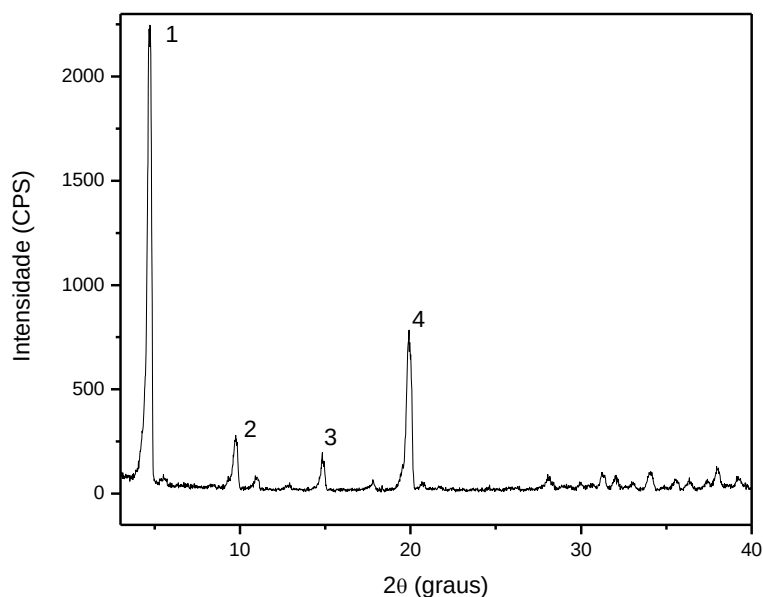


FIGURA 18 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BENZOATO DE MAGNÉSIO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.

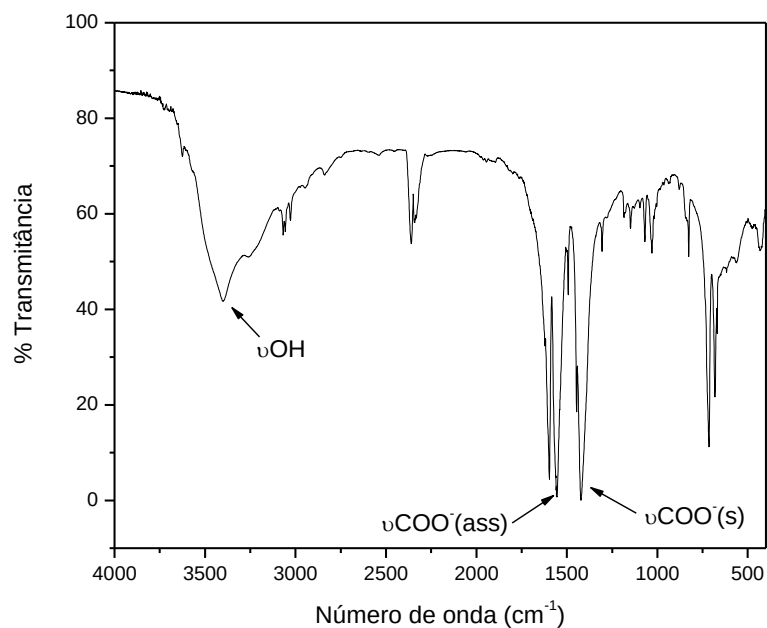


FIGURA 19 – ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE MAGNÉSIO EM PASTILHA DE KBr.

A estruturação lamelar do benzoato de magnésio é verificada com a análise das vibrações ocasionadas pelo grupamento carboxilato. A diferença ($\Delta\nu$) entre os valores de estiramento assimétrico, 1541 cm^{-1} , e simétrico, 1410 cm^{-1} , do grupo COO^- , com valor de 131 cm^{-1} , indica que este grupo está coordenado em forma de ponte entre dois centros metálicos (Borawska *et. Al.*, 2009; Keli *et. Al.*, 1999; Nakamoto, 1986), em concordância com a Figura 7.

As curvas de análise térmica (Figura 20) mostram processos característicos para os benzoatos hidratados de metais alcalino-terrosos. Observa-se na curva de TGA inicialmente um processo de perda de massa em 127°C atribuído à perda de umidade e água estrutural existente na amostra, como foi verificado com a análise do espectro vibracional do benzoato de magnésio.

Pode ser verificada ainda com a análise da curva de TGA, uma perda de massa entre 375 e 570°C que é acompanhada de um pico exotérmico em 548°C na curva de DTA, que caracterizam processos de oxidação do material orgânico constituinte da estrutura do carboxilato e formação de óxido de magnésio e a formação de um patamar na curva de TGA que se mantém praticamente constante até o final da medida em 1000°C (Keli *et. Al.*, 1999).

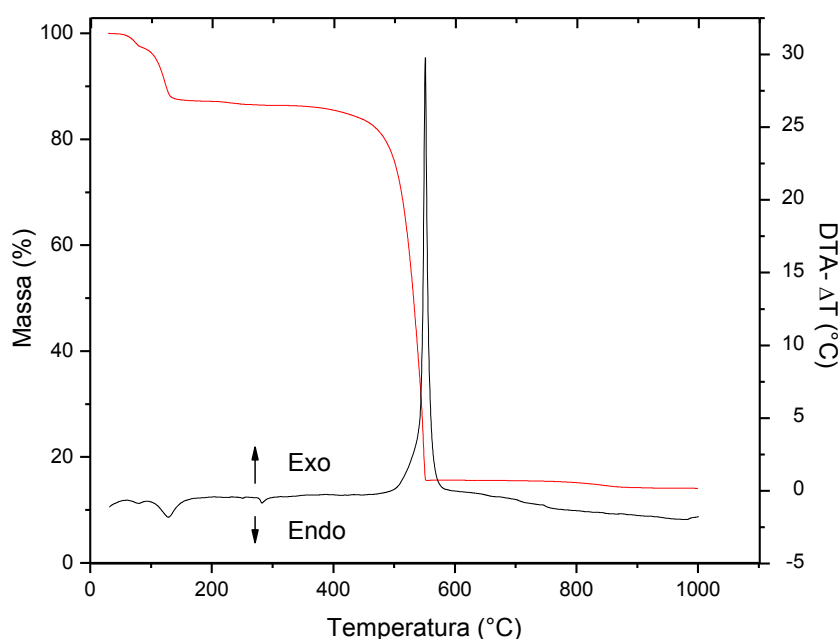


FIGURA 20 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO BENZOATO DE MAGNÉSIO.

Os resultados da análise térmica permitiram confirmar a composição do benzoato de magnésio como sendo: $\text{Mg}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de acordo com SDBS-

AIST (2010), possuindo três moléculas de água estrutural como foi verificado com a análise por FTIR). O valor de resíduo teórico do benzoato de magnésio trihidratado (MgO) corresponde a 12,58 % enquanto que o valor experimental obtido foi de 14,29 %. A diferença se deve à água fisissorvida e prováveis pequenos teores de impurezas, como observado por difração de raios X (Figura 18).

4.1.4 Benzoato de estrôncio

Ao analisar o difratograma de raios X do benzoato de estrôncio (Figura 21), observa-se que o composto apresenta estrutura lamelar apresentando os picos referentes aos planos de reflexão na direção do plano formado por uma lamela de benzoato de estrôncio posicionada ao longo do eixo cristalográfico “a”, que podem ser observados na região entre 3 e 20° em 2θ . Verifica-se também uma alta orientação dos cristais na direção deste eixo, 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.

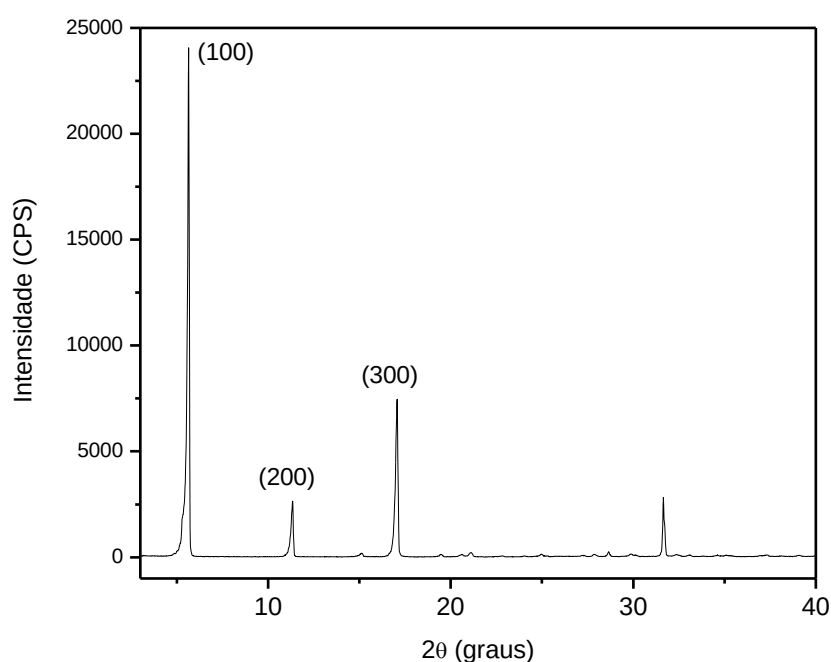


FIGURA 21 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BENZOATO DE ESTRÔNCIO EM PORTA AMOSTRAS DE ALUMÍNIO.

O valor calculado do comprimento da sua maior aresta, correspondente ao plano cristalográfico (100), foi de 15,73 Å. Esse valor está coerente com a presença de dois grupamentos de benzoato de cálcio que constituem uma lamela do

composto (ver Figura 5). A formação dessa estrutura lamelar pode ser verificada a partir da análise do espectro de infravermelho (Figura 22) do composto, onde é observada a predominância dos modos vibracionais característicos da parte orgânica da estrutura. No espectro de infravermelho é observada uma banda em 3333 cm^{-1} , que corresponde a ligações de hidrogênio entre moléculas de água. As vibrações para os estiramentos assimétrico em 1517 cm^{-1} e simétrico em 1410 cm^{-1} são verificadas para o grupo COO^- , com diferença em número de onda ($\Delta\nu$) de 107 cm^{-1} , que indicam a coordenação do grupo em forma de ponte entre dois centros metálicos (Keli *et. Al.*, 1999; Nakamoto, 1986).

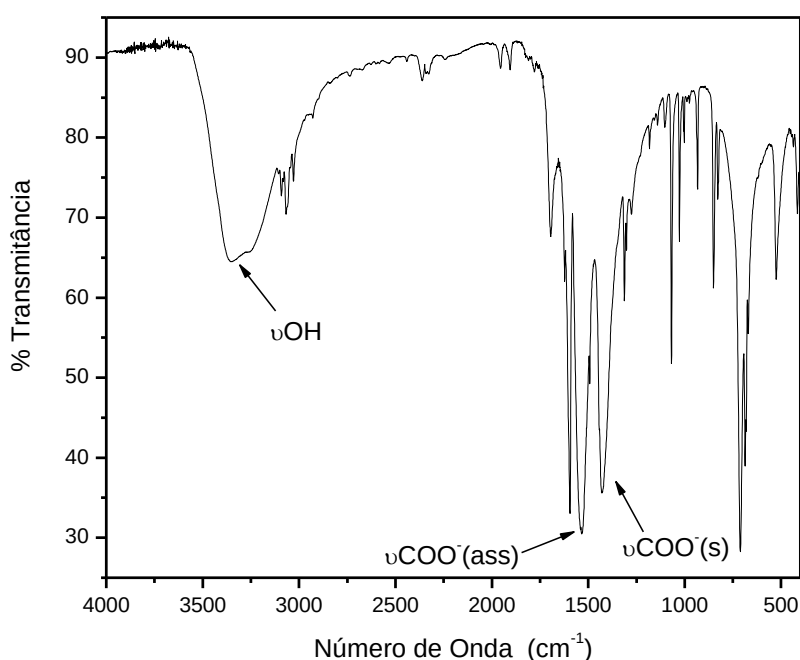


FIGURA 22 – ESPECTRO DE FTIR DO BENZOATO DE ESTRÔNCIO EM PASTILHA DE KBr.

As curvas de TGA mostraram processos característicos de perda de massa para compostos contendo material orgânico em sua estrutura. O perfil de decomposição térmica pode ser observado na Figura 23.

Observa-se na curva de TGA inicialmente um processo de perda de massa até $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, associado a um pico endotérmico em $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva de DTA. Esse evento pode ser atribuído à perda de água presente na composição do benzoato de estrôncio. Na curva de TGA, entre 437 e $559\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre uma perda de massa bem acentuada que é acompanhada de um pico exotérmico em $535\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva de DTA, que caracteriza um processo de oxidação do material orgânico constituinte da estrutura do benzoato de estrôncio e formação do carbonato de estrôncio. A partir de

770 °C é observada uma nova perda de massa devido à decomposição do carbonato de estrôncio à SrO, não acompanhada de processos térmicos visíveis na curva de DTA.

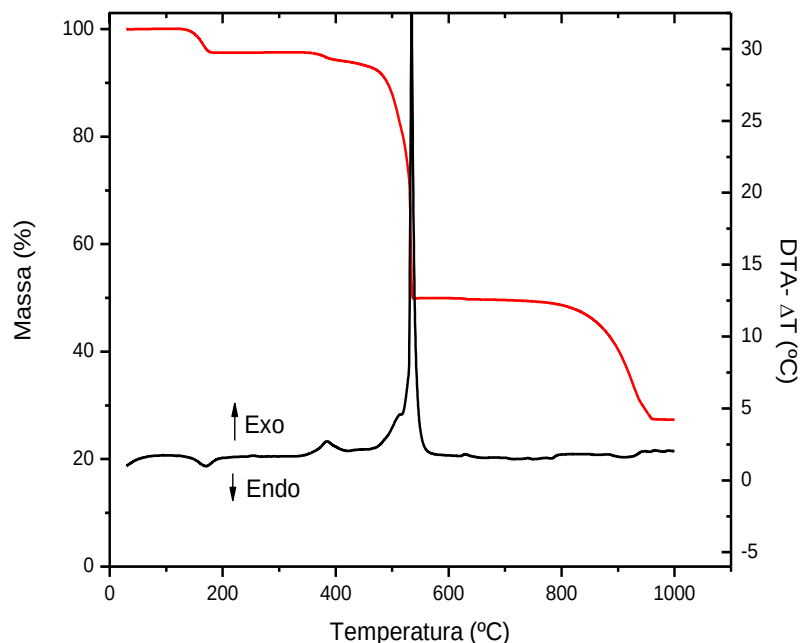


FIGURA 23 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO BENZOATO DE ESTRÔNCIO.

Com os resultados da análise térmica foi confirmada a composição do benzoato de estrôncio como sendo: $\text{Sr}[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, contendo água estrutural em sua fórmula estequiométrica. O valor de resíduo obtido foi 27,56 % de enquanto que o valor teórico corresponde a 29,50 %. A diferença se deve à variáveis teores de água fisorvida, já que impurezas não foram observadas por difração de raios X (Figura 21).

4.2 Análise comparativa entre os benzoatos metálicos

Uma análise comparativa entre os difratogramas obtidos para cada benzoato foi realizada com o intuito de verificar diferenças na organização lamelar para cada composto sintetizado (Figura 24). Desse ponto em diante serão introduzidas as abreviações “BaBz” (benzoato de bário), “CaBz” (benzoato de cálcio), “MgBz” (benzoato de magnésio) e “SrBz” (benzoato de estrôncio).

A partir dos difratogramas de raios X comparados entre os compostos e o ácido benzóico, foi verificado que os sólidos sintetizados não possuem picos

coincidentes com o difratograma do ácido benzóico. Também não foi verificada a presença dos sais de partida ou mesmo de cloretos metálicos utilizados na precipitação dos benzoatos, o que atesta a pureza dos compostos sintetizados.

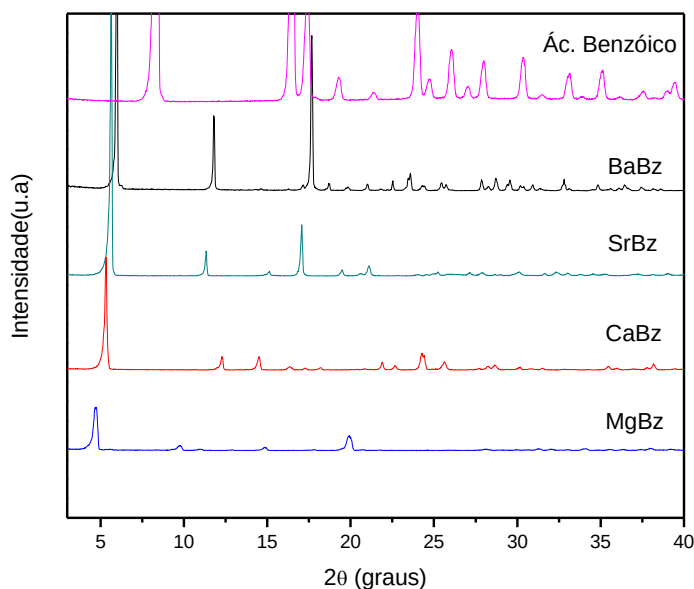


FIGURA 24 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS DIFRATOGRAMAS PARA OS BENZOATOS METÁLICOS.

Os compostos de bário e estrôncio analisados apresentaram semelhanças em sua organização estrutural lamelar. O benzoato de cálcio é diferente dos demais por não apresentar uma sequência uniforme de picos e a distância basal calculada para o benzoato de magnésio apresenta um valor discrepante em relação aos demais valores dos outros benzoatos metálicos.

Como já discutido anteriormente neste trabalho, os valores das distâncias calculadas são coerentes com a existência de dois ânions benzoato e dois cátions metálicos que compõem uma lamela ao longo do eixo cristalográfico “a” em uma cela unitária, no caso dos benzoatos de bário e estrôncio. Em relação aos benzoatos de cálcio e magnésio, que são trihidratados, a cela unitária tem aproximadamente o dobro de volume que a de benzoatos lamelares anidros. O comprimento da aresta mais longa da cela unitária do benzoato de cálcio é de aproximadamente 32 Å, enquanto que o mesmo eixo para o composto de bário mede 16,5 Å. Por isso, a face de baixo da cela unitária de benzoatos lamelares trihidratados é formada por quatro ânions benzoato e quatro cátions metálicos.

De acordo com Barman e Vasudevan (2006), a diferença para os volumes das celas unitárias de cada composto é referente ao tamanho do raio iônico, o que altera a distância de ligação entre cátion metálico e oxigênio e, conseqüentemente, o ângulo formado entre as cadeias carbônicas de uma lamela e outra.

Em função dos dados de análise térmica, os benzoatos de cálcio, magnésio e estrôncio sintetizados também foram aquecidos em mufla a 200 °C, visando a obtenção de compostos anidros, e caracterizados através da técnica de DRX. Os difratogramas referentes aos benzoatos anidros podem ser visualizados na figura 25. Observa-se que, após a remoção das moléculas de água que faziam parte das estruturas originais dos benzoatos de cálcio e magnésio, a cristalinidade dos mesmos é reduzida a tal ponto que apenas um pico pouco intenso é observado nos seus respectivos difratogramas. O benzoato de estrôncio não sofreu mudanças significativas após o seu aquecimento, devido ao fato de possuir a maior temperatura de desidratação.

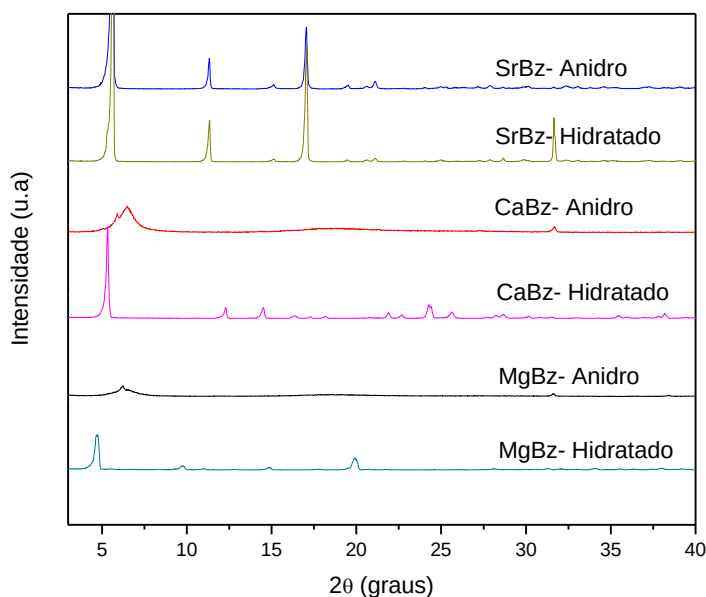


FIGURA 25 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS BENZOATOS METÁLICOS.

A comparação entre as ligações existentes na parte orgânica entre cada benzoato pode ser verificada na figura 26, onde se podem analisar os grupamentos que sofreram alteração após a conversão inicial de ácido benzóico nos seus respectivos benzoatos metálicos. Os espectros de FTIR quando comparados mostram que os compostos apresentam semelhança entre os modos vibracionais

pertinentes a cada benzoato sintetizado. Nessa comparação é observado que não existem bandas de absorção de grupamentos característicos do ácido benzóico na estrutura. Analisando a Tabela 1 é possível interpretar mais claramente os valores referentes aos modos vibracionais obtidos para cada benzoato metálico.

Pode-se observar que houve variações de ordem de 9 cm^{-1} para os modos de vibração das ligações químicas no anel benzênico, 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 das ligações entre átomos de carbono nesses carboxilatos de metais podem ser consideradas como um “fingerprint” (impressão digital) desses compostos, por não variarem substancialmente de composto para composto.

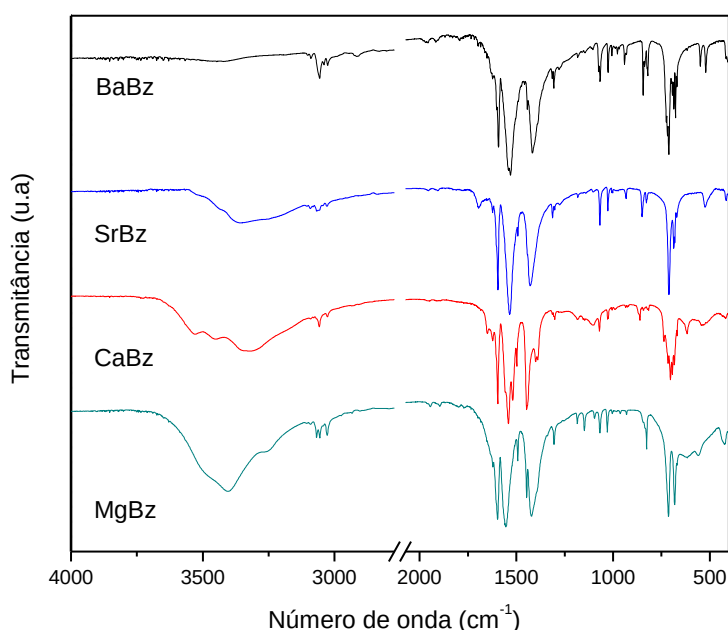


FIGURA 26 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS ESPECTROS DE FTIR PARA OS BENZOATOS METÁLICOS.

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

Composto	C-H	OH	COOH	C=C-C	B C-H	C=C	C-C	COO ⁻ (ass)	COO ⁻ (s)	$\Delta\nu$
Ác. Benzóico	3073	#	1689	1327	1029	1603	709	-	-	-
BaBz	3059	-	-	1307	1026	1605	713	1517	1420	97
CaBz	3060	3326	-	1300	1027	1596	700	1540	1446	94
MgBz	3056	3401	-	1305	1029	1597	721	1552	1423	129
SrBz	3066	3333	-	1313	1020	1598	713	1539	1429	110

ASS= ASSIMÉTRICO S= SIMÉTRICO. # NÃO VISUALIZADO COM PRECISÃO.

Dessa forma, as vibrações do grupo COO^- 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. Com o aumento do tamanho do cátion e a diminuição da polarização da ligação, a formação de uma ponte bidentada torna-se mais favorável (Alcock e Tracy, 1976; Nakamoto, 1986). Isso pode ser uma evidência da razão dos benzoatos de bário e estrôncio 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.

4.3. Atividade catalítica dos benzoatos metálicos em reações de esterificação metílica do ácido benzóico.

Os testes preliminares para as reações de esterificação metílica do ácido benzóico 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, e foi constatado que os materiais se solubilizam durante o processo e todos se reestruturam após a retirada do excesso de metanol empregado durante a reação e refrigeração por 24 horas. A solubilização 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. É importante citar que o álcool funcionou tanto como reagente quanto como solvente do ácido benzóico e do catalisador. O processo de solvatação dos reagentes e catalisador pelo metanol provavelmente se deu pela ação de diversas forças intermoleculares, como atrações íon-dipolo, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (Kumar *et al* ,1996). Também foi observado que o tempo de reestruturação dos catalisadores obedece a seguinte ordem, do mais alto para o mais baixo: Magnésio, Cálcio, Estrôncio e Bário.

Segundo Aranda *et al* (2008) a conversão em éster pode ocorrer termicamente e a partir dessa informação, 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 observar se os benzoatos são catalisadores ativos e o quanto o efeito catalítico contribui para o rendimento das reações. Essa diferença de conversão entre a conversão térmica (T) e catalisada (C) será tratada neste trabalho como ganho (C-T) e avaliados em pontos percentuais (p.p.).

A Tabela 2 mostra os valores em percentagem de conversão do ácido ao éster respectivo, obtido termicamente. 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.

TABELA 2 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CONVERSÃO TÉRMICA

Variáveis		Condição de reação		Resultados		
Exp.	RM	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Temperatura (°C)	Acidez remanescente (%)	Éster (%)
1	-1	-1	6:1	120	83,91	16,09
2	-1	+1	6:1	160	64,99	39,01
3	+1	-1	14:1	120	74,37	23,62
4	+1	+1	14:1	160	52,23	46,70
5	0	0	10:1	140	76,23	27,77
6	0	0	10:1	140	76,44	27,56
7	0	0	10:1	140	76,60	27,40

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, T = temperatura

O maior valor de conversão em éster foi de 46,70 % a 160 °C com razão molar 14:1 e o menor valor foi de 16,09 % a 120 °C e razão de 6:1. Os resultados do ponto central foram muito semelhantes entre si, sendo próximos a 27 %. 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 benzoato de bário (Tabela 3), na coluna C - T (éster p.p.), com exceção do experimento 8 e 11, foram todos positivos, o que indica uma contribuição efetiva na conversão do ácido benzóico em éster, observando assim um comportamento catalítico por parte do composto. As melhores conversões em éster foram de 68,52 % e 65,49 %, ambas à temperatura de 160 °C e quantidade de catalisador de 10% em relação a massa de ácido benzóico, o que diferenciou foi a razão molar metanol: ácido utilizada, 14:1 e 6:1 respectivamente. Esses experimentos ainda representam em termos de ganho para a reação em relação à conversão térmica acréscimos de 26,48 e 21,82 p.p. e nesse contexto ainda pode-se destacar o experimento 10 onde foi obtida uma conversão de 29,56 %, que representou um ganho de 13,47 p.p.

Esse valor apesar de ser apenas a terceira maior conversão, representou o terceiro maior ganho, em função da porcentagem de catalisador adicionado apresentar um efeito positivo considerável na conversão de ácido em éster, como apresentado a seguir, ao se analisar os efeitos isolados e as interações combinadas entre cada variável (tabela 4).

TABELA 3 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM BaBz

Variáveis				Condição de reação			Resultados	
Exp	RM	CAT	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C – T (Éster p.p.)
8	-1	-1	-1	6:1	2	120	13,59	-2,50
9	-1	-1	+1	6:1	2	160	50,13	11,12
10	-1	+1	-1	6:1	10	120	29,56	13,47
11	+1	-1	-1	14:1	2	120	23,39	-2,23
12	+1	-1	+1	14:1	2	160	56,73	10,03
13	+1	+1	-1	14:1	10	120	31,67	8,05
14	-1	+1	+1	6:1	10	160	65,49	26,48
15	+1	+1	+1	14:1	10	160	68,52	21,82
16	0	0	0	10:1	6	140	37,23	9,46
17	0	0	0	10:1	6	140	37,44	9,88
18	0	0	0	10:1	6	140	37,51	10,11

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, CAT = catalisador T = temperatura, C - T = Conversão catalisada –térmica. Tempo: 2 horas de reação

Calculando-se os ganhos C-T por porcentagem de catalisador com valores de RM e T constantes (exp. 12 e 15), observa-se que o exp. 12 apresenta um ganho maior em conversão do que o exp.15 ($10,03/2 = 5,00$, contra $21,82/10 = 2,18$),

indicando que nas reações executadas com baixas porcentagens de catalisador o ganho por quantidade do mesmo é maior do que com 10% de benzoato de cálcio. Tal tendência também é observada para os demais catalisadores.

TABELA 4 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM BaBz

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Razão Molar	2,08
Catalisador	8,71
Temperatura	35,66
Razão molar: Catalisador	-3,65
Razão molar: Temperatura	-13,1
Catalisador: Temperatura	14,0

A partir desses resultados se pode verificar que a variável mais significativa é a temperatura, que mostrou um valor para seu efeito isolado de 35,66 p.p., praticamente 3 vezes mais do que a segunda variável de efeito isolado, catalisador adicionado, cujo valor foi de 8,71 p.p. Verificou-se também que o efeito isolado da razão molar é de 2,08 p.p. (No anexo I encontra-se um modelo de como os cálculos dos efeitos das variáveis foram realizados).

As interações secundárias catalisador:razão molar e razão molar:temperatura, tiveram efeitos negativos, enquanto que a interação temperatura: catalisador teve um efeito positivo. Os resultados obtidos para a esterificação metílica utilizando o benzoato de cálcio como catalisador, podem ser observados na Tabela 5.

TABELA 5 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM CaBz

Variáveis				Condição de reação			Resultados	
Exp	RM	CAT	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C – T (Éster p.p.)
19	-1	-1	-1	6:1	2	120	21,32	5,23
20	-1	-1	+1	6:1	2	160	57,93	18,92
21	-1	+1	-1	6:1	10	120	31,25	15,16
22	+1	-1	-1	14:1	2	120	25,61	1,99
23	+1	-1	+1	14:1	2	160	61,64	14,94
24	+1	+1	-1	14:1	10	120	35,52	11,90
25	-1	+1	+1	6:1	10	160	64,26	25,25
26	+1	+1	+1	14:1	10	160	66,84	20,14
27	0	0	0	10:1	6	140	44,99	17,42
28	0	0	0	10:1	6	140	45,09	17,52
29	0	0	0	10:1	6	140	45,78	18,21

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, CAT = catalisador T = temperatura, C - T = Conversão catalisada –térmica.

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 66,84 e 64,26 %, experimentos 25 e 26 respectivamente, em que a porcentagem de catalisador e a razão molar foram de 10 % a 140 °C e quando alterou-se a variável razão molar adicionada de 14:1 para 6:1.

Esses valores representaram em termos de acréscimo na porcentagem de conversão de 20,14 e 25,25 p.p. Os efeitos inerentes a cada variável, isolada ou por interação, podem ser visualizados na tabela 6.

TABELA 6 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS ISOLADAS E POR INTERAÇÃO NA CATÁLISE COM CaBz

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Razão Molar	1,85
Catalisador	2,93
Temperatura	34,24
Razão molar: Catalisador	-3,38
Razão molar: Temperatura	-13,6
Catalisador: Temperatura	14

A variável de maior influência isolada foi a temperatura, com 34,24 p.p. e depois a porcentagem de catalisador adicionado com 2,93 p.p. e por último a razão molar com 1,85 p.p. As interações secundárias, com exceção para a interação catalisador :temperatura que apresentou uma influência positiva de 6,68 p.p., foram negativas. O valor para a interação catalisador :temperatura foi o segundo que mais influenciou positivamente na conversão do ácido em éster e isso pode ser atribuído a maior interação entre os reagentes e o catalisador sob maiores temperaturas, porém a complexidade desse sistema ainda está sob investigação.

Calculando-se novamente os ganhos C-T por porcentagem de catalisador com valores de RM e T constantes (exp. 23 e 26), observa-se que o exp. 23 apresenta um ganho maior em conversão do que o exp.26 ($14,94/2 = 7,47$, contra $20,14/10 = 2,01$).

Também foi testado o benzoato de cálcio na sua forma anidra, empregando-se as mesmas condições dos experimentos 25 e 26 da tabela 5, e conversões em éster da ordem de 74,42 e 76,13 % foram obtidas, valores superiores aos observados para os mesmos testes com o benzoato de cálcio trihidratado, evidenciando-se o aumento de número de sítios ativos no catalisador quando a

mesma massa foi utilizada, pois uma quantidade X de CaBz trihidratado, apresenta moléculas de água em sua composição, não importantes do ponto de vista catalítico. Uma mesma quantidade X de CaBz anidro não apresenta tais moléculas de água, acarretando na presença de mais átomos de cálcio.

Os resultados de esterificação obtidos com o benzoato de magnésio (tabela 7) também foram superiores aos relativos à conversão térmica.

TABELA 7 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM MgBz

Variáveis				Condição de reação			Resultados	
Exp	RM	CAT	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C – T (Éster p.p.)
30	-1	-1	-1	6:1	2	120	20,86	4,77
31	-1	-1	+1	6:1	2	160	58,60	19,59
32	-1	+1	-1	6:1	10	120	33,65	17,56
33	+1	-1	-1	14:1	2	120	27,87	4,25
34	+1	-1	+1	14:1	2	160	65,44	18,74
35	+1	+1	-1	14:1	10	120	39,40	15,78
36	-1	+1	+1	6:1	10	160	79,70	40,69
37	+1	+1	+1	14:1	10	160	80,36	33,66
38	0	0	0	10:1	6	140	55,36	27,79
39	0	0	0	10:1	6	140	55,47	27,90
40	0	0	0	10:1	6	140	55,82	28,25

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, CAT = catalisador T = temperatura, C - T = Conversão catalisada –térmica.

Na série de experimentos para o benzoato de magnésio pode-se destacar os resultados de 80,36 e 79,70 %, que foram os maiores valores obtidos para a conversão do ácido benzóico ao éster respectivo e representaram um acréscimo em relação ao controle de 33,66 e 40,69 p.p.. É possível analisar os efeitos de cada variável isoladamente e as interações entre as mesmas para esse sistema a partir da Tabela 8.

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

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Razão Molar	1,64
Catalisador	9,32
Temperatura	40,58
Razão molar: Catalisador	-4,20
Razão molar: Temperatura	-14,3
Catalisador: Temperatura	18,2

A temperatura demonstrou ser novamente o efeito isolado de maior influência positiva. O segundo efeito de maior influência positiva nesse sistema foi a relação de interação entre as variáveis temperatura e catalisador.

Calculando-se novamente os ganhos C-T por porcentagem de benzoato de magnésio com valores de RM e T constantes (exp. 34 e 37), observa-se que o exp. 34 apresenta um ganho maior em conversão do que o exp.37 ($18,74/2 = 9,37$, contra $33,66/10 = 3,36$).

O benzoato de magnésio anidro também foi testado nas mesmas condições dos experimentos 36 e 37 da tabela 7, e conversões em éster da ordem de 80,22 e 82,56 % foram obtidas, valores ligeiramente superiores aos observados para as mesmas reações com o benzoato de magnésio trihidratado.

O último catalisador testado para as reações com reator foi o benzoato de estrôncio. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para a esterificação do ácido benzóico com metanol para este composto.

TABELA 9 – ESTERIFICAÇÃO METÍLICA REFERENTE À CATÁLISE COM SrBz

Variáveis				Condição de reação			Resultados	
Exp	RM	CAT	T	Razão Molar (álcool: ácido)	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Éster (%)	C – T (Éster p.p.)
41	-1	-1	-1	6:1	2	120	27,89	11,80
42	-1	-1	+1	6:1	2	160	58,66	19,65
43	-1	+1	-1	6:1	10	120	33,65	17,57
44	+1	-1	-1	14:1	2	120	31,45	7,83
45	+1	-1	+1	14:1	2	160	60,12	13,42
46	+1	+1	-1	14:1	10	120	35,99	12,37
47	-1	+1	+1	6:1	10	160	65,32	26,31
48	+1	+1	+1	14:1	10	160	67,91	21,21
49	0	0	0	10:1	6	140	42,37	14,79
50	0	0	0	10:1	6	140	42,85	15,31
51	0	0	0	10:1	6	140	42,56	14,99

NOTA: Exp = experimento, RM = razão molar, CAT = catalisador T = temperatura, C - T = Conversão catalisada –térmica.

Os resultados mais expressivos de conversão em éster foram 67,91 e 65,32 % à temperatura de 160 °C e porcentagem de catalisador 10 %, em ambas as reações, a diferença foi a redução da razão molar de 14:1 para 6:1, respectivamente. Conversões em éster que representaram ganhos significativos quando comparados ao controle, 21,21 p.p. para o primeiro e 26,31 p.p. para o

segundo. Pode-se verificar os efeitos relativos a cada variável ou interação entre elas na Tabela 10.

A temperatura mostrou-se o efeito de maior influência positiva novamente com 23 p.p. O segundo efeito positivo de maior influência foi a relação de interação entre as variáveis temperatura e catalisador.

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

Variável / Interação	Efeito (p.p)
Razão Molar	1,75
Catalisador	3,91
Temperatura	23,0
Razão molar: Catalisador	-1,56
Razão molar: Temperatura	-12,5
Catalisador: Temperatura	14,6

Ao se calcular os ganhos C-T por porcentagem de catalisador com valores de RM e T constantes (exp. 45 e 48), observa-se que o exp. 45 apresenta um ganho maior em conversão do que o exp.48 ($13,42/2 = 6,50$, contra $21,21/10 = 2,12$).

4.4 Comparação catalítica entre os benzoatos metálicos para as reações de esterificação metílica do ácido benzóico.

Observa-se na Figura 27, o perfil gráfico de conversão do ácido benzóico ao éster benzoato 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.

A Tabela 11 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 benzoatos testados como catalisadores para a esterificação metílica do ácido benzóico, o perfil de conversão obtido a partir das condições do planejamento fatorial, segue o mesmo padrão em todos os casos (Figura 25).

No gráfico da figura 27, 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 160 °C, todos os catalisadores exceto o benzoato de bário demonstraram possuir um bom percentual de conversão.

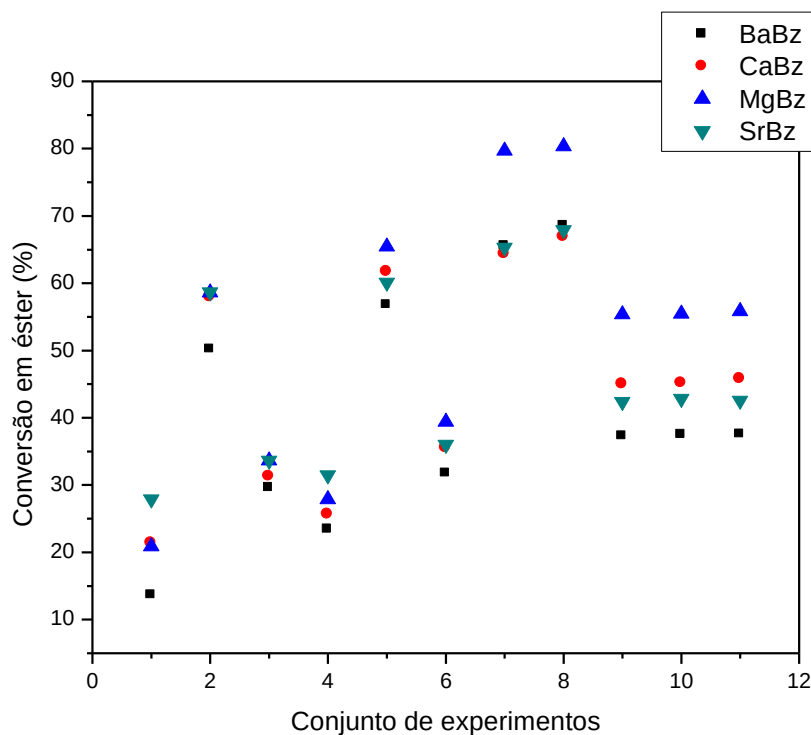


FIGURA 27 – PERFIL DE CONVERSÃO ENTRE OS CATALISADORES.

TABELA 11 – 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	120	8, 19, 30, 41
2	6:1	2	160	9, 20, 31, 42
3	6:1	10	120	10, 21, 32, 43
4	14:1	2	120	11, 22, 33, 44
5	14:1	2	160	12, 23, 34, 45
6	14:1	10	120	13, 24, 35, 46
7	6:1	10	160	14, 25, 36, 47
8	14:1	10	160	15, 26, 37, 48
9*	10:1	6	140	16, 27, 38, 49
10*	10:1	6	140	17, 28, 39, 50
11*	10:1	6	140	18, 29, 40, 51

*EXPERIMENTOS REFERENTES AO PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA PARA CADA CATALISADOR TESTADO.

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

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 28.

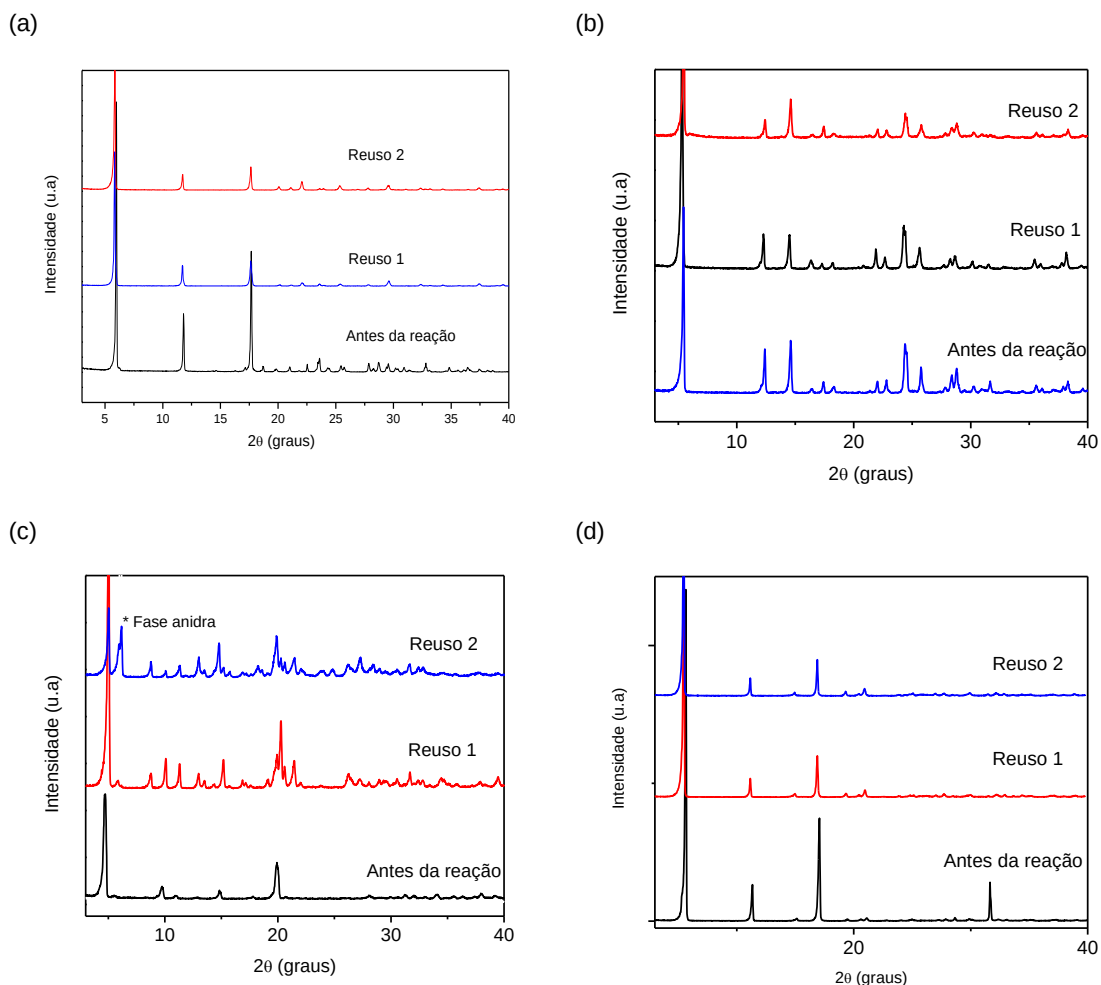


FIGURA 28 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS CATALISADORES ANTES E APÓS DUAS REAÇÕES DE REUSO: (a) BaBz; (b) CaBz; (c) MgBz e (d) SrBz.

Pode-se observar em todos os casos a manutenção da estrutura lamelar com o espaçamento basal original de cada composto. Embora tenham sido observadas alterações no que consiste à ordem estrutural, em todos os casos, os compostos são evidentemente os mesmos. No caso do MgBz, observa-se ou aumento de um pico basal da fase anidra quando do aumento do número de usos (veja Fig. 25)

A diminuição da cristalinidade para os compostos de cálcio, magnésio e estrôncio pode ser atribuída à forma de reestruturação das lamelas, em que, de acordo com Nielsen *et al*, 2008, o empilhamento das mesmas não se dá de modo perfeito, além dos diferentes tempos em que os benzoatos reutilizados foram submetidos a um novo processo de cristalização. Para observar se ocorreu alguma alteração nos perfis de vibrações de estiramento entre os átomos constituintes dos compostos, os mesmos foram analisados também por FTIR, após as reações (Figura 29).

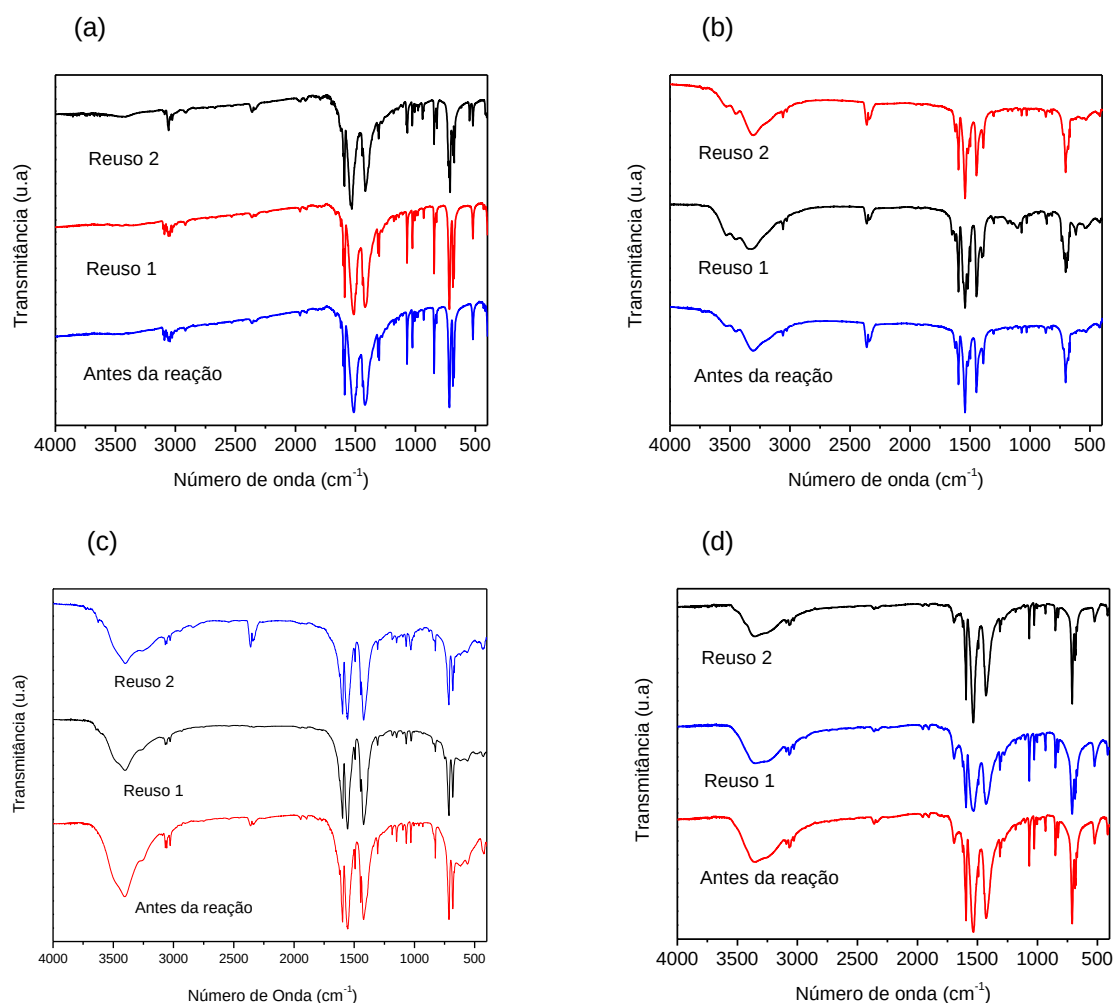


FIGURA 29 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS CATALISADORES ANTES E APÓS DUAS REAÇÕES DE REUSO. (a) BaBz; (b) CaBz; (c) MgBz e (d) SrBz.

Os espectros de FTIR dos compostos após as reações de esterificação metílica do ácido benzóico, não apresentaram mudanças das energias dos modos vibracionais dos grupos constituintes de suas estruturas, em relação ao original, para os compostos de bário, cálcio e estrôncio (a, b e d, respectivamente). Em contrapartida, o espectro de infravermelho do benzoato de magnésio (c) apresentou

mudanças com o aumento da intensidade das vibrações entre 3000 e 3500 cm^{-1} , pertencente a grupamento hidroxila não coordenado, no espectro correspondente ao segundo reuso. Mas os modos de vibração para o benzoato de magnésio 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.

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

A partir dos resultados de catálise para a esterificação do ácido benzóico ao benzoato de metila obtidos para cada catalisador e do observado quanto à reestruturação ou transformação dos catalisadores após as reações, testes da reutilização foram realizados com o intuito de verificar se após a primeira reação os compostos continuavam a atuar cataliticamente. Nessas análises todos os catalisadores foram testados.

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.

Os valores obtidos para o primeiro e segundo reuso do benzoato de bário na condição referente ao experimento 15 foram, respectivamente, 66,78 e 63,77 % (Figura 30). Os resultados obtidos nos 3 ciclos reacionais empregando as mesmas condições testadas na experimento 15 para reuso mostraram que o benzoato de bário mantém a sua atividade catalítica após a primeira reação, com um ligeiro decréscimo nos valores de conversão obtidos. Tal acontecimento pode ser justificado pelo fato de que, somente parte do catalisador pode ser recuperado, principalmente por perdas físicas. Portanto, o ajuste dos demais reagentes em relação a nova quantidade de benzoato metálico se faz necessária, para que as reações de reuso pudessem ser realizadas. Nas reações de reuso, as quantidades de todos os materiais empregados são menores em relação as da primeira reação, mas o volume do reator continua o mesmo. Isso pode acarretar numa maior difusão de metanol utilizado para a fase gasosa no interior do reator. Desta maneira, menos metanol estará em contato com o ácido benzóico, reduzindo os valores de conversão obtidos no final da reação. Para averiguar se este efeito é válido, foram

realizados testes de reação com quantidades de catalisador e de reagentes exatamente iguais em todos os casos.

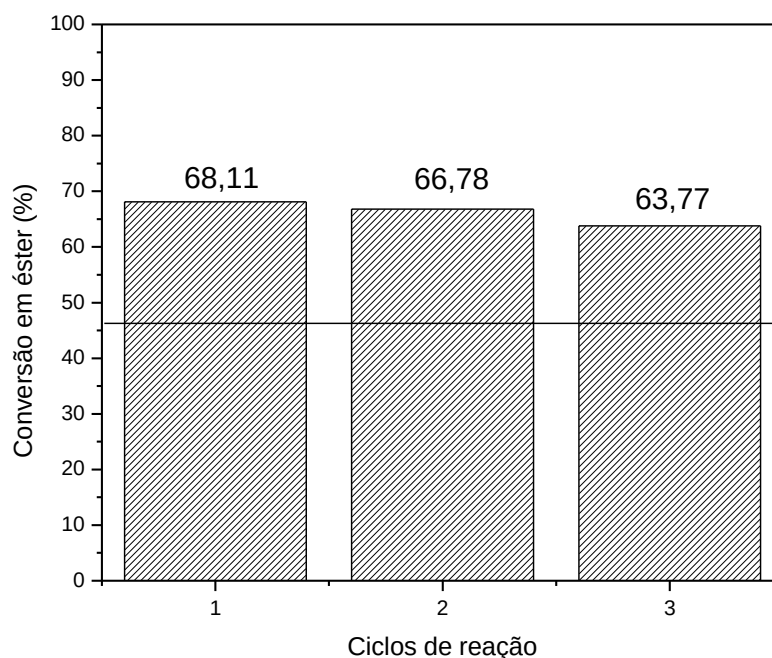


FIGURA 30 – CONVERSÕES EM ÉSTERES UTILIZANDO BENZOATO DE BÁRIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS. A LINHA QUE CORTA O GRÁFICO REPRESENTA A CONVERSÃO TÉRMICA PARA A CONDIÇÃO.

Nestes testes, foram empregados os benzoatos de cálcio e magnésio, que apresentaram os mais pronunciados decréscimos na atividade catalítica após cada reuso, como pode ser visto a seguir. Um grama de benzoato de cálcio foi empregado como catalisador e foram recuperados 0,5773g do mesmo. Esta quantidade recuperada foi novamente utilizada, proporcionando 66,05% de conversão de ácido benzóico em benzoato de metila. Em seguida, foram pesados 0,5773g de benzoato de cálcio “virgem” e empregados como catalisador. Aproximadamente 66,49% de benzoato de metila foram obtidos, a diferença de desempenho entre 0,5773g de benzoato de cálcio “virgem” e 0,5773g de benzoato de cálcio “reutilizado” foi de apenas 0,4%, viabilizando a hipótese da transferência de metanol para a fase gasosa dentro do reator, o que atesta efetivamente a manutenção da atividade do catalisador, pelo menos após o primeiro uso. No caso do benzoato de magnésio, a mesma diferença foi de 0,65%, reforçando a hipótese da manutenção da atividade catalítica após o primeiro uso. Para os benzoatos de bário e estrôncio estes testes não foram feitos devido ao fato deles serem os catalisadores com maior percentual de recuperação após cada reuso.

Os valores obtidos para os reusos do benzoato de cálcio referente ao experimento 26 foram respectivamente de 64,56 e 61,12 % e demonstram comportamento igual ao observado anteriormente, um leve decréscimo na porcentagem de éster obtido quando comparado a primeira reação desse sistema, que forneceu um resultado de 66,45 % de conversão (Figura 31). Observa-se para o benzoato de cálcio a diminuição da taxa de conversão com a utilização de todo o catalisador recuperado no ciclo anterior. Neste caso, o decréscimo na atividade catalítica é maior devido ao fato de a porcentagem de recuperação de benzoato de cálcio após as reações ser menor em relação a do benzoato de bário.

Para o benzoato de magnésio foram repetidas as condições do experimento 37 presente na Tabela 11.

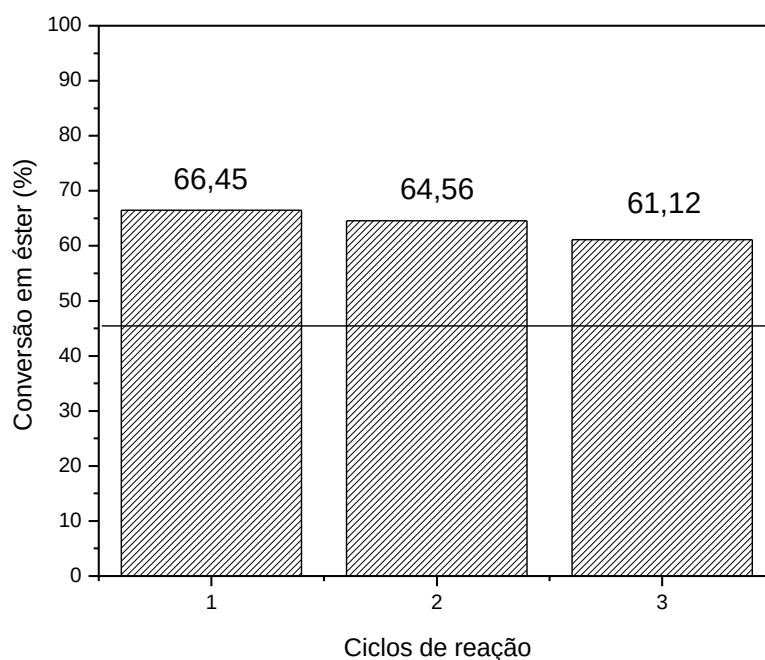


FIGURA 31 – CONVERSÕES EM ÉSTERES UTILIZANDO BENZOATO DE CÁLCIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS. A LINHA QUE CORTA O GRÁFICO REPRESENTA A CONVERSÃO TÉRMICA PARA A CONDIÇÃO.

Os resultados obtidos com o primeiro e segundo reuso para a condição referente ao experimento 42 foram, respectivamente, 75,86 e 72,33 %, valores próximos quando comparados a primeira reação (80,07 %) que mostraram a manutenção parcial da atividade catalítica do composto (Figura 32). Nestes ciclos a quantidade de catalisador obtida após cada reação foi significativamente menor, o que justifica a queda substancial nos valores de conversão obtidos para o primeiro e segundo reuso. Para os testes de reutilização do benzoato de estrôncio na condição referente ao experimento 47, cuja primeira reação resultou em um valor de

conversão em éster de 67,43 %, os valores representaram uma queda para 64,82 e 63,25 % para o primeiro e segundo reuso respectivamente, mas, ainda observou-se a manutenção da atividade catalítica para o benzoato de estrôncio (Figura 33).

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

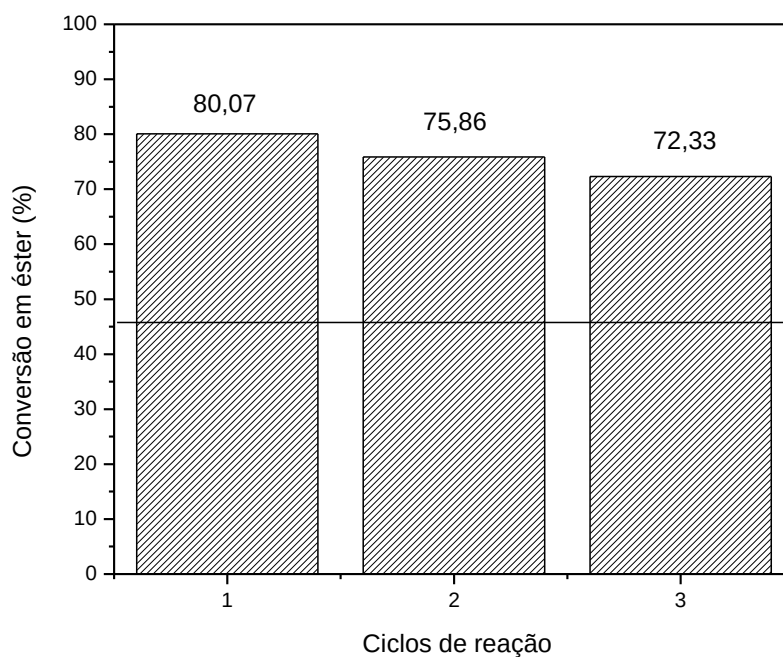


FIGURA 32 – CONVERSÃO EM ÉSTERES UTILIZANDO BENZOATO DE MAGNÉSIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS. A LINHA QUE CORTA O GRÁFICO REPRESENTA A CONVERSÃO TÉRMICA PARA A CONDIÇÃO.

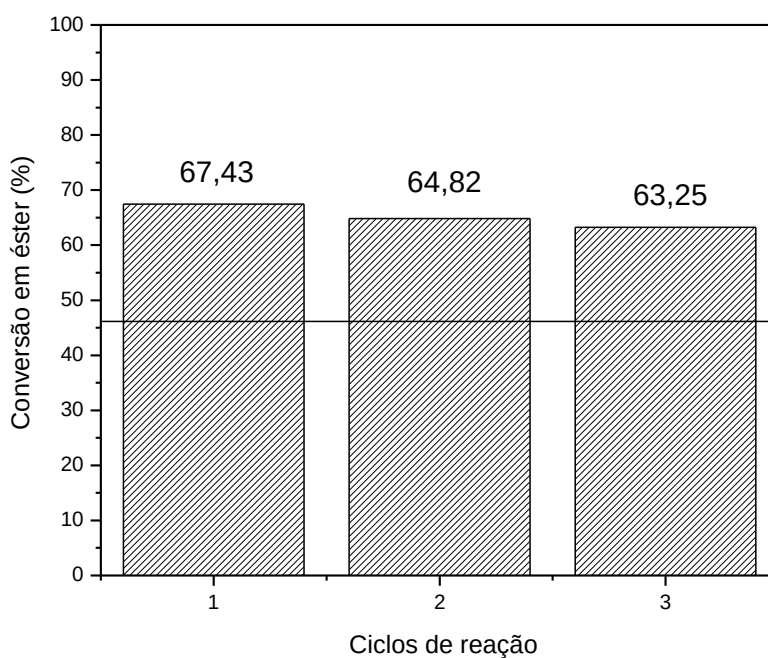


FIGURA 33 – CONVERSÃO EM ÉSTERES UTILIZANDO BENZOATO DE ESTRÔNCIO EM TRÊS CICLOS REACIONAIS. A LINHA QUE CORTA O GRÁFICO REPRESENTA A CONVERSÃO TÉRMICA PARA A CONDIÇÃO.

4.7 Conversão de ácido benzóico em benzoato de metila catalisada por benzoato de bário em função do tempo

A tabela 12 mostra os valores de conversão térmica e catalisadas de ácido benzóico em benzoato de metila, obtidos em função do tempo. No caso das conversões catalisadas, o catalisador empregado foi o benzoato de bário, devido ao fato dele ser o composto que apresenta a maior porcentagem de recuperação pós-reação dentre todos os benzoatos. Todas as reações foram realizadas utilizando as seguintes condições de reação: temperatura de 160 °C, razão molar metanol: ácido benzóico de 14:1 e 10 % de catalisador.

TABELA 12 – RESULTADOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE BENZOATO DE METILA CATALISADA POR BENZOATO DE BÁRIO EM FUNÇÃO DO TEMPO.

Tempo (horas)	Éster (%) – Reações sem catalisador	Éster (%) – Reações com catalisador
0	0	0
1	40,5	40,8
2	46,7	68,5
3	57,0	70,5
4	69,04	73,9
4,30	69,06	75,2
5	69,09	75,9

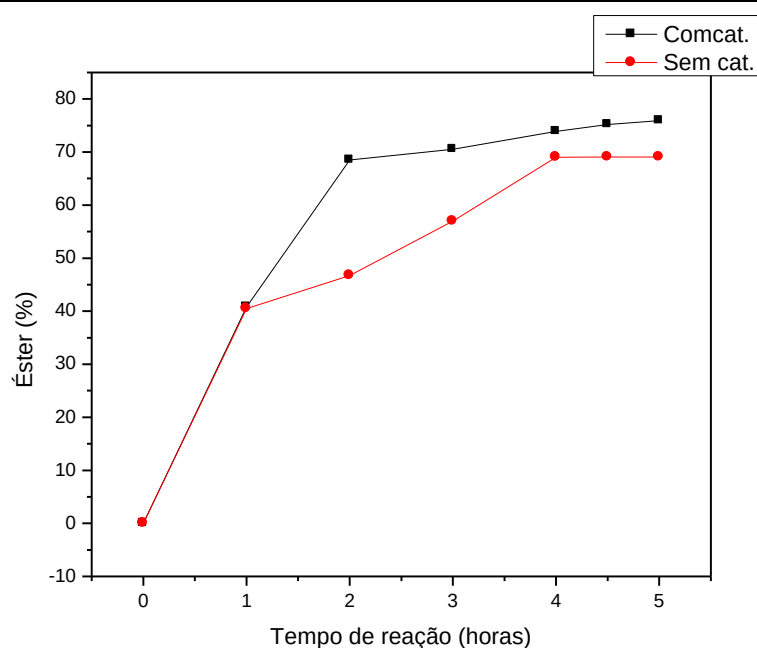


FIGURA 34 – RESULTADOS OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE BENZOATO DE METILA CATALISADA POR BENZOATO DE BÁRIO EM FUNÇÃO DO TEMPO.

O tempo zero, indicado na tabela acima, corresponde ao instante em que os reagentes foram introduzidos, à temperatura ambiente, no vaso do reator. Em seguida, a temperatura do reator foi programada para alcançar 160 °C, que levou uma hora para ser atingida. Neste momento, em relação ao processo catalisado por benzoato de bário, a porcentagem de benzoato de metila no meio reacional era de 40,8 %. No mesmo período da reação executada sem catalisador são obtidos 40,5 % de benzoato de metila. A partir de quatro horas e meia de reação em diante, os resultados de conversão em ambos os casos obtidos não são estatisticamente diferentes entre si, e pode-se dizer que no tempo de quatro horas de meia, o sistema já havia atingido a situação de equilíbrio químico. Os resultados apresentados na tabela 12 também podem ser visualizados graficamente na figura 34.

4.8 Comparação de “turnover number” entre os catalisadores testados

Conforme discutido na revisão bibliográfica, o número de turnover (turnover number - TON, em inglês) é um dado muito importante para comparação de eficiência entre dois ou mais catalisadores. Ele corresponde ao número de moléculas A que uma unidade de catalisador pode converter em moléculas B, e é calculado ao se dividir o número de mols de moléculas B, neste caso o benzoato de metila, produzidas em um intervalo de tempo pelo número de mols de um catalisador em questão (Benedito *et. al.*, 2003). A tabela 13 mostra todos os resultados de conversão de ácido benzóico em benzoato de metila obtidos para todos os catalisadores, mas transformados nos seus respectivos valores de TON a duas horas de reação, cujos dados também podem ser visualizados graficamente na figura 35.

Quando se aumenta a temperatura do sistema, os valores de TON aumentam consideravelmente, aumentando a capacidade das moléculas de catalisador de converterem mais moléculas de ácido benzóico em benzoato de metila em um menor intervalo de tempo. Ao manter a temperatura constante e aumentar a porcentagem de catalisador no sistema, os valores de TON decaem para menos da metade do valor original. Com mais sítios catalíticos disponíveis, os reagentes podem interagir menos vezes com um mesmo sítio, reduzindo o valor de TON. Ao aumentar a razão molar entre os reagentes, mantendo os demais parâmetros reacionais constantes, observa-se uma ligeira influencia positiva da razão molar

álcool: ácido nos valores de TON, mas não tão significativa em relação ao aumento da temperatura ou do teor de catalisador.

TABELA 13 – PERFIL DE TURNOVER NUMBER ENTRE OS CATALISADORES

Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Razão Molar (álcool: ácido)	BaBz	CaBz	MgBz	SrBz
120	2	6:1	19,3	26,5	22,0	32,6
160	2	6:1	71,2	72,1	61,9	68,5
120	10	6:1	8,40	7,77	7,11	7,86
120	2	14:1	33,2	31,8	26,3	36,7
160	2	14:1	80,6	76,7	69,2	70,2
120	10	14:1	9,00	8,84	8,33	8,41
160	10	6:1	18,6	15,9	16,8	15,2
160	10	14:1	19,4	16,6	16,9	15,8
140	6	10:1	16,8	18,6	19,5	16,5
140	6	10:1	17,7	18,7	19,5	16,7
140	6	10:1	17,7	18,9	19,6	16,5

*EXPERIMENTOS REFERENTES AO PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA PARA CADA CATALISADOR TESTADO.

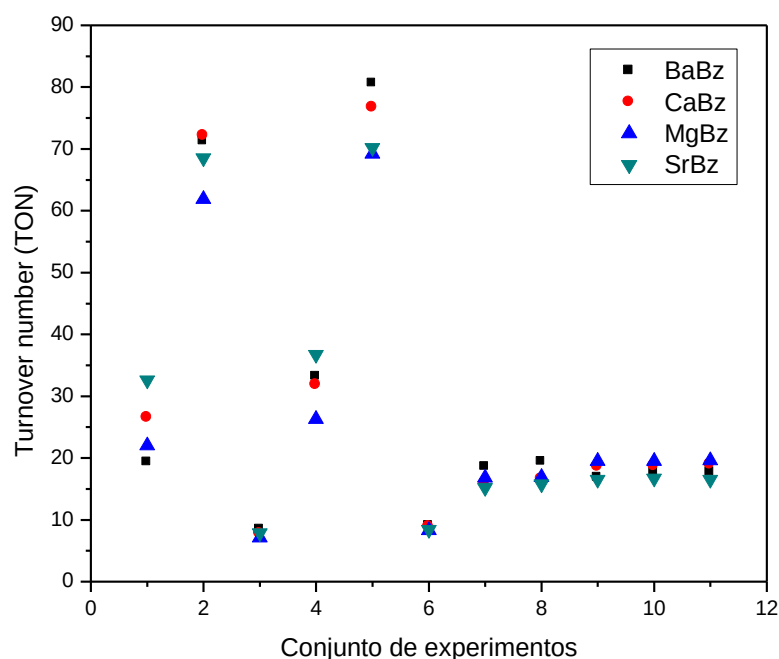


FIGURA 35 – PERFIL DE TURNOVER NUMBER ENTRE OS CATALISADORES

As reações realizadas com 2 % de catalisador resultaram nos maiores valores de TON, enquanto que ao utilizar 10 % de catalisador são obtidos os menores valores. Foi observado que com altas quantidades de catalisador, o efeito da temperatura no sistema é reduzido significativamente, e em nenhum dos casos é observada uma influência significativa do aumento da razão molar. Na maioria dos

casos, o benzoato de magnésio apresentou os menores valores de TON, enquanto que o benzoato de bário apresentou os maiores. Tais valores mostram que, embora altas conversões catalíticas possam ser obtidas com o benzoato de magnésio, ele apresenta baixa eficiência por “molécula” de catalisador, ou seja, cada “molécula” de benzoato de magnésio converte menos moléculas de ácido benzóico em benzoato de metila do que uma mesma “molécula” de benzoato de bário ou de cálcio. Indicando que no benzoato de cálcio existe menos espaço para os reagentes se coordenarem ao centro metálico de magnésio.

5 CONCLUSÕES

Os benzoatos metálicos sintetizados se apresentam como estruturas lamelares, como esperado. 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 benzoatos a sítios metálicos distintos em forma de ponte bidentada.

Os benzoatos metálicos mostraram possuir a capacidade de serem solubilizados no meio reacional e terem a sua estrutura reconstruída após retirada de metanol empregado em excesso durante as reações e 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.

Os experimentos de esterificação metílica demonstraram que em todos os casos os compostos promoveram a catálise quando comparados com o controle térmico, chegando a conversões entre 75 e 80 % em algumas condições. Os valores de “turnover number” calculados a partir das conversões obtidas permitiram avaliar a eficiência entre os catalisadores testados, sendo que o benzoato de bário teve o melhor desempenho.

Foi verificado por difração de raios X que após as reações 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 benzoatos lamelares em reações de esterificação metílica também foi verificada por testes que apresentaram valores de conversão próximos aos iniciais, mas ligeiramente inferiores. Reproduzindo-se

exatamente as condições experimentais, os valores de conversão se mantêm praticamente constantes após o primeiro reuso do catalisador.

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 as espécies cataliticamente ativas sejam provavelmente isoestruturais. A isoestruturalidade endossa o fato de 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 benzoatos metálicos estudados aqui, podem-se citar testes envolvendo o emprego de tais compostos como catalisadores em reações de transesterificação visando a produção de ésteres derivados de ácido benzóico mais complexos, como benzoato de butila e benzoato de benzila.

Também poderão ser realizadas análises do benzoato de metila produzido nas reações de maior rendimento por cromatografia gasosa (GC), além de reações específicas visando elucidar o mecanismo de catálise dos benzoatos metálicos na esterificação de ácido benzóico com metanol.

Será necessário determinar a estrutura cristalina para o composto com estrutura desconhecida como é o caso do benzoato de magnésio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- 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.
- ARIZAGA, G. G. C. Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos. Curitiba, 2008. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química-Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis (Article in press). **Catalysis Today**, 2010.
- ATKINS, P.W. **Físico-química**(6. ed.), LTC, Rio de Janeiro, 1999.
- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of saturated fatty acid zinc soaps. **Journal of Physical Chemistry B**, 110, 22407-22414, 2006.
- BENEDITO, F. L.; NAKAGAKI, S.; SACZK, A. A.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; COSTA, C. M. M. Study of metalloporphyrin covalently bound to silica as catalyst in the *ortho*-dianisidine oxidation. **Applied Catalysis A: General**, 250, 1–11, 2003.
- BLASER, U. Heterogeneous catalysis for fine chemicals production. **Catalysis Today**, 60, 161–165, 2000.
- BLASER, U.; STUDER, M. The role of catalysis for the clean production of fine chemicals. **Applied Catalysis A: General**, 189, 191–204, 1999.
- BONRATH, W.; EGGERSDORFER, M.; NETSCHER, T. Catalysis in the industrial preparation of vitamins and nutraceuticals. **Catalysis Today**, 121, 45–57, 2007.
- BORAWSKA, M. H.; KOCZON, P.; PIEKUT, J.; SWISŁOCKA, R.; LEWANDOWSKI, W. Vibrational spectra and antimicrobial activity of selected bivalent cation benzoates. **Journal of Molecular Structure** 919, 284–289, 2009.
- 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.
- CARRENO, N. L. V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D.; LONGO, E. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica [online]**, 48, 163-171, 2002

CAVA LAB SOLID CHEMISTRY RESEARCH/ PRINCETON UNIVERSITY
<http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html>.
 Acesso em: 30 de julho de 2010.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis, a driver for sustainability and societal challenges. **Catalysis Today**, 138, 69–76, 2008a.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, 107, 3–15, 2008b.

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.

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.

CORNILS, B., HERRMANN, W., A. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view. **Journal of Catalysis**, 216, 23–31, 2003

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Quím. Nova [online]**, 3, 300-311, 1998

CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE (COD). <http://www.crystallography.net/>
 Acesso em: Dezembro de 2008.

DUDAREVA, N.; MURFITT, L. M.; MANN, C. J.; GORENSTEIN, N.; KOLOSOVA, N.; KISH, C. M.; BONHAM, C.; WOOD, K. Developmental Regulation of Methyl Benzoate Biosynthesis and Emission in Snapdragon Flowers. **The Plant Cell**, 12, 949–961, 2000.

FARHI, M.; DUDAREVA, N.; MASCI, T.; WEISS, D.; VAINSTEIN, A.; ABELIOVICH, H. Synthesis of the food flavoring methyl benzoate by genetically engineered *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Biotechnology**, 122, 307–315, 2006.

FERNÁNDEZ, M. B., TONETTO, G. M., CRAPISTE, G. H., DAMIANI, D. M. Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst **Journal of food engineering**, 82, 199-208, 2007.

HAGEN, J. **Industrial catalysis: a practical approach (2nd ed.)**. John Wiley & Sons, Weinheim, 2006.

HALMA, M. ; CASTRO, K. A. D. F.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions. **Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical**, 310, 42-50, 2009.

HINRICHSSEN, O. Kinetic simulation of ammonia synthesis catalyzed by ruthenium. **Catalysis Today**, 53, 177–188, 1999

ISMAGILOV, Z. R.; KERZHENTSEV, M. A.; SHKRABINA, R. A.; TSIKOZA, L. T.; LUNYUSHKIN, B. I.; OSTROVSKI, Y. V.; KOSTIN, A. L.; ABROSKIN, I. Y.; MALYI, Y. N.; MATYUKHA, V. A.; ADAMSON, M. G.; HEYWOOD, A. C.; ZUNDELEVICH, Y.; ISMAGILOV, I. Z.; BABKO-MALYI, S.; BATTLESON, D. M. A role of catalysis for the destruction of waste from the nuclear industry. **Catalysis Today**, 55, 23–43, 2000.

KANADE, K. G.; BAEG, J.; KONG, K.; KALE, B. B.; LEE, S. M.; MOON, S.; LEE, C. W.; YOON, S. A new layer perovskites $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ and $\text{RbPb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: An efficient visible light driven photocatalysts to hydrogen generation. **International journal of hydrogen energy**, 33, 6904 – 6912, 2008.

KAWABATA, T.; MIZUGAKI, T.; EBITANI, K.; KANEDA, K. Highly efficient esterification of carboxylic acids with alcohols by montmorillonite-enwrapped titanium as a heterogeneous acid catalyst. **Tetrahedron Letters**, 44, 9205–9208, 2003.

KUMAR, A.; EASO, S.; SINGH, M.; PRASAD, B. B. Non-aqueous solvation behaviour of some nitrogen-containing polycationic electrolytes: 1. Partial molar volumes in propylene carbonate and sulfolane. **Polymer**, 37, 281–286, 1996.

KELI, Z.; JIBING, Y.; LIANGJIE, Y.; JUTANG, S. Hydrothermal synthesis and thermal decomposition of alkaline earth benzoates. **Wuhan Journal of Natural Sciences**, 4, 89–94, 1999

LI, X.; ELI, W.; LI, G. Solvent-free synthesis of benzoic esters and benzyl esters in novel Brønsted acidic ionic liquids under microwave irradiation. **Catalysis Communications**, 9, 2264–2268, 2008.

MURFITT, L. M.; KOLOSOVA, N. Purification and Characterization of S-Adenosyl-L-methionine:Benzoic Acid Carboxyl Methyltransferase, the Enzyme Responsible for Biosynthesis of the Volatile Ester Methyl Benzoate in Flowers of *Antirrhinum majus*. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, 1, 145–151, 2000.

MUSAYEV, F. N.; CHERKEZOVA, V. R.; SULTANOV, B. Y. The IR-Spectra and thermal decomposition of aryl-carboxylates of alkaline earth metals. **Thermochimica Acta**, 93, 61–64, 1985.

NAKAGAKI, S.; HALMA, M.; BAIL, A.; ARÍZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. First insight into catalytic activity of anionic iron porphyrins immobilized on exfoliated layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, 281, 2, 417–423, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (4th 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 $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4)$. **Journal of Materials Chemistry**, 18, 1002–1007, 2008.

PARRY, E. J. **The chemistry of essential oils and artificial perfumes (4th ed.)** Scott, Greenwood and Inc., London, 1892.

PAVKOVIC, S. F. An IR study of benzoate complexes. **Journal of inorganic and nuclear chemistry**, 33, 1475-1479, 1971.

PARKINSON, D.; CHURCHILL, T. J.; ROLLS, W. Assessment of Matrix Effects on Methyl Benzoate, a Potential Biomarker for Detection of Outgassed Semi-Volatiles from Mold in Indoor Building Materials. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, 81, 494–497, 2008.

PIPUS, G.; PLAZL, I.; KOLOINI, T. Esterification of benzoic acid in microwave tubular flow reactor. **Chemical Engineering Journal**, 76, 239–245, 2000.

RAMANATHAN, K., WEST, D. H., BALAKOTIAH, V. Optimal design of catalytic converters for minimizing cold-start emissions. **Catalysis Today**, , 98, 357-373, 2004

ROTHERBERG, G. **Catalysis: concepts and green applications**. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

RYCKZKOWSKI, J. IR spectroscopy in catalysis. **Catalysis Today**, 68, 263-381, 2001

SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa. **Química nova**, 23, 102-107, 2000.

SENKOVSKA, I.; THEWALT, U. Triaquabenzotocalcium(II) mono-benzoate: coordination polymerchains linked into a two-dimensional framework by hydrogen bonds. **Acta Crystallographica** ,61, 448-449 ,2005.

SHIJU, R. N., GUILANTIS, V. V. Recent developments in catalysis using nanostructured materials. **Applied Catalysis A: General**, 359, 1-17, 2009

SIGMA-ALDRICH. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/>. Acesso em: 4 de Março de 2010.

SPECTRAL DATABASE FOR ORGANIC COMPOUNDS (SDBS-AIST). http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng. Acesso em: 25 de Janeiro de 2010.

SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; DE CARVALHO, C. T.; BANNACH, G.; RODRIGUES, E. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of benzoates with some bivalent transition metal ions. **Quim. Nova**, 30, 2, 318-322, 2007.

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

TANG, S.; LI, S. Study on the Synthesis of Benzoic Acid Esters by Transesterification of Crude Methyl Benzoate. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 43, 6931-6934, 2004.

TAYLOR, R. A.; ELLIS, H. A. Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zinc(II) n-alkanoate. **Spect. Acta A**. 68, 88-107, 2007.

TERAKITA, A.; BYRN, S. R. Structure and physical stability of hydrates and thermotropic mesophase of calcium benzoate. **Journal of pharmaceutical sciences**, 95, 1162-1172, 2006.

THE CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (CCDC.)
<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/> Acesso em: Dezembro de 2008

WEITKAMP, J.; SCHÜTH, F.; KNÖZINGER, H.; ERTL, G. **Handbook of Heterogeneous Catalysis (2nd ed.)**, Wiley-VCH, Germany, 2008.

WU, D., CHANG, W., WEN, X.. Synthesis of methyl benzoate by methoxycarbonylation of acetophenone with dimethyl carbonate over solid base catalysts **Fuel processing technology**, 89, 803-807, 2008.

WYPYCH, F.; HALMA, M.; BUBNIAK, G. A.; NAKAGAKI, S. Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, 264, 00, 203-207, 2003.

WYPYCH, F.; BAIL, A.; HALMA, M.; NAKAGAKI, S. Immobilization of iron(III)porphyrins on exfoliated Mg-Al layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane. **Journal of Catalysis**, 234, 00, 431-437, 2005.

ZHANG, K.; YUAN, J.; YUAN, L.; SUN, J. Mechanism of thermal decomposition of barium benzoate. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, 58, 287-292, 1999.

ANEXOS

Anexo I: 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 benzoato de bário. A tabela abaixo é um resumo da tabela 3 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 benzóico com BaBz

Variável		Condição de reação	Resultados
Exp	T	Temperatura (°C)	Éster (%)
41	-1	120	13,59
42	+1	160	50,13
43	-1	120	29,56
44	-1	120	23,39
45	+1	160	56,73
46	-1	120	31,67
47	+1	160	65,49
48	+1	160	68,52
49	0	140	37,23
50	0	140	37,44
51	0	140	37,51

$$X_{(\text{temperatura})} = \frac{(50,13 + 56,73 + 65,49 + 68,52) - (13,59 + 29,56 + 23,39 + 31,67)}{4} =$$

$$X_{(\text{temperatura})} = \frac{(240,87) - (98,21)}{4} =$$

$$X_{(\text{temperatura})} = \frac{142,66}{4} =$$

$$X_{(\text{temperatura})} = 35,66 \text{ p.p.}$$

Σ_+ → Somatório dos valores de conversão em éster obtidos no limite superior de temperatura

Σ_- → Somatório dos valores de conversão em éster obtidos no limite inferior de temperatura

Anexo II

PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS

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.

Fabio da Silva Lisboa ; Swami Arêa Maruyama ; Claudiney 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 Bário(II) Como Catalisador Heterogêneo Para a Produção de Benzoato de Metila. In: 33 Reunião Anual da sociedade brasileira de química, 2010, Águas de Lindóia.

Swami Arêa Maruyama; Fabio S. Lisboa ; Fernando Wypych. Benzoato de Estrôncio como Catalisador Heterogêneo Para a esterificação metílica do ácido benzóico. In: XVIII Encontro de Química da Região Sul SBQ-Sul, 2010, Curitiba. XVIII Encontro de Química da Região Sul SBQ-Sul, 2010.

Patentes

1 – **Processo de obtenção de ésteres derivados do ácido benzóico por catálise heterogênea empregando benzoatos lamelares**, patente submetida ao INPI em 19.05.2010.

Artigos

1 – **Esterification and transesterification of fatty acids using layered double hydroxides and layered zinc carboxylates as reaction catalysts.**

C.S. Cordeiro, G.G.C. Arizaga, F.S. Lisboa, R. Marangoni, R.J. Brugnago, **S.A. Maruyama**, F. Wypych, L.P. Ramos. Bioresource Technology, submetido, 2010.

2 – **Layered alkaline earth metal benzoates as reaction catalysts in esterification of benzoic acid with metanol.** **S.A. Maruyama**, F.S. Lisboa, F. Wypych, em redação.