

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FÁBIO DA SILVA LISBOA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GLICEROLATOS DE METAIS  $M^{+2}$   
(M=Ca, Sr, Ba e Zn) E DO SÓLIDO SUPERÁCIDO  $\text{HNbMoO}_6$   
E UTILIZAÇÃO COMO CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO  
DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS

CURITIBA

2014

FÁBIO DA SILVA LISBOA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GLICEROLATOS DE METAIS  $M^{+2}$   
(M= Ca, Sr, Ba e Zn) E DO SÓLIDO SUPERÁCIDO  $\text{HNbMoO}_6$  E UTILIZAÇÃO COMO  
CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química, Setor de Ciência Exatas da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Co-Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro

CURITIBA, 2014

---

L769s

Lisboa, Fábio da Silva

Síntese e caracterização de glicerolatos de metais  $M^{+2}$  (M= Ca, Sr, Ba e Zn) e do sólido superácido  $HNbMoO_6$  e utilização como catalisadores para a produção de ésteres metílicos e etílicos/ Fábio da Silva Lisboa. – Curitiba, 2014.

115f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Fernando Wypych – Co-orientador: Claudinei Soares Cordeiro.

Bibliografia: p. 107-115.

1. Superácidos. 2. Metais de transição. 3. Esterificação. 4. Transesterificação. 5. Metais alcalinos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Cordeiro, Claudinei Soares. IV. Título.

CDD: 661.83

---

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GLICEROLATOS DE METAIS  $M^{+2}$  (M=Ca, Sr, Ba e Zn) E DO SÓLIDO SUPERÁCIDO  $HNbMoO_6$  PARA A UTILIZAÇÃO COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS**

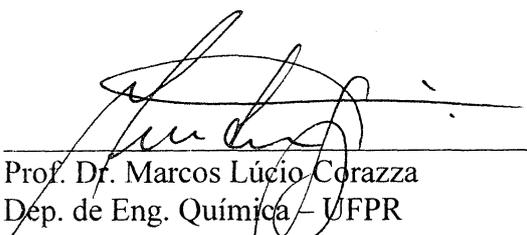
por

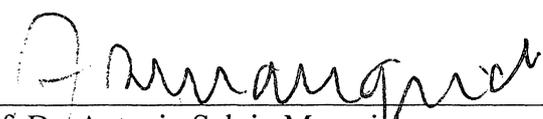
**FABIO DA SILVA LISBOA**

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

  
Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda  
Dep. de Eng. Química – UFRJ

  
Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza  
Dep. de Eng. Química – UFPR

  
Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Herbert Winnischofer  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 30 de abril de 2014.

*Dedico à minha mãe,  
Esmeralda da Silva Lisboa,  
aos meus irmãos, sobrinhos e sobrinhos netos!*

*“Eu chamo de bravo aquele que ultrapassou seus desejos e não aquele que venceu seus inimigos, pois, a mais dura das vitórias é a vitória sobre si mesmo”.*

*(Aristóteles)*

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, por todos esses anos me apoiando, pelas dificuldades enfrentadas juntos durante todo o caminho percorrido até aqui.

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

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

Aos amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Química de Materiais Avançados e Estado Sólido: Ana Cristina Trindade Cursino, Aline Hara, Natália Alevato Galli, Marlon Neves, Raphael Furlan, Silvia Jaerger, Vicente Kupfer, Roger Borges, Eduardo Paiva, Ketlin Batista, pela amizade e momentos de descontração durante todo esse tempo.

À todos aqueles que fizeram ou fazem parte desta caminhada em busca de algo melhor para a minha vida, Victor Hugo Rodrigues de Souza, Maria Helena Verdán, Laís Cristine Lopes, Eduardo Bindewald, Sergio Humberto Domingues, Luiz Henrique de Mello, Douglas Martinez Fernandez Junior, Priscila Godoy, Priscila Ferrari, Maria Venyee, Rodrigo Salvatierra, entre outros e em especial à professora Sueli M. Drechsel (*In Memoriam*) pelos anos de orientação, amizade e ajuda na iniciação científica, companheiros de vida acadêmica, futebol e dia a dia, e aos meus irmãos e sobrinhos, os quais a vida se encarregou de por em meu caminho.

Ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná.

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

## RESUMO

Neste trabalho serão apresentados os resultados de síntese, caracterização e testes de atividade catalítica na obtenção de ésteres metílicos/etílicos para duas classes de sólidos. A primeira constituída por um sólido com características ácidas, o superácido  $\text{HNbMoO}_6$  (denominado ácido nióbio molíbdico) sintetizado com diferentes ácidos inorgânicos,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nas concentrações de 2, 4 e 6 mol  $\text{L}^{-1}$ .

A segunda foi uma série de materiais com propriedades alcalinas, os glicerolatos dos metais alcalino-terrosos; cálcio, estrôncio e bário, além do glicerolato de zinco.

Os sólidos  $\text{HNbMoO}_6$  foram caracterizados por difração de raios X de pó (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de área superficial pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e investigados em reações de esterificação do ácido láurico e transesterificação do óleo de soja refinado

Os monoglicerolatos dos metais estrôncio, bário e zinco foram caracterizados por DRX, FTIR, análise térmica (TGA/DTA), área superficial pelo método BET, MEV e XPS. Os glicerolatos de cálcio foram obtidos na forma de monoglicerolato e diglicerolato, sendo que o último foi obtido em duas fases distintas, com diferentes orientações cristalográficas, ou seja, ao longo das direções cristalográficas (200) ou (111). Todos os glicerolatos foram testados em reações de transesterificação do óleo de soja refinado.

Os sólidos  $\text{HNbMoO}_6$  sintetizados com os ácidos em concentração igual a 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , apresentaram conversões entre 50 e 80 % do ácido láurico à laurato de metila. Testes para a transesterificação metílica do óleo de soja foram feitos com o sólido  $\text{HNbMoO}_6$  tratado com ácido sulfúrico 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , o qual apresentou maior conversão na esterificação do ácido láurico, no entanto a produção de ésteres metílicos via transesterificação ficou em torno de 15 %. Nenhum dos sólidos  $\text{HNbMoO}_6$  testados apresentou alteração estrutural após as reações de esterificação do ácido láurico.

Os monoglicerolatos de estrôncio e bário, além dos diglicerolatos de cálcio, apresentaram valores para a obtenção de ésteres metílicos da ordem de 99 %, no entanto, apenas uma das fases de diglicerolato, a qual foi denominada como  $\text{CaDGly-1}$ , apresentou a manutenção da estrutura inicial após a primeira reação, enquanto que os outros se decomposaram em misturas de óxidos, hidróxidos e carbonatos dos respectivos metais. Essa fase foi utilizada em testes de reuso para o diglicerolato de cálcio, se mostrando ativa até um terceiro ciclo, com conversão da ordem de 82 %. O monoglicerolato de cálcio apresentou conversão em ésteres metílicos de 62 % e o de zinco não apresentou atividade catalítica nas condições de refluxo utilizadas para a transesterificação metílica ou etílica do óleo de soja. Ambos foram testados também em sistema fechado em reator e mostraram-se altamente ativos com conversões próximas a 99 % nas condições testadas. O monoglicerolato de zinco ainda apresentou alta estabilidade estrutural e atividade catalítica por pelo menos quatro ciclos de reação. A atividade frente à transesterificação etílica foi baixa em comparação à metílica para todos os sólidos testados.

Palavras chave: Superácidos,  $\text{HNbMoO}_6$ , esterificação, transesterificação, glicerolatos de metais, alcóxidos de glicerol, sólidos alcalinos.

## ABSTRACT

In this work, the results of synthesis, characterization and catalytic activity tests to obtain methyl or ethyl esters for two classes of solids are presented. The first one consisting of a solid with acid characteristics, the superacid  $\text{HNbMoO}_6$  (called acid niobic molybdic), synthesized with various inorganic acids,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , at the following concentrations 2, 4 and 6 mol  $\text{L}^{-1}$ . The second was consisted of materials with alkaline properties, the metal glycerolates of the alkaline earth metals calcium (II), strontium (II), and barium (II), and the transition metal zinc (II) too.

The solids  $\text{HNbMoO}_6$  were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), surface area by BET method, scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive spectroscopy (EDS) and tested at the methylic esterification of lauric acid and methanolysis of soybean oil.

The metal monoglycerolates of strontium, barium and zinc were characterized by XRD, FTIR, thermal analysis (TGA/DTA), surface area by the BET method, SEM and XPS. The calcium glycerolates were obtained as monoglycerolate and diglycerolate, but the later one presented two distinct phases, with different crystallographic orientations, these phases had orientations along the crystallographic (200) and (111) directions. All the glycerolates were investigated for the transesterification of soybean oil with methanol.

The solids  $\text{HNbMoO}_6$  synthesized with the inorganic acids at the concentration of 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , showed conversions of lauric acid to methyl laurate between 50 and 80 %. Tests for methyl transesterification of soybean oil were made with the solid  $\text{HNbMoO}_6$  treated with sulfuric acid 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , which showed higher conversion in esterification of lauric acid, however the production of methyl esters was around 15 %. None of the materials tested showed structural change after the esterification of lauric acid.

In the case of glycerolates, the monoglycerolates of strontium, barium and calcium diglycerolates presented values for methyl esters conversion at the rate of 99 % for a first reaction cycle to each solid tested, however, only one of the phases of calcium diglycerolate, that one called CaDGly-1, maintained the initial structure after a first use, while the other ones have decomposed into oxides, hydroxides and mixtures of carbonates of the respective metals. Thus, this phase was used in reuse tests for calcium diglycerolate, showing activity until a third cycle with conversion of approximately 82 % at this cycle. The calcium monoglycerolate presented only partial conversion to methyl ester of 62 %, while the zinc compound had no catalytic activity under the conditions of reflux of methyl or ethyl transesterification of soybean oil. Both compounds were also tested in a closed reactor and were highly active with conversions close to 99 % under the conditions used for this system. The zinc monoglycerolate also showed high structural stability and catalytic activity by at least four cycles of reaction. The activity for ethyl transesterification when compared to the methyl transesterification was low for all tested solids.

**Keywords:** superacids,  $\text{HNbMoO}_6$ , esterification, transesterification, metal glycerolates, metal alkoxides, glycerol, alkaline solids.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO E UM ÁLCOOL MONOHIDROXILADO (A) E MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM MEIO ÁCIDO (B).....	3
FIGURA 2 – ETAPAS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS (A), MECANISMO DE REAÇÃO VIA CATÁLISE EM MEIO ALCALINO (B) E MECANISMO DE REAÇÃO VIA CATÁLISE EM MEIO ÁCIDO (C).....	5
FIGURA 3 – ESTÁGIOS DA REAÇÃO ENTRE DOIS GASES NA SUPERFÍCIE DE UM SÓLIDO POROSO.....	9
FIGURA 4 – SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E LEWIS PRESENTES EM ALUMINOSSILICATOS.....	10
FIGURA 5 – ESTRUTURA LAMELAR DO PRECURSOR $\text{LiNbMoO}_6$ , EM (A) VISTA AO LONGO DO EIXO $a$ E EM (B) VISTA AO LONGO DO EIXO $c$ .....	13
FIGURA 6 – FENOMENO DE INTERAÇÃO ENTRE OS SÍTIOS DE BRONSTED EXISTENTES NA SUPERFÍCIE DE UMA RESINA DE SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIO COM UM SUBSTRATO.....	14
FIGURA 7 – INTERAÇÃO ENTRE OS SÍTIOS BÁSICOS DE LEWIS EXISTENTES NA SUPERFÍCIE DE UM ÓXIDO DE METAL ALCALINO TERROSO COM UM ÁLCOOL.....	14
FIGURA 8 – ESTRUTURA DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO. (A) EMPACOTAMENTO DAS LAMELAS, (B) AMBIENTE DE COORDENAÇÃO DOS ÁTOMOS DE ZINCO (C) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X SIMULADO A PARTIR DA ESTRUTURA RESOLVIDA PELOS AUTORES.....	16
FIGURA 9 – (A) AMBIENTE DE COORDENAÇÃO DO CENTRO METÁLICO DE CÁLCIO, (B) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PÓ SIMULADO A PARTIR DA ESTRUTURA RESOLVIDA PELOS AUTORES, (C) E (D) FORMAÇÃO LAMELAR PELO EMPILHAMENTO AO LONGO DA DIREÇÃO “A”, VISTAS AO LONGO DO EIXO B.....	17
FIGURA 10 – REATOR MODELO <i>MINICLAVE-DRIVE</i> BUCHIGLASSUSTER E CIRCULADOR MODELO JULABO <sup>®</sup> -HE4 COM CONTROLE DE AQUECIMENTO UTILIZADOS DURANTE AS REAÇÕES.....	25
FIGURA 11 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PÓ OBTIDO PARA O SÓLIDO PRECURSOR $\text{LiNbMoO}_6$ .....	33
FIGURA 12 – ESPECTRO DE FTIR OBTIDO PARA O PRECURSOR $\text{LiNbMoO}_6$ ..	34
FIGURA 13 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS PARA O SÓLIDO PRECURSOR $\text{LiNbMoO}_6$ .....	35
FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ . O DIFRATOGRAMA EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO NÍTRICO $2 \text{ mol L}^{-1}$ E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE $250 \text{ }^\circ\text{C}$ SOB VÁCUO POR 3 HORAS.....	38

FIGURA 15 – ESPECTROS DE FTIR PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ . O ESPECTRO EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO NÍTRICO $2 \text{ mol L}^{-1}$ E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE $250 \text{ }^\circ\text{C}$ SOB VÁCUO POR 3 HORAS.....	38
FIGURA 16 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ .....	40
FIGURA 17 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE $\text{N}_2$ OBTIDAS PARA OS COMPOSTOS $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ PELO MÉTODO BET.....	41
FIGURA 18 – CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ , COM n-BUTILAMINA.....	42
FIGURA 19 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ . O DIFRATOGRAMA EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO SULFÚRICO $2 \text{ mol L}^{-1}$ E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE $250 \text{ }^\circ\text{C}$ SOB VÁCUO POR 3 HORAS.....	43
FIGURA 20 – ESPECTROS DE FTIR PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ . O ESPECTRO EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO SULFÚRICO $2 \text{ mol L}^{-1}$ E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE $250 \text{ }^\circ\text{C}$ SOB VÁCUO POR 3 HORAS.....	44
FIGURA 21 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ .....	46
FIGURA 22 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE $\text{N}_2$ OBTIDAS PARA OS COMPOSTOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ PELO MÉTODO BET.....	47
FIGURA 23 – CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ COM n-BUTILAMINA.....	48
FIGURA 24 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ . O DIFRATOGRAMA EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO $2 \text{ mol L}^{-1}$ E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE $250 \text{ }^\circ\text{C}$ SOB VÁCUO POR 3 HORAS.....	49
FIGURA 25 – ESPECTROS DE FTIR DOS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ . O ESPECTRO EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO $2 \text{ mol L}^{-1}$ E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE $250 \text{ }^\circ\text{C}$ SOB VÁCUO POR 3 HORAS.....	50
FIGURA 26 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ .....	52
FIGURA 27 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE $\text{N}_2$ OBTIDAS PARA OS COMPOSTOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ PELO MÉTODO BET.....	53
FIGURA 28 – CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ COM n-BUTILAMINA.....	54
FIGURA 29 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ, OBTIDO PARA O MONOGLICEROLATO DE ZINCO ( $\text{ZnMGly}$ ).....	61
FIGURA 30 – ESPECTRO DE FTIR DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO ( $\text{ZnMGly}$ ).....	61

FIGURA 31 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO (ZnMGly).....	62
FIGURA 32 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O MONOGLICEROLATO DE ZINCO (ZnMGly).....	63
FIGURA 33 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> OBTIDA A PARTIR DA ANÁLISE TEXTURAL PELO MÉTODO BET PARA O MONOGLICEROLATO DE ZINCO.....	64
FIGURA 34 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ OBTIDO PARA O MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO.....	66
FIGURA 35 – ESPECTRO DE FTIR DO MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO.....	66
FIGURA 36 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO.....	67
FIGURA 37 – IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO OBTIDO PELA SÍNTESE EM REATOR Parr®.....	68
FIGURA 38 – IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO OBTIDO PELA SÍNTESE SOB REFLUXO EM GLICEROL HIDRATADO.....	69
FIGURA 39 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> OBTIDA A PARTIR DA ANÁLISE TEXTURAL PELO MÉTODO BET PARA O MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO.....	69
FIGURA 40 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PÓ OBTIDO PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-1) OBTIDO VIA REFLUXO EM METANOL.....	71
FIGURA 41 - DIREÇÃO DE ORIENTAÇÃO DAS FACES DOS CRISTAIS DE DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-1) SINTETIZADO SOB REFLUXO EM METANOL.....	72
FIGURA 42 – ESPECTRO DE FTIR DO DIGLICEROLATO DE CÁLCIO SINTETIZADO SOB REFLUXO EM METANOL (CaDGly-1).....	73
FIGURA 43 – MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-1).....	74
FIGURA 44 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO, FASE CaDGly-1, SINTETIZADO SOB REFLUXO EM METANOL.....	75
FIGURA 45 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N <sub>2</sub> OBTIDA A PARTIR DA ANÁLISE TEXTURAL PELO MÉTODO BET PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO, FASE CaDGly-1.....	75
FIGURA 46 – ESPECTRO DE XPS OBTIDO PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-1) SINTETIZADO SOB REFLUXO EM METANOL.....	76
FIGURA 47 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PÓ OBTIDO PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-2) SINTETIZADO EM REATOR Parr®.....	78
FIGURA 48 - DIREÇÃO DE ORIENTAÇÃO DOS CRISTAIS DE DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-2) SINTETIZADO EM REATOR Parr®.....	79

FIGURA 49 – ESPECTRO DE FTIR DO DIGLICEROLATO DE CÁLCIO SINTETIZADO EM REATOR Parr®.....	80
FIGURA 50 – MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO DIGLICEROLATO DE CÁLCIO, fase CaDGly-2.....	81
FIGURA 51 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO, FASE CaDGly-2, SINTETIZADO EM REATOR Parr®.....	82
FIGURA 52 – ESPECTRO DE XPS OBTIDO PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-2) SINTETIZADO EM REATOR Parr®.....	83
FIGURA 53 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ, OBTIDO PARA O MONOGLICEROLATO DE ESTRÔNCIO (SrMGly).....	84
FIGURA 54 – ESPECTRO DE FTIR DO MONOGLICEROLATO DE ESTRÔNCIO (SrMGly).....	85
FIGURA 55 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO MONOGLICEROLATO DE ESTRÔNCIO (SrMGly).....	86
FIGURA 56 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MONOGLICEROLATO DE BARIO (BaMGly).....	87
FIGURA 57 – ESPECTRO DE FTIR DO MONOGLICEROLATO DE BARIO (BaMGly).....	88
FIGURA 58 – PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA OBTIDO PARA O MONOGLICEROLATO DE BÁRIO (BaMGly) A PARTIR DA ANÁLISE TÉRMICA COM MEDIDAS SIMULTÂNEAS POR TGA/DTA.....	89
FIGURA 59 – MECANISMOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM MEIO ÁCIDO.....	92
FIGURA 60 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO DE FASE CaDGly-1 APÓS CADA REAÇÃO. (a) PRIMEIRA REAÇÃO, (b) PRIMEIRO (c) SEGUNDO (d) TERCEIRO e (e) QUARTO REUSOS.....	96
FIGURA 61 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA OS COMPOSTOS: DIGLICEROLATO DE CÁLCIO EM FASE CaDGly-2 E MONOGLICEROLATO DE ESTRÔNCIO, APÓS CADA REAÇÃO. EM (a) DECOMPOSIÇÃO DA FASE CaDGly-2 EM HIDRÓXIDO E CARBONATO DE CÁLCIO E EM (b) DECOMPOSIÇÃO DO SrMGly EM CARBONATO E ÓXIDO DE ESTRÔNCIO.....	97
FIGURA 62 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO ZnMGly OBTIDOS APÓS CADA REAÇÃO. (a) ZnMGly INICIAL E SÓLIDOS RECUPERADOS APÓS O (b) PRIMEIRO (c) SEGUNDO E (d) TERCEIRO REUSO.....	100
FIGURA 63 – ESPECTROS DE FTIR DO ZnMGly OBTIDOS APÓS CADA REAÇÃO. (a) ZnMGly INICIAL E SÓLIDOS RECUPERADOS APÓS O (b) PRIMEIRO (c) SEGUNDO E (d) TERCEIRO REUSO.....	100

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – MODOS VIBRACIONAIS PRESENTES NOS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ .....	39
TABELA 2 – MEDIDAS DE ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET PARA OS SÓLIDOS ÁCIDOS.....	41
TABELA 3 – RELAÇÕES ENTRE Nb/Mo PRESENTES NOS SÓLIDOS, OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE EDS E XPS.....	42
TABELA 4 – MODOS VIBRACIONAIS PRESENTES NOS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ .....	45
TABELA 5 – ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET PARA OS SÓLIDOS ÁCIDOS.....	47
TABELA 6 – RELAÇÕES ENTRE Nb/Mo PRESENTES NOS SÓLIDOS OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE EDS E XPS.....	48
TABELA 7 – MODOS VIBRACIONAIS PRESENTES NOS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ .....	51
TABELA 8 – ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET PARA OS SÓLIDOS ÁCIDOS.....	53
TABELA 9 – RELAÇÕES ENTRE Nb/Mo PRESENTES NOS SÓLIDOS OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE EDS E XPS.....	54
TABELA 10 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL UTILIZANDO OS SÓLIDOS $\text{HNbMoO}_6\text{-ÁCIDO-X}$ .....	55
TABELA 11 – RESULTADOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL.....	90
TABELA 12 – CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O MONOGLICEROLATO DE ZINCO ( $\text{ZnMGly}$ ) COMO CATALISADOR.....	94
TABELA 13 – RESULTADOS PARA OS TESTES DE REUSO DOS GLICEROLATOS DE CÁLCIO $\text{CaDGly-1}$ E $\text{CaDGly-2}$ , E ESTRÔNCIO ( $\text{SrMGly}$ ) EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA.....	96
TABELA 14 – RESULTADOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL UTILIZANDO COMPOSTOS CONTENDO CÁLCIO E ESTRÔNCIO.....	98
TABELA 15 – RESULTADOS PARA OS TESTES DE REUSO DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO ( $\text{ZnMGly}$ ) EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA.....	99
TABELA 16 – RESULTADOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL.....	101

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Biodiesel.....	1
1.2 Catalisadores.....	6
1.2.1 Catálise em meio homogêneo.....	6
1.2.2 Catálise em meio heterogêneo.....	7
1.3 Ácido nióbio molibídico (HNbMoO <sub>6</sub> ), glicerolatos lamelares dos metais alcalino-terrosos e de zinco.....	10
1.3.1 Acidez e superacidez em sólidos.....	10
1.3.2 Ácido nióbio molibídico (HNbMoO <sub>6</sub> ).....	12
1.3.3 Basicidade em sólidos.....	13
1.3.4. Glicerolatos lamelares de metais alcalino terrosos e de zinco.....	14
<b>2. MOTIVAÇÃO OU HIPÓTESE</b> .....	18
2.1 Glicerolatos.....	18
2.2 Ácido nióbio molibídico (HNbMoO <sub>6</sub> ).....	18
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	19
3.1 Objetivo geral.....	19
3.2 Objetivos específicos.....	19
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	20
4.1 Síntese dos sólidos superácidos HNbMoO <sub>6</sub> contendo prótons oriundos de diferentes ácidos inorgânicos (HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....	20
4.1.1 Síntese do precursor contendo lítio (LiNbMoO <sub>6</sub> ).....	20
4.1.2 Síntese dos sólidos HNbMoO <sub>6</sub> .....	21
4.2 Sínteses dos glicerolatos dos metais Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> .....	21
4.2.1 Síntese do monoglicerolato de cálcio.....	21
4.2.2 Síntese do diglicerolato de cálcio.....	23
4.2.3 Monoglicerolato de estrôncio.....	23
4.2.4 Monoglicerolato de Bário.....	23
4.2.5 Monoglicerolato de zinco.....	24
4.3 Procedimentos para os testes de reatividade dos compostos em reações de (trans)esterificação.....	25
4.3.1 Transesterificação do óleo de soja refinado.....	25
4.3.2 Esterificação do ácido láurico comercial.....	27
4.4 Técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos sintetizados e análises dos produtos das reações de (trans)esterificação.....	28
4.4.1 Caracterização dos sólidos sintetizados.....	28
4.4.2 Análise dos produtos obtidos nas reações de (trans)esterificação.....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
<b>5.1 CAPÍTULO 1: ÁCIDO NIÓBICO MOLÍBDICO (HNbMoO<sub>6</sub>)</b> .....	32
5.1.1 Caracterização dos compostos.....	32
5.1.1.1 Caracterização do precursor LiNbMoO <sub>6</sub> .....	32
5.1.1.2 Síntese dos sólidos superácidos HNbMoO <sub>6</sub> contendo prótons oriundos de diferentes ácidos inorgânicos (HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....	36
5.1.1.2.1 Compostos sintetizados a partir da troca iônica com ácido nítrico - HNbMoO <sub>6</sub> -HNO <sub>3</sub> .....	36

5.1.1.2.2 Compostos sintetizados a partir da troca iônica com ácido sulfúrico - $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4$ .....	43
5.1.1.2.3 Compostos sintetizados a partir da troca iônica com ácido fosfórico - $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4$ .....	49
5.1.2 Testes da atividade catalítica para os sólidos $\text{HNbMoO}_6$ sintetizados com os ácidos $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_3\text{PO}_4$ em diferentes concentrações, frente a esterificação metílica do ácido láurico comercial.....	55
5.1.3 Conclusões parciais.....	59
<b>5.2 CAPÍTULO 2: GLICEROLATOS LAMELARES DE METAIS ALCALINO-TERROSOS E DE ZINCO</b> .....	60
5.2.1 Caracterização dos compostos.....	60
5.2.1.1 Caracterização do monoglicerolato de zinco (ZnMGly).....	60
5.2.1.2 Caracterização dos glicerolatos de cálcio.....	65
5.2.1.2.1 Caracterização do monoglicerolato de cálcio (CaMGly).....	65
5.2.1.2.2 Caracterização do diglicerolato de cálcio (CaDGly-1).....	70
5.2.1.2.3 Caracterização do diglicerolato de cálcio (CaDGly-2).....	77
5.2.1.2.4 Caracterização do monoglicerolato de estrôncio (SrMGly).....	84
5.2.1.2.5 Caracterização do monoglicerolato de bário (BaMGly).....	87
5.2.2 Testes da atividade catalítica dos glicerolatos dos metais $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ frente à transesterificação do óleo de soja com metanol e etanol.....	90
5.2.2.1 Transesterificação metílica.....	90
5.2.2.2 Testes de reutilização dos diglicerolatos de cálcio, fases CaDGly-1 e CaDGly-2 e dos monoglicerolatos de estrôncio e zinco frente a transesterificação metílica do óleo de soja.....	95
5.2.2.3 Transesterificação etílica.....	101
5.2.3 Conclusões parciais.....	101
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	104
<b>7. ETAPAS FUTURAS</b> .....	106
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	107
<b>9. ANEXOS</b> .....	115

## 1. INTRODUÇÃO

Na última década muito se discutiu em relação à obtenção de energia a partir de fontes alternativas às oriundas dos derivados de petróleo. Acompanhando estas discussões, pesquisas em diversos ramos tecnológicos têm sido desenvolvidas com o intuito de suprir a demanda de energia a partir de processos mais sustentáveis do que os inerentes ao uso do petróleo como matéria-prima, pois, esta se trata de uma fonte de origem não renovável em curto prazo, o que torna previsível o esgotamento das reservas existentes daqui a algumas décadas, além de sua utilização durante os processos de geração de energia poder ocasionar ou agravar determinados problemas ambientais e um outro fator importante a ser considerado na cadeia de produção que envolve os derivados do petróleo, é a influência que tal matéria-prima apresenta em relação à economia de um país, devido a sua frota de veículos existente na maioria dos casos depender diretamente de dois derivados obtidos do petróleo, a gasolina e o óleo diesel.

Nesse contexto, na busca por soluções viáveis economicamente e de baixo impacto ambiental, podem ser destacadas as pesquisas envolvendo a produção de biodiesel a partir de reações de (trans)esterificação e o desenvolvimento de catalisadores para a obtenção desse combustível pelas reações acima citadas.

No presente trabalho serão apresentados os resultados de síntese, caracterização e atividade catalítica frente às reações de transesterificação metílica e etílica do óleo de soja refinado e esterificação metílica do ácido láurico, obtidos com o sólido superácido  $\text{HNbMoO}_6$  e também com os glicerolatos lamelares de cálcio, estrôncio, bário e zinco.

### 1.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e considerado ambientalmente correto, sendo ele constituído por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (Parente, 2003), utilizado como um substituto natural do diesel de petróleo e obtido pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, ou pela esterificação de materiais graxos de elevada acidez, utilizando em ambos os processos álcoois mono-hidroxilados de cadeia curta, comumente metanol ou etanol (Ma e Hanna, 1999; Silva, 2009).

Quando comparado ao petrodiesel, o biodiesel apresenta diversas vantagens ambientais, entre as quais podem ser citadas a menor emissão de gases poluentes como o monóxido de carbono, a não liberação de compostos contendo enxofre, os quais são responsáveis em parte pela formação de chuva ácida e a baixa emissão de material particulado (Pereira e colaboradores, 2007).

Tratando-se de óleos vegetais, uma grande variedade de matérias primas pode ser utilizada na produção de biodiesel, dentre essas, têm-se os óleos de palma, girassol, canola e o de soja (Knothe, 2005). Este último é muito utilizado no Brasil devido a sua produção em grande escala, o que permite suprir a demanda de biodiesel (Silva, 2009).

Dos meios de produção de biodiesel citados anteriormente, ambos necessitam da utilização de catalisadores para o aumento da taxa de conversão e esses catalisadores podem ser ácidos, bases ou enzimas (Ma e Hanna, 1999). No entanto, alguns desses tipos de catalisadores podem ter restrições quanto ao meio de reação no qual serão utilizados. Por exemplo, os catalisadores básicos (ou alcalinos), não podem ser empregados em reações de esterificação de ácidos graxos, ou com óleos vegetais de elevada acidez, devido à formação de sabões mediante reações de neutralização ácido-base.

### *Esterificação*

A produção de biodiesel pela esterificação de ácidos graxos consiste na transformação de um ácido carboxílico no seu respectivo éster por intermédio da reação com um álcool de interesse (Gacem e Jenner, 2003).

A reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um álcool geralmente é conduzida por intermédio de catalisadores ácidos, pois, como citado anteriormente a utilização de compostos alcalinos como os hidróxidos de sódio e de potássio, ou metóxidos desses mesmos metais, leva a formação de sabões de ácidos graxos, o que interfere de modo negativo diretamente na produção dos monoésteres alquílicos.

A esterificação também pode ser realizada sem a presença de um catalisador, fazendo uso apenas dos efeitos da temperatura e pressão empregados ao meio, sendo que a primeira exerce uma influência mais evidente para esse tipo de reação (Lisboa e colaboradores, 2011), no entanto, o uso de um catalisador aumenta a cinética dessa reação, diminuindo desta maneira o tempo necessário para ser obtida uma boa conversão.

Os centros ácidos ativos dos catalisadores são constituídos por sítios de Brønsted, Lewis ou ambos, sendo que a presença de ambos os sítios em um mesmo catalisador geralmente pode ser obtida a partir da utilização de sólidos superácidos. A Figura 1 mostra em (A) a reação de esterificação entre um ácido carboxílico no qual R e R<sub>1</sub> representam as cadeias carbônicas presentes no ácido graxo e álcool, respectivamente, e em (B) o mecanismo de esterificação em meio ácido.

O mecanismo da reação mostra que a protonação do oxigênio da carbonila leva a formação de um carbocátion, que recebe um ataque nucleofílico de um par de elétrons do oxigênio da hidroxila do álcool, gerando um intermediário tetraédrico, como pode ser visto na Figura 1B na molécula entre III e IV. A partir da eliminação de uma molécula de água,

tem-se a formação de éster em IV e a regeneração do catalisador com a liberação de um próton (Smith e March, 2007; Cordeiro, 2008<sup>b</sup>).

Como a reação de esterificação é um processo reversível, comumente são utilizados reagentes em excesso para deslocar o sentido da reação para a formação dos produtos e nesse caso, como o agente de esterificação é o álcool, este reagente é utilizado em maior proporção do que o ácido graxo (Carey e Sundberg, 2007).

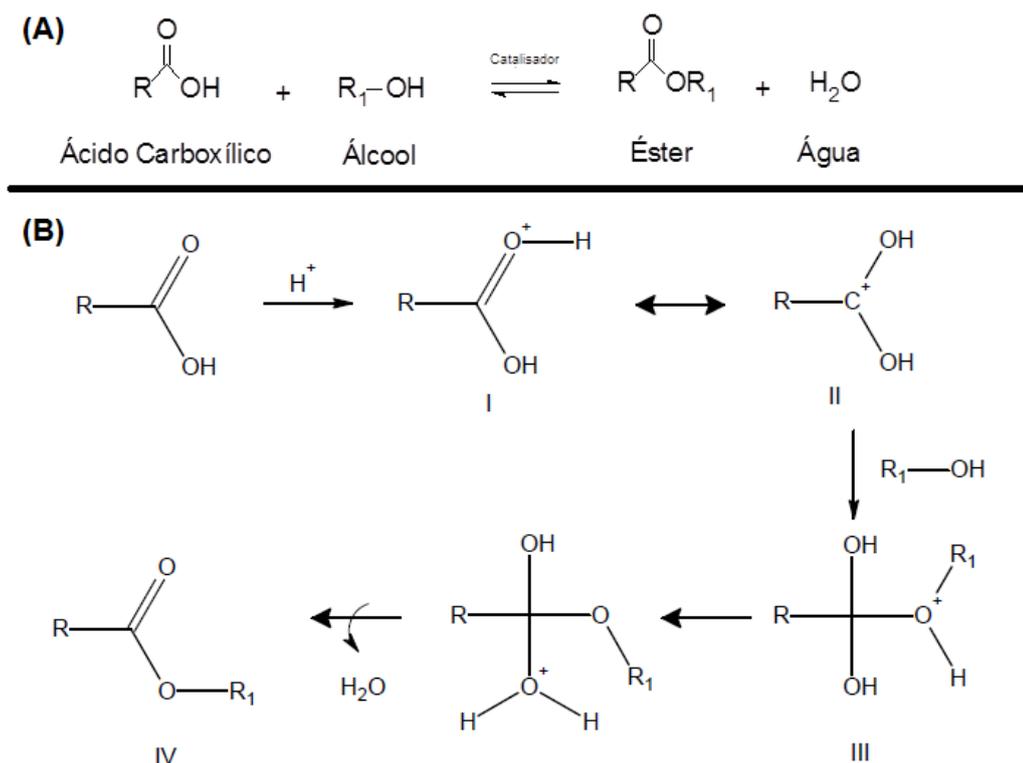


FIGURA 1 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO E UM ÁLCOOL MONOHIDROXILADO (A) E MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM MEIO ÁCIDO (B) (Smith e March, 2007).

### *Transesterificação*

A transesterificação em termos gerais é uma reação na qual ocorre a transformação de um determinado éster em outro, pela alteração da fração alcóxi presente na estrutura do éster original. Quando essa alteração é feita a partir da reação do éster original com um álcool, o processo é denominado de alcoólise (Schuchardt e colaboradores, 1998). Na produção de biodiesel a partir da transesterificação dos triacilgliceróis presentes nos óleos vegetais, a reação consiste basicamente na conversão de um determinado éster em outro de cadeia menor, a partir da reação do primeiro com um álcool de cadeia curta.

A proporção mínima entre álcool e óleo utilizada na alcoólise de óleos vegetais é de 3:1, devido a estequiometria necessária para completar a reação (Ma e Hanna, 1999), mas assim como a esterificação, a transesterificação também é uma reação reversível e desta forma geralmente é utilizado um excesso de reagente, no caso o álcool, para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da produção dos monoésteres alquílicos.

Mesmo podendo ocorrer por efeitos de temperatura e pressão, se faz uso de catalisadores na transesterificação de óleos vegetais, sendo estes ácidos ou alcalinos, nesse último caso, quando a matéria prima não possui acidez elevada. Os mais comumente utilizados para o meio alcalino são os hidróxidos de sódio ou potássio, que servem como precursores das espécies metóxido ativas geradas *in situ*, quando em contato com o álcool presente no meio de reação, ou mesmo a utilização direta desses alcóxidos. Para o meio ácido podem ser citados os usos de ácido sulfúrico, sulfônico e clorídrico (Ma e Hanna, 1999).

A reação de transesterificação ocorre em três etapas sucessivas, como pode ser visto na Figura 2 em (A). Nas duas primeiras etapas se tem a formação de diacilgliceróis e monoacilgliceróis, respectivamente, tendo como produtos da última etapa a formação dos monoésteres alquílicos e de glicerol como coproduto (Schuchardt e colaboradores, 1998; Ma and Hanna, 1999).

Na Figura 2 em (B) e (C) são mostrados os prováveis mecanismos de transesterificação dos triacilgliceróis em meios, alcalino e ácido, respectivamente.

As reações em meio ácido e alcalino possuem características muito distintas uma da outra, por exemplo, em meio ácido para serem obtidas altas taxas de conversão geralmente é necessário utilizar temperaturas acima de 100 °C e mais de 3 horas de reação, enquanto que a reação em meio alcalino geralmente é mais rápida e são necessárias condições mais brandas de temperatura e pressão (Schuchardt e colaboradores, 1998).

Além dos fatores citados acima, a utilização de catalisadores que atuam em meio alcalino depreciam menos as instalações industriais das unidades de produção por serem menos corrosivos que os processos via catálise ácida.

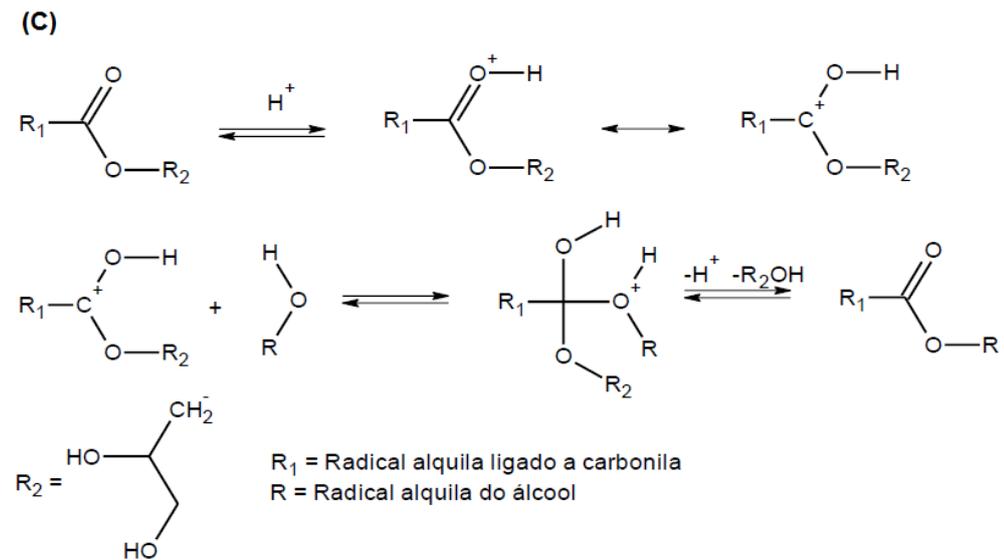
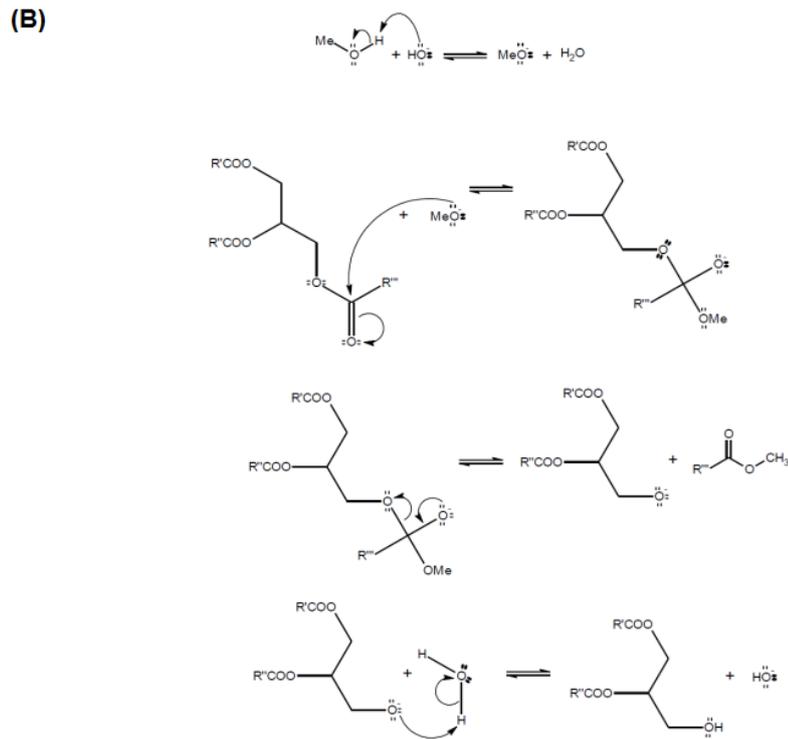
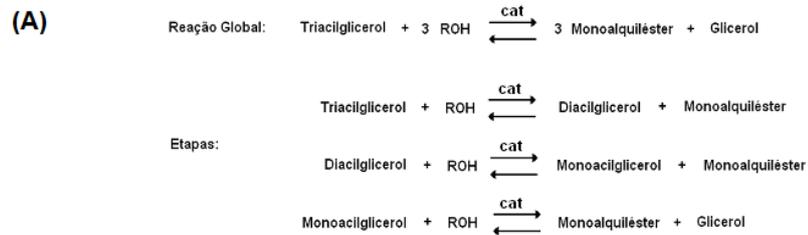


FIGURA 2 – ETAPAS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS (A), MECANISMO DE REAÇÃO VIA CATÁLISE EM MEIO ALCALINO (B) E MECANISMO DE REAÇÃO VIA CATÁLISE EM MEIO ÁCIDO (C) (Schuchardt e colaboradores, 1998; Cordeiro, 2008<sup>b</sup>; Silva, 2009).

## 1.2 Catalisadores

Um catalisador pode ser definido como uma espécie utilizada em uma reação química para aumentar sua velocidade. Ele não faz parte da estequiometria dos reagentes e não é consumido ao final da reação (Smith e Notheisz, 2000).

A utilização de catalisadores também permite a obtenção de maiores rendimentos na formação dos produtos, além de produtos mais puros dependendo do sistema utilizado para a catálise. Uma reação catalisada é a qual faz uso de um catalisador para aumentar a sua cinética, a partir da diminuição da energia de ativação necessária para que os reagentes sejam transformados em produtos (Shriver e Atkins, 2003).

Enquanto que em uma reação não catalisada as moléculas dos reagentes necessitam colidir com uma energia suficiente para quebrar a barreira energética, para que sua transformação em produtos ocorra, a reação catalisada fornece um caminho alternativo por intermédio de ligações químicas entre os reagentes e o catalisador, a formação dessas ligações entre o substrato (reagentes) e o catalisador acontece de forma exotérmica, ou seja, com liberação de energia e isso faz com que a energia do sistema seja diminuída e a reação seja mais favorecida e ocorra em um menor tempo (Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003).

Devido a esses fatores, os processos catalíticos são de extrema importância nos mais variados ramos da indústria, por viabilizarem a redução dos custos inerentes ao tempo de produção e obtenção de maiores rendimentos. Os catalisadores também são responsáveis por movimentar a economia. Um estudo de 1996 estimava que a previsão mundial para a demanda industrial por catalisadores até o ano de 2012 seria de aproximadamente de \$16,3 bilhões de dólares/ano (American Chemical Society Report, Technology Vision 2020: The Chemical Industry, Dezembro de 1996; Armor, 2011), valor que em 2008 foi da ordem de \$ 12 bilhões de dólares (World Catalysts Industry with forecasts for 2012 & 2017, Outubro de 2008).

Portanto, o desenvolvimento de catalisadores é um ponto estratégico para um país, não somente pelo desenvolvimento tecnológico, mas também como um forte aliado econômico. Do ponto de vista das fases geradas em um meio de reação, basicamente podemos citar dois tipos de catálise, a homogênea e a heterogênea (Krishna, 2002; Cornils e Herrmann, 2003).

### 1.2.1 Catálise em meio homogêneo

Na catálise em meio homogêneo, tanto o catalisador quanto os reagentes estão em uma mesma fase, podendo ocorrer em sistemas com fases gasosas (gás-gás) ou em fases

líquidas (líquido-líquido), sendo que entre os dois, este último é o mais comum de ser encontrado na literatura e em processos industriais.

Como as restrições à transferência de massa em um sistema homogêneo podem ser consideradas de baixa influência, pode-se dizer que um catalisador que atua em meio homogêneo possui um maior grau de liberdade para se distribuir uniformemente pelo meio de reação, o que aumenta a mobilidade de suas moléculas e, portanto dos sítios ativos existentes nas mesmas, proporcionando um maior número de colisões efetivas entre o catalisador e o substrato (Cornils e Herrmann, 2003; Sato, 2007). Isso influencia diretamente na quantidade de material a ser utilizado na catálise e na energia necessária para que o processo ocorra, ou seja, quando comparado à catálise heterogênea, o meio homogêneo pode proporcionar a utilização de uma menor quantidade de catalisador, menores tempos de reação e temperaturas mais brandas (Canacki e Gerpen, 1999; Sato, 2007).

Os maiores problemas da catálise em meio homogêneo são a separação do catalisador ao final do processo, pois, geralmente são necessários procedimentos de destilação ou extração com solventes, o que ocasiona maiores custos e também pode haver a geração de um grande volume de resíduos que precisam passar por sistemas de tratamento antes do seu descarte. Além disso, a utilização de solventes para a reação se torna dependente da solubilidade do catalisador no meio de reação e a estabilidade térmica de um catalisador de meio homogêneo também deve ser considerada, pois, na maioria dos casos ela é menor do que a de um catalisador de meio heterogêneo, o que pode limitar a temperatura de trabalho de purificação e/ou recuperação do catalisador (Sato, 2007).

### 1.2.2 Catálise em meio heterogêneo

Na catálise heterogênea, reagentes e catalisador estão em fases distintas. Os sistemas mais comuns são entre gás e sólido (gás-sólido) e entre o líquido e sólido (líquido-sólido). Os sólidos nesses sistemas são os catalisadores e as reações de catálise podem ocorrer em poros, defeitos, ou em uma superfície mais exposta dos materiais, dependendo do tipo de material utilizado como catalisador (Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003), ou seja, a catálise ocorre mediante uma interação entre moléculas do substrato com a superfície ativa do sólido (Ertl, 2002).

Diversos tipos de sólidos podem ser utilizados como catalisadores para meios heterogêneos, alguns exemplos mais comuns são óxidos de metais de transição, zeólitas, resinas trocadoras de íons, sais insolúveis, sólidos ácidos, sólidos superácidos como os molibdatos ou tungstatos, iso e heteropoliácidos, hidróxidos duplos lamelares, sólidos tridimensionais do tipo MOF's (*Metal Organic frameworks*), entre outros (Centi e Perathoner, 2008; Di Serio e colaboradores, 2008; Fechete e colaboradores, 2012).

Na catálise em meio heterogêneo também podem ser utilizados sólidos como suporte ou matriz, nos quais um composto ativo cataliticamente, mas que atua em meio homogêneo, pode ser imobilizado e assim promover a catálise de substratos em meio heterogêneo (Sato, 2007; Smith e Notheisz, 2000). Esse processo é chamado de heterogeneização de catalisadores e pode promover a seletividade em determinados sistemas como, por exemplo, em reações de oxidação do ciclohexano, quando da utilização de porfirinas imobilizadas em hidroxissais lamelares (Machado e colaboradores, 2012 e 2013).

A principal vantagem da catálise heterogênea é a fácil separação do catalisador dos demais produtos do meio de reação que pode ser realizada por meio de uma filtração simples ou centrifugação, dependendo da granulometria das partículas do sólido. A facilidade de recuperação do sólido pode permitir que ele seja utilizado em mais ciclos de reação, desde que o mesmo não perca substancialmente sua atividade catalítica após o primeiro ciclo de reação.

Porém, de forma geral, os sólidos que atuam em catálise heterogênea têm a sua atividade reduzida ou eliminada após alguns ciclos catalíticos, sendo que diversos fatores podem originar esse fato, desde a lixiviação de metais presentes na estrutura, inativação dos sítios ativos pela coordenação de moléculas geradas no processo, ou mesmo colapso estrutural (Bartholomew, 2001). Muitos desses sólidos são passíveis de serem reativados, por um processo que pode variar de acordo com cada tipo de catalisador e/ou processo catalítico de interesse, por exemplo, eletroquímico para catalisadores metálicos em células combustíveis ou calcinação para a eliminação de materiais orgânicos que se ligam ao material catalítico, só para citar dois exemplos (Rodríguez e colaboradores, 1997; Baik e colaboradores, 2011; Luo e colaboradores, 2012).

A contaminação do produto ao final da reação é menor na catálise em meio heterogêneo quando comparada à homogênea, o que reduz as etapas de purificação do mesmo (Sato, 2007). Os problemas inerentes a solubilização do catalisador em determinados solventes também são menores, além do que, a maior estabilidade térmica dos sólidos que atuam via catálise heterogênea frente aos de via homogênea, permite a utilização de temperaturas mais altas, o que é muito importante, pois, o aumento na temperatura favorece a cinética de reação (Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003).

Os maiores inconvenientes encontrados na catálise heterogênea são a baixa difusividade dos substratos ao catalisador, já que o acesso desses à superfície que contém os sítios ativos pode ser dificultado por efeitos estéreos, a desativação desses centros e o alto gasto energético empregado devido às altas temperaturas necessárias para a ativação do catalisador (Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003).

As reações envolvendo sistemas heterogêneos de forma geral também possuem a característica de que os mecanismos envolvidos são mais difíceis de elucidar, sendo necessária uma gama de testes e caracterizações como estudos de superfície, porosidade, tamanho e morfologia das partículas, acidez e basicidade, etc. (Weitkamp e colaboradores, 2008). No entanto, apesar da dificuldade em resolver os mecanismos envolvendo os reagentes e o sólido, sabe-se que em um sistema heterogêneo o transporte dos reagentes ao catalisador ocorre em alguns estágios e estes são tão importantes quanto a reação química que ocorre na superfície do catalisador (Hagen, 2006). Esses estágios consistem basicamente na difusão, adsorção e dessorção.

Na Figura 3 tem-se um exemplo dos estágios inerentes a uma reação entre dois gases na superfície de um catalisador poroso, onde podem ser observados sete estágios (Hagen, 2006; Maruyama, 2010), os quais estão exemplificados abaixo:

- 1°) Difusão do substrato para a superfície e/ou poros do catalisador;
- 2°) Adsorção física: Aqui ocorre interações fracas do tipo van der Waals;
- 3°) Adsorção química ou Quimissorção: Neste ponto há a formação de ligações químicas entre o(s) substrato(s) e o catalisador;
- 4°) Ativação das moléculas dos substratos por interação com os sítios ativos.
- 5°) Reação química;
- 6°) Dessorção dos produtos da superfície e/ou poros do catalisador.
- 7°) Difusão para região fora das proximidades do catalisador.

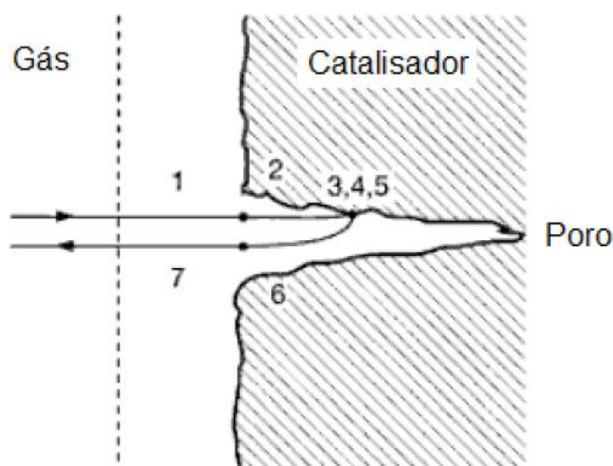


FIGURA 3 – ESTÁGIOS DA REAÇÃO ENTRE DOIS GASES NA SUPERFÍCIE DE UM SÓLIDO POROSO (ADAPTADO DE Hagen, 2006).

Muitos sólidos têm sido utilizados em catálise de meio heterogêneo, no entanto, neste trabalho será dada uma maior ênfase ao sólido superácido  $\text{HNbMoO}_6$  (ácido nióbio molíbdico), o qual possui em sua composição os metais Nióbio (V) e Molibdênio (VI) e também aos glicerolatos lamelares dos metais alcalino-terrosos e de zinco.

### 1.3 Ácido nióbbico molíbdico ( $\text{HNbMoO}_6$ ), glicerolatos lamelares dos metais alcalino-terrosos e de zinco

Como é possível dividir o ácido nióbbico molíbdico e os glicerolatos em superácidos e sólidos alcalinos, respectivamente, primeiro será descrito como se originam a acidez e a basicidade em sólidos.

#### 1.3.1 Acidez e superacidez em sólidos

A acidez em sólidos pode ser considerada em termos das teorias de Brønsted, na qual o ácido é um doador de prótons e de Lewis, cujo ácido é uma espécie capaz de acomodar elétrons em seus orbitais vazios. A acidez presente em um sólido pode ser verificada a partir de técnicas como, por exemplo, dessorção termo programada (TPD), ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H-NMR}$ ), titulação da suspensão do sólido pelo método dos indicadores e titulação potenciométrica (Cid e Pecchi, 1995; Fraissard e Petrakis, 1994).

A presença de sítios ácidos nos sólidos, como mostrado na Figura 4, decorre da presença de grupos hidroxila e/ou cátions metálicos expostos na estrutura ( $\text{M}^{x+}$ , onde x é referente ao estado de oxidação do metal), gerando assim os sítios de Brønsted e Lewis, respectivamente (Corma, 2007; Moreno e Rajagopal, 2009).

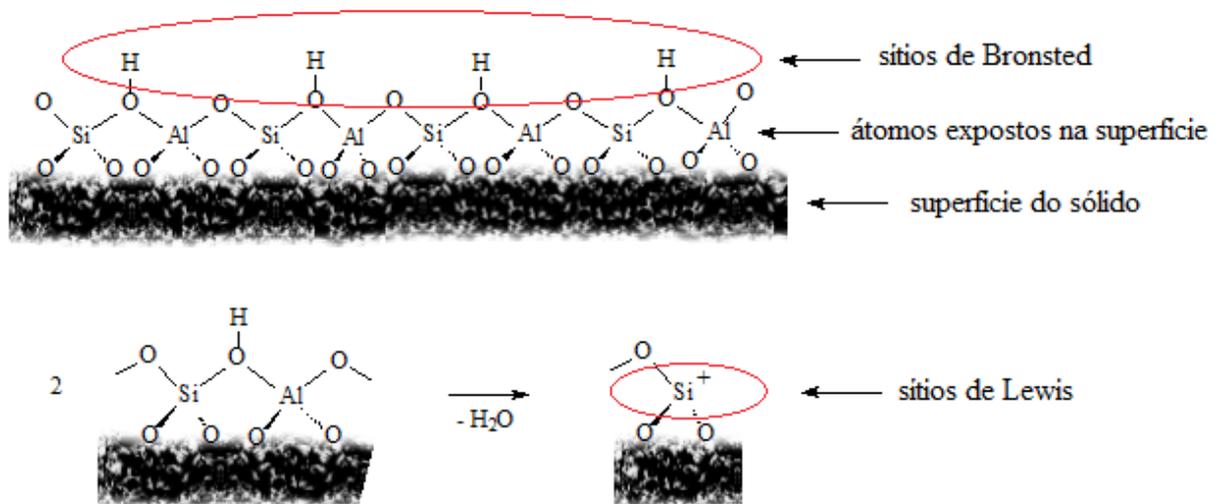


FIGURA 4 – SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E LEWIS PRESENTES EM ALUMINOSSILICATOS (ADAPTADO DE Corma, 2007; Moreno e Rajagopal, 2009).

As propriedades ácidas de um determinado composto os torna capaz de atuar em sistemas onde o pH é um fator importante como em catálise ácida, onde a força e a

densidade dos sítios ácidos podem influenciar fortemente a taxa de conversão em uma reação (Moreno e Rajagopal, 2009).

A acidez de um sólido pode ser estimada pelo método dos indicadores de Hammett, a partir do grau de protonação de uma base fraca em meio a um solvente inerte (Noda, 1996; Olah e colaboradores, 2009). Essa conversão é verificada quando um indicador de Hammett (B) ao ser adsorvido na superfície do sólido tem a sua cor alterada da sua forma básica para a ácida ( $BH^+$ ) e o valor da função  $H_0$  na superfície do sólido é igual ou inferior ao valor do  $pK_a$  do indicador (Hammett e Deyrup, 1932; Walling, 1950). A acidez pode ser representada pela função de Hammett, Equação 1.

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[BH^+] \quad (\text{Eq. 1})$$

Quando a acidez de Hammett excede um determinado valor, como será discutido na sequência, o composto pode atuar como um *superácido*. Essa terminologia foi utilizada pela primeira vez na literatura em 1927, pelos pesquisadores N. F. Hall e J. B. Conant, em um artigo para o *Journal of the American Chemical Society* (Conant e Hall, 1927). As definições para estabelecer se um determinado composto possui características superácidas são apenas arbitrárias e foram propostas por Gillespie e Peel (1973), para superácidos de Brønsted, e por Olah e colaboradores (1979) para os superácidos de Lewis.

Assim em sistemas próticos, quando um ácido possui uma acidez maior que 100 % da equivalente ao  $H_2SO_4$ , ou seja, o valor da função de Hammett é menor que -12 ( $H_0 < -12$ ), ou em sistemas que possuem uma acidez maior do que a do  $AlCl_3$ , esses ácidos podem ser considerados como *superácidos* de Brønsted e Lewis, respectivamente (Noda, 1996; Olah e colaboradores, 2009). Os sistemas superácidos podem ser divididos basicamente em quatro grupos, os superácidos de Brønsted, de Lewis, conjugados Brønsted-Lewis e os sólidos superácidos (Noda, 1996), sendo os três primeiros grupos relativos à soluções aquosas.

No entanto, as medidas de acidez pelo método dos indicadores de Hammett apesar de aceitas, possuem certas restrições que impedem a determinação exata da acidez de um sólido, entre elas se pode citar a complexa topologia da superfície dos sólidos, a qual pode conter espécies ácidas com diferentes densidades e forças de sítios ácidos, o que pode levar a diferentes tipos de interações entre o sólido e o indicador, impossibilitando a análise (Moreno e Rajagopal, 2009), além do que, a utilização de sólidos ser limitada aos incolores ou aqueles cuja cor não é tão intensa (Walling, 1950; Benesi, 1956).

Devido a estes inconvenientes, alternativas práticas e baratas para determinar a acidez relativa entre sólidos, são as medidas de titulação potenciométrica dos sólidos realizadas em solventes não aquosos. Esta metodologia permite avaliar o número total de sítios ácidos e a força dos mesmos presentes em sólidos, independente destes serem

coloridos ou não (Cid e Pecchi, 1985). A força dos sítios ácidos pode ser avaliada pela medida do potencial inicial de eletrodo ( $E_i$ ) segundo as seguintes faixas:  $E_i > 100$  mV, sítios muito fortes;  $0 < E_i < 100$  mV, fortes;  $-100 < E_i < 0$  mV, fracos e  $E_i < -100$  mV, muito fracos (Cid e Pecchi, 1985; Pizzio e colaboradores, 2003; Khder e colaboradores, 2008).

Portanto, como as características ácidas ou superácidas de um determinado sólido derivam diretamente da sua estrutura, os sólidos com características superácidas tratados nesse trabalho serão os óxidos mistos lamelares de metais de transição, cuja constituição estrutural é dada pela interação entre octaedros formados por óxidos dos metais nióbio e molibdênio em elevados estados de oxidação (V) e (VI), respectivamente, como será discutido a seguir.

### 1.3.2 Ácido nióbico molíbdico ( $\text{HNbMoO}_6$ )

No atual contexto mundial sobre o desenvolvimento sustentável, em muito se tem buscado, quando o assunto são processos que fazem uso de reações químicas catalisadas, a substituição da catálise em meio homogêneo por reações catalisadas em meio heterogêneo. Devido a isso muitos sólidos têm sido estudados ou desenvolvidos como potenciais catalisadores (Tagusagawa e colaboradores, 2008).

O sólido  $\text{HNbMoO}_6$  (ácido nióbico molíbdico) tem sido relatado na literatura como sendo um promissor substituinte sólido para catalisadores ácidos de meio homogêneo como, por exemplo, o ácido sulfúrico, devido a elevada acidez de Brønsted apresentada. Este sólido além de propriedades como capacidade de troca iônica, condutividade iônica e luminescência, possui atividade catalítica em diversos tipos de reações químicas orgânicas, alquilação, esterificação, hidrólise e polimerização (Bhuvanesh e Gopalakrishnan, 1995; Nam e colaboradores, 1999; Tagusagawa e colaboradores, 2009<sup>a</sup> Tagusagawa e colaboradores, 2009<sup>b</sup>; He e colaboradores, 2012).

A obtenção do composto  $\text{HNbMoO}_6$  primeiramente passa pela síntese de um precursor, o composto  $\text{LiNbMoO}_6$ , via uma reação em estado sólido. A obtenção do sólido com características superácidas,  $\text{HNbMoO}_6$ , se dá a partir da troca iônica entre o precursor de lítio e uma solução de ácido inorgânico, na qual comumente é utilizado o ácido nítrico (Bhuvanesh e Gopalakrishnan, 1995).

Tanto o precursor, quanto o composto  $\text{HNbMoO}_6$  cristalizam em uma estrutura na qual o centro metálico possui uma simetria octaédrica levemente distorcida e similar a observada para o óxido de titânio em sua forma rutilo (Bhuvanesh e Gopalakrishnan, 1996).

Ambos os compostos, precursor e sólido final, possuem uma organização estrutural na forma lamelar, cujo empilhamento das lamelas constituídas dos octaedros formados pelos óxidos de nióbio e molibdênio se dá ao longo da direção 001 (direção basal) (Figura 5).

As lamelas se ligam entre si fracamente por interações eletrostáticas e o espaço originado entre elas (chamado de espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals (Arizaga e colaboradores, 2007)), é ocupado por íons. No caso do precursor  $\text{LiNbMoO}_6$  é nesse espaço que estão intercalados os íons  $\text{Li}^+$  e no caso do composto  $\text{HNbMoO}_6$ , os prótons.

Desse modo, após a troca iônica o composto gerado passa a possuir prótons no espaço interlamelar, o que lhe confere uma acidez de Brønsted, que é aumentada pela existência de sítios ácidos de Lewis, devido a presença dos metais nióbio e molibdênio em elevados estados de oxidação, +5 e +6, respectivamente (Bhuvanesh e Gopalakrishnan, 1995).

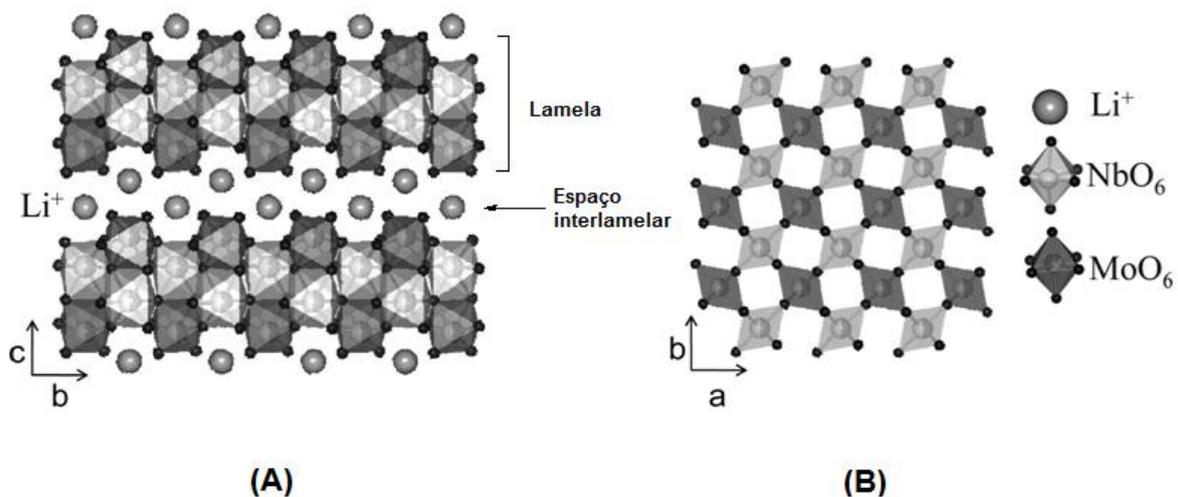


FIGURA 5 – ESTRUTURA LAMELAR DO PRECURSOR  $\text{LiNbMoO}_6$ , EM (A) VISTA AO LONGO DO EIXO  $a$  E EM (B) VISTA AO LONGO DO EIXO  $c$ . (ADAPTADO DE Tagusawaga e colaboradores, 2009).

### 1.3.3 Basicidade em sólidos

Assim como a acidez, a basicidade em sólidos também pode ser considerada em termos das teorias de Brønsted e Lewis. A ocorrência de sítios de Brønsted advém de fenômenos de interação entre os grupamentos hidroxila existentes na superfície de um sólido com moléculas de um substrato qualquer como, por exemplo, resinas de sais de amônio quaternário ( $\text{QN}^+\text{OH}^-$ ), como exemplificado na Figura 6, no qual os sítios de Brønsted da superfície da resina interagem com o hidrogênio ácido do metanol formando água e o alcóxido (Loterio e colaboradores, 2006; Di Serio, 2008; Cordeiro e colaboradores, 2011).

A existência de sítios de Lewis provém da presença de espécies capazes de ceder elétrons não ligantes, ou densidade de carga negativa como, por exemplo, em óxidos de metais alcalino terrosos (Hattori, 2004; Yoosuk e colaboradores, 2010). Na Figura 7 pode



A densidade de carga eletrônica dos oxigênios do grupo alcóxido gera uma alta atividade doadora por parte destes, o que além de poder conferir a esses compostos uma elevada basicidade de Lewis, também permite a formação de ligações alcóxido entre os centros metálicos M-O(R)-M (onde R= cadeia carbônica), podendo formar desse modo oligômeros ou estruturas poliméricas, sendo que estas podem se organizar em camadas como nos materiais lamelares (Turova e colaboradores, 2001).

Como o glicerol possui três grupos hidroxila desprotonáveis, a interação entre o centro metálico e o ligante pode se dar de forma monodentada, bidentada ou tridentada e isso influencia diretamente a organização estrutural dos glicerolatos de metais, pois, dependendo da forma como o ânion se coordena ao átomo metálico, podem ser formadas estruturas uni, di ou tridimensionais (Monje e colaboradores, 2007). Muitos complexos podem ser formados pela interação entre o ânion glicerolato e centros metálicos como, por exemplo, Mn, Fe, Co, Zn entre outros, no entanto, muitos desses complexos são instáveis em determinadas temperaturas e são facilmente hidrolisados em água quente, formando assim o glicerol de partida e o hidróxido do metal correspondente (Rodoslovich e colaboradores, 1970). Um dos glicerolatos mais estáveis e discutidos na literatura científica é o monoglicerolato de zinco.

A sua estrutura do monoglicerolato de zinco resolvida por Hambley e Snow (1983) (Figura 8), consiste no empilhamento de unidades de repetição ao longo do eixo cristalográfico *a*, formando uma estrutura lamelar, o mesmo aspecto estrutural pode ser verificado para o monoglicerolato de cobalto (Slade e colaboradores, 1971).

Algumas aplicações dos glicerolatos estão na utilização como fármacos em anti-inflamatórios, pós-secantes e no tratamento de feridas orais como herpes, lubrificantes e na obtenção de óxidos nanoestruturados ou metais com dimensões de partículas específicas, onde o ânion glicerolato ligado ao metal atua como agente passivante para a formação de partículas de tamanhos uniformes (Hazimah e colaboradores, 2001; Moleski e colaboradores, 2006).

Uma utilização mais recentemente para os glicerolatos de metais, no caso mais especificamente para o glicerolato de cálcio, surgiu a partir do observado por Kouzu e colaboradores (2008<sup>a</sup>) em trabalho utilizando o óxido de cálcio como catalisador de meio heterogêneo para a transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Os autores observaram a partir da caracterização do sólido coletado após as reações, pela análise de difração de raios X de pó, que o sólido de partida apresentou um padrão de difração diferente do relatado para o óxido de cálcio, ou seja, teve sua estrutura alterada.

Eles constataram que o sólido formado após as reações com o óxido de cálcio era o diglicerolato de cálcio, então o sintetizaram para testar sua influência no sistema envolvendo

o CaO e verificaram que o diglicerolato de cálcio apresentou conversões do óleo de soja em ésteres metílicos acima de 60 %.

Buscando entender o mecanismo de atuação envolvendo o sistema contendo o óxido de cálcio e a fase de diglicerolato de cálcio que se formou após as reações de alcoólise do óleo de soja, Kouzu e colaboradores (2010) a partir de novos testes chegaram à conclusão de que existia uma fase intermediária entre a transformação do óxido de cálcio de partida e o diglicerolato de cálcio coletado após as reações. Os autores não obtiveram sucesso na determinação da composição dessa fase, mas propuseram que a mesma passa a conter uma espécie metóxido ligada ao diglicerolato de cálcio durante a reação, assim chamaram esse intermediário de “Calcium-X”.

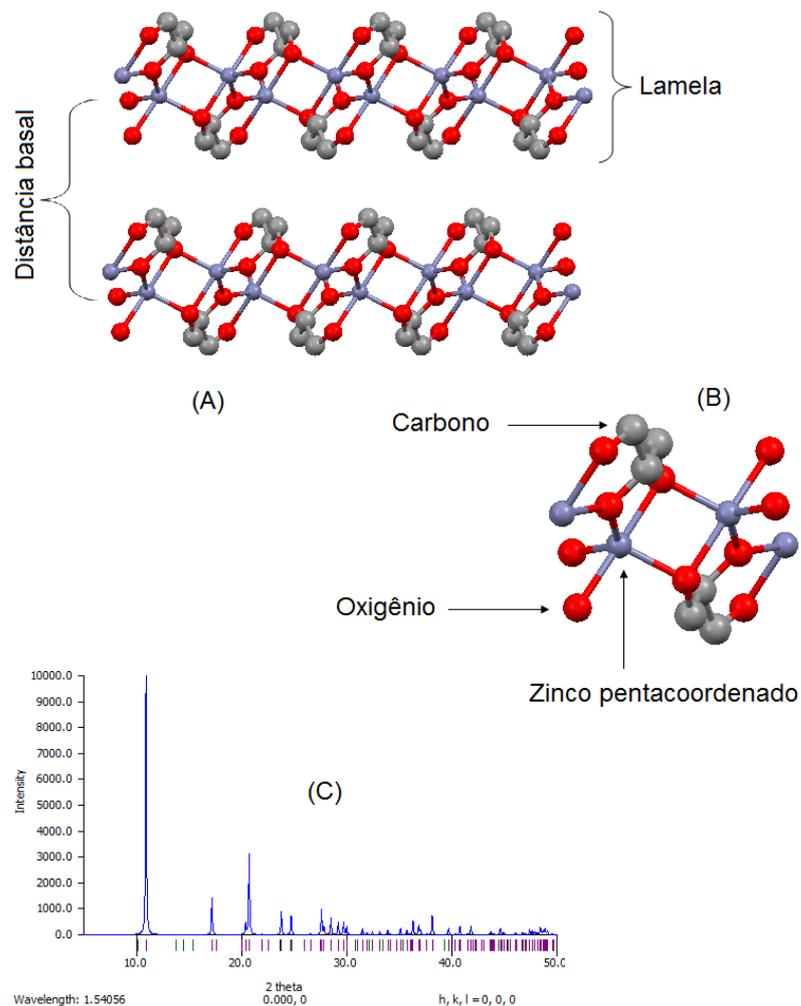


FIGURA 8 – ESTRUTURA DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO. (A) EMPACOTAMENTO DAS LAMELAS, (B) AMBIENTE DE COORDENAÇÃO DOS ÁTOMOS DE ZINCO (C) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X SIMULADO A PARTIR DA ESTRUTURA RESOLVIDA PELOS AUTORES. (Adaptado de Hambley e Snow, 1983).

Apesar da síntese e caracterização de diferentes glicerolatos de cálcio, como espécies trinucleares, monoglicerolato e diglicerolato, serem relatados em literatura há muitos anos (Fuji e Kondo, 1968), para o diglicerolato de cálcio até recentemente, pouco ou nada se tinha a respeito de informações estruturais para esse composto, e com o intuito de verificar se a resolução estrutural poderia fornecer informações sobre a atividade catalítica do diglicerolato de cálcio, Reina e colaboradores (2013) publicaram um trabalho contendo a resolução estrutural e um estudo da superfície desse composto. Neste trabalho os autores confirmaram que o composto obtido por Kouzu e colaboradores (2008<sup>a</sup>) tratava-se realmente do diglicerolato de cálcio e que a atividade do diglicerolato de cálcio está vinculada a presença de sítios básicos de Lewis na superfície do catalisador.

Na Figura 9 observa-se a estrutura resolvida por Reina e colaboradores (2013), na qual é possível observar que o cátion metálico está em um ambiente heptacoordenado (Figura 9a) e que o arranjo do diglicerolato de cálcio ocorre na forma lamelar a partir da interação entre tetrâmeros de diglicerolatos de cálcio.

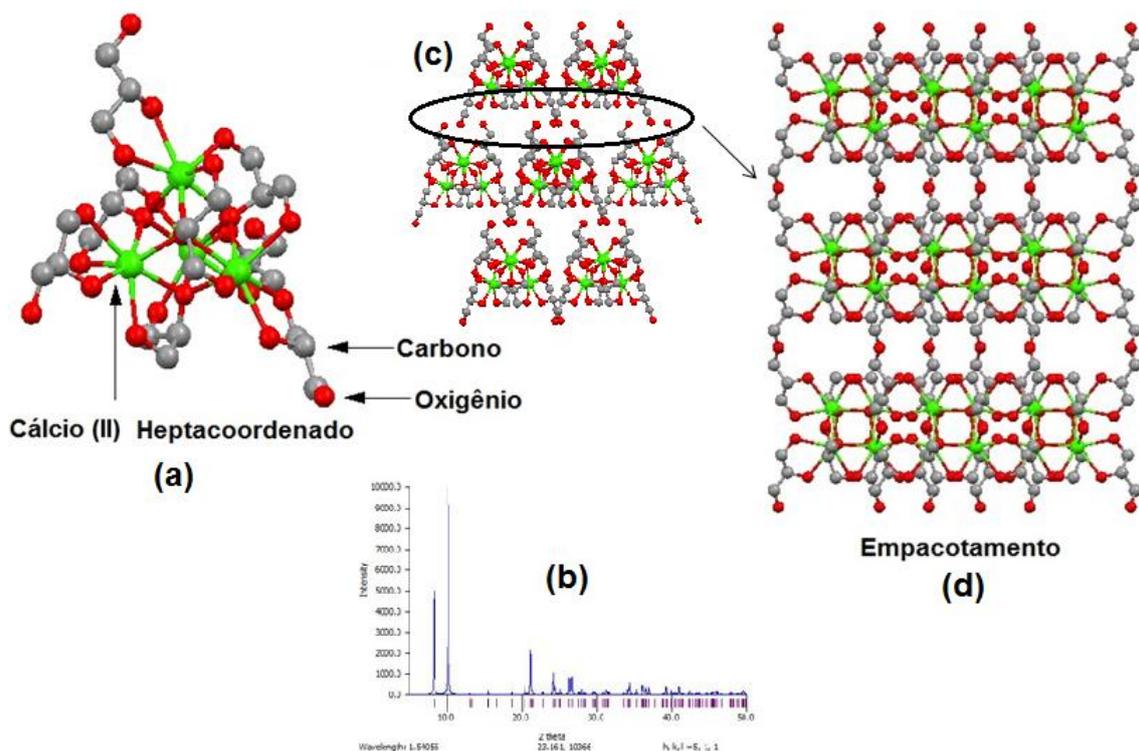


FIGURA 9 – (A) AMBIENTE DE COORDENAÇÃO DO CENTRO METÁLICO DE CÁLCIO, (B) DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PÓ SIMULADO A PARTIR DA ESTRUTURA RESOLVIDA PELOS AUTORES, (C) E (D) FORMAÇÃO LAMELAR PELO EMPILHAMENTO AO LONGO DA DIREÇÃO “A”, VISTAS AO LONGO DO EIXO B. (ADAPTADO DE Reina e colaboradores, 2013).

## 2. MOTIVAÇÃO OU HIPÓTESE

### 2.1 Glicerolatos

A partir do observado por Kouzu e colaboradores (2008<sup>a</sup>), sobre a formação do glicerolatos de cálcio após reações de transesterificação metílica do óleo de soja, ao utilizar o óxido de cálcio como catalisador e da dificuldade de elucidação do mecanismo da reação ou até mesmo a composição dos glicerolatos de cálcio obtidos, a tese aqui descrita buscou investigar a atividade catalítica e a estabilidade de diferentes tipos de glicerolatos de metais divalentes. Para tal, foram utilizados além do cálcio, outros metais pertencentes ao grupo dos metais alcalino-terrosos e também o zinco, pois, os glicerolatos contendo esse metal apresentam boa estabilidade estrutural e química relatada em literatura.

Como muitos desses compostos podem apresentar propriedades alcalinas devido à presença de vários oxigênios (o que os deixa com características de bases de Lewis) em sua estrutura, os mesmos podem ser empregados em reações de transesterificação de óleos de baixa acidez livre.

### 2.2 Ácido nióbico molibdico ( $\text{HNbMoO}_6$ )

Dada à impossibilidade de se utilizar os glicerolatos de metais em reações de esterificação de ácidos graxos devido à formação de sabões mediante reações entre o catalisador e os ácidos presentes no meio de reação, pensou-se fazer uma investigação mais criteriosa com o sólido superácido  $\text{HNbMoO}_6$ , o qual possui confirmada atividade em reações de esterificação envolvendo álcoois de cadeia linear e o ácido láctico (Takagaki e colaboradores, 2009) e investigar também a sua atividade em reações de transesterificação do óleo de soja.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar os sólidos  $\text{HNbMoO}_6$  (ácido nióbico molíbdico) e glicerolatos lamelares dos metais alcalino-terrosos, cálcio (II), estrôncio (II) e bário (II), além do glicerolato de zinco (II), e investigar a sua atividade catalítica frente reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação do óleo de soja refinado, utilizando metanol ou etanol como agentes de transesterificação, tendo como base de estudo a aplicação na síntese de biodiesel.

#### 3.2 Objetivos específicos

- *Para o ácido nióbico molíbdico*

Utilizar diferentes ácidos inorgânicos e concentrações destes, na síntese do composto  $\text{HNbMoO}_6$  e verificar a influência deles sobre a estrutura e as propriedades catalíticas dos sólidos gerados. Explorar as características ácidas, dos compostos sintetizados, em reações de esterificação utilizando como modelo de ácido graxo, o ácido láurico comercial. Verificar a atividade desses sólidos frente à transesterificação do óleo de soja refinado, nas mesmas condições utilizadas para os glicerolatos de metais citados no item 2.1.

- *Para os glicerolatos de metais alcalino-terrosos e de zinco*

Sintetizar, caracterizar os glicerolatos lamelares dos metais bivalentes cálcio, estrôncio, bário e zinco, e investigá-los como potenciais catalisadores para meio básico em reações de transesterificação metílica e etílica do óleo de soja refinado.

- *Glicerolatos versus ácido nióbico molíbdico*

Estabelecer uma comparação, se possível, entre essas diferentes classes, resultante da atividade catalítica verificada frente à transesterificação do óleo de soja refinado, tendo em vista que esse tipo de reação pode ocorrer tanto via catálise ácida quanto alcalina.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese dos sólidos superácidos $\text{HNbMoO}_6$ contendo prótons oriundos de diferentes ácidos inorgânicos ( $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

A obtenção dos compostos  $\text{HNbMoO}_6$  foi realizada a partir da síntese de seu precursor contendo lítio,  $\text{LiNbMoO}_6$ , conforme descrito por Tagusawaga e colaboradores (2009<sup>a</sup>), seguido da síntese propriamente dita do sólido de interesse, a qual ocorreu por meio de um processo de troca iônica entre os íons  $\text{Li}^+$  do precursor e os  $\text{H}^+$  fornecidos pelos ácidos. Os compostos foram denominados segundo códigos que levaram em conta o sólido superácido  $\text{HNbMoO}_6$ , o ácido utilizado e a concentração da solução. De forma genérica os compostos foram denominados:  $\text{HNbMoO}_6\text{-A-C}$  (onde A = ácido utilizado e C, a sua concentração em  $\text{mol L}^{-1}$ ).

Os valores citados na parte experimental são relativos apenas a uma das sínteses, que foi utilizada como exemplo de rota sintética, no decorrer do projeto várias sínteses foram realizadas e mantiveram sempre valores muito próximos aos descritos nos procedimentos abaixo.

#### 4.1.1 Síntese do precursor contendo lítio ( $\text{LiNbMoO}_6$ )

Primeiramente os reagentes carbonato de lítio 98 % ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , VETEC<sup>®</sup>), óxido de nióbio 99,7 % ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM) e óxido de molibdênio 99,5 % ( $\text{MoO}_3$ , Merck<sup>®</sup>) foram misturados em moinho de ágata por 30 minutos, a fim de se obter uma mistura homogênea, na proporção estequiométrica de 1:1:2, visando obter o produto com uma proporção entre os metais igual a 1. Para isso foram utilizadas as seguintes massas: 1,26 g ( $1,7 \times 10^{-2}$  mol), 4,52 g ( $1,7 \times 10^{-2}$  mol) e 4,89 g ( $3,4 \times 10^{-2}$  mol), respectivamente. Massa total da mistura igual a 10,67 g.

Após o processo de homogeneização a mistura sólida foi transferida para um cadinho de porcelana e levada a um forno do tipo mufla, no qual foi aquecida utilizando uma rampa de 30 até 150 °C com taxa de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ , sendo mantida nessa última temperatura por 30 minutos. Então a amostra foi aquecida de 150 até 560 °C na mesma taxa de aquecimento, permanecendo em 560 °C por 24 horas. Ao final das 24 horas, o produto da primeira calcinação foi deixado resfriar lentamente até a temperatura ambiente. O procedimento conforme descrito anteriormente foi repetido por mais uma vez para o produto obtido na primeira calcinação.

O sólido obtido,  $\text{LiNbMoO}_6$ , foi lavado com água destilada e centrifugado por 5 vezes a 4.500 rpm por 10 minutos e levado a estufa a vácuo à temperatura de 60 °C por 48 horas. Ao final apresentou uma cor verde e a massa final obtida foi de 9,4209 g.

#### 4.1.2 Síntese dos sólidos $\text{HNbMoO}_6$

Cada sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-A-C}$  (A=  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; C= 2, 4 ou 6 mol  $\text{L}^{-1}$ ) foi obtido por meio de uma reação de troca iônica entre os íons  $\text{Li}^+$  do precursor obtido no item 4.1.1 e os  $\text{H}^+$  provenientes de três ácidos inorgânicos, totalizando 9 amostras. Para tal, suspensões do precursor em soluções de cada ácido foram preparadas separadamente em béqueres de vidro de 250 ml. As suspensões foram preparadas com 2,0 g do precursor em 200 mL de soluções dos ácidos, sendo que as suspensões foram mantidas sob agitação magnética a temperatura ambiente por 14 dias, com a troca total das soluções ácidas a cada 7 dias.

Os sólidos obtidos foram lavados e centrifugados com água destilada até o pH constante em torno de 3,8 e então armazenados em estufa a vácuo à 60 °C por um período de 72 horas.

#### 4.2 Sínteses dos glicerolatos dos metais $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$

Os procedimentos de síntese para cada glicerolato basearam-se em metodologias já descritas na literatura (Fujii e Kondo, 1968; Kouzu e colaboradores, 2008; Dong e Feldmann, 2012). No entanto, pequenas adaptações para cada rota foram adotadas nas sínteses, as quais foram realizadas a partir de três procedimentos de síntese: sistema aberto sob refluxo em metanol, ou sob glicerol hidratado e sistema fechado em reator do tipo autoclave modelo Parr®.

##### 4.2.1 Síntese do monoglicerolato de cálcio

O monoglicerolato de cálcio foi obtido a partir de duas rotas distintas. Uma em sistema fechado, no qual foi utilizado um reator modelo Parr® (Fujii e Kondo, 1968) e outra em sistema aberto, sob refluxo contendo glicerol hidratado (Dong e Feldmann, 2012), conforme as rotas descritas abaixo.

#### *Rota 1: Síntese via reator modelo Parr®*

A síntese do monoglicerolato de cálcio por esta rota foi realizada em duas etapas, onde na primeira, em um erlemmeyer de 250 mL foram pesados 3,00 g ( $5,3 \times 10^{-2}$  mol) de óxido de cálcio 98 % (VETEC®) e 100 g (1,08 mol) de glicerol P.A. 99,5 % (VETEC®). Os reagentes foram misturados com o auxílio de um agitador mecânico a 150 rpm por 15 minutos e em seguida o frasco foi colocado em um banho de óleo previamente aquecido a temperatura de 40 °C, onde permaneceu em repouso por 24 horas. Em seguida, cerca de 6 g do sobrenadante formado na mistura de reação foram transferidos para um recipiente de teflon com capacidade para 10 mL, o qual foi inserido no reator de aço, que foi hermeticamente fechado e colocado em estufa na faixa de temperatura de 120 – 130 °C por 14 dias.

O sólido obtido foi lavado primeiramente com uma mistura de glicerol:isopropanol na proporção de 1:1 (v/v) por duas vezes, seguido de outras duas lavagens somente com isopropanol e por final uma vez com éter etílico. Cada lavagem foi acompanhada da centrifugação do material a 4500 rpm por 10 minutos. Ao final do processo de lavagem, o produto foi armazenado em estufa à vácuo a temperatura de 60 °C por 24 horas.

#### *Rota 2: Síntese via refluxo contendo glicerol hidratado*

A síntese via rota 2 foi realizada em um sistema aberto, montado com um balão de vidro com capacidade para um volume de 250 mL, contendo duas bocas, acoplado a um condensador de refluxo e a um termômetro para o controle interno da temperatura do balão. O sistema foi adaptado de Dong e Feldmann (2012). Para a reação foram utilizados 163 g (1,77 mol) de glicerol e 2,00 g ( $3,54 \times 10^{-2}$  mol) de óxido de cálcio, obtendo-se uma razão molar  $\text{CaO}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  de 1:50. O sistema foi mantido sob agitação magnética, fluxo de nitrogênio e na faixa de temperatura entre 120 e 130 °C por 2 horas. Ao final da reação o produto obtido foi lavado e centrifugado conforme descrito para essa etapa do procedimento na rota 1.

#### *4.2.2 Síntese do diglicerolato de cálcio*

Assim como para o monoglicerolato de cálcio, a síntese do diglicerolato de cálcio também foi conduzida por duas rotas distintas. Uma delas em sistema aberto via refluxo em metanol e outra em sistema fechado fazendo uso de um reator modelo Pari®. Os procedimentos de síntese foram conduzidos conforme já relatado em literatura por Fujii e Kondo (1968) e Kouzu e colaboradores (2008<sup>b</sup>), com pequenas alterações.

#### *Rota 1: Refluxo em metanol*

O procedimento foi realizado sob refluxo em metanol P.A. 99,8 % (ACS<sup>®</sup>) com óxido de cálcio 98 % (VETEC<sup>®</sup>) e glicerol 99,9 % (Aldrich<sup>®</sup>), nas proporções de 50 ml, 12,32 g (0,21 mol) 20,0 g (0,21 mol), respectivamente. Após o sistema entrar em refluxo, ele foi mantido sob agitação magnética por 6 h. Ao final se obteve um sólido branco, que foi lavado e centrifugado com metanol por três vezes e uma vez com éter etílico, para em seguida ser armazenado em estufa a vácuo à temperatura de 60 °C por 24 horas.

#### *Rota 2: Síntese via reator modelo Parr<sup>®</sup>*

A síntese do diglicerolato de cálcio via reator Parr<sup>®</sup> decorreu em duas etapas, da mesma forma como exemplificado para o monoglicerolato de cálcio no item 4.2.1 – Rota 1. A diferença no procedimento se deu na segunda etapa, com alteração apenas na temperatura utilizada para o armazenamento em estufa, 80 °C ao invés da faixa de temperatura de 120 – 130 °C utilizada para o monoglicerolato de cálcio. A lavagem do sólido obtido também foi realizada conforme relatado por Fujii e Kondo (1968) e descrita no item 4.2.1.

#### *4.2.3 Monoglicerolato de estrôncio*

O monoglicerolato de estrôncio foi sintetizado a partir de 0,50 g ( $4,82 \times 10^{-3}$  mol) de óxido de estrôncio 99,9 % (ALDRICH<sup>®</sup>) que foram pesados diretamente no recipiente de teflon, ao qual também foram adicionados 2,00 g ( $2,17 \times 10^{-2}$  mol) de glicerol 99,5 % (VETEC), em seguida os reagentes foram misturados manualmente. O recipiente de teflon foi inserido no reator e o sistema foi fechado hermeticamente e colocado em estufa na faixa de temperatura de 120 – 130 °C por 14 dias. Ao final do período de reação, foi obtido um sólido branco, o qual foi lavado conforme procedimento relatado no item 4.2.1.

#### *4.2.4 Monoglicerolato de Bário*

A síntese do monoglicerolato de bário foi realizada com 1,00 g ( $6,52 \times 10^{-3}$  mol) de óxido de bário 99,9 % (ALDRICH<sup>®</sup>) que foram pesados diretamente no recipiente de teflon, com a adição de 2,40 g ( $2,61 \times 10^{-3}$  mol) de glicerol 99,5 % (VETEC<sup>®</sup>). Os reagentes foram misturados manualmente com o auxílio de um bastão de vidro. O recipiente de teflon foi inserido no reator e em seguida o sistema foi fechado hermeticamente e colocado em estufa

na faixa de temperatura de 120 – 130 °C por 14 dias. O sólido obtido apresentou cor branca e o procedimento de lavagem foi idêntico ao relatado no item 4.2.1.

#### *4.2.5 Monoglicerolato de zinco*

O monoglicerolato de zinco foi sintetizado a partir de duas rotas sintéticas distintas. A primeira realizada em um sistema fechado, por meio da utilização de um reator modelo autoclave Parr<sup>®</sup>, a qual foi adaptada de Fujii e Kondo (1968) e a segunda rota foi realizada via sistema de refluxo contendo glicerol hidratado (Dong e Feldmann, 2012).

##### *Rota 1: Síntese via reator modelo Parr<sup>®</sup>*

Essa síntese foi realizada a partir da reação entre 13,26 g ( $1,67 \times 10^{-1}$  mol) de óxido de zinco 98 % (VETEC<sup>®</sup>) com 30,0 g ( $3,26 \times 10^{-1}$  mol) de glicerol 99,9% (Aldrich<sup>®</sup>). Os reagentes foram homogeneizados manualmente com o auxílio de um bastão de vidro em um recipiente de teflon que foi inserido no reator de aço. O sistema foi fechado hermeticamente e na sequência colocado em uma estufa à 120 °C por 7 dias.

Ao final foi obtido um sólido de cor branca, que foi lavado e centrifugado com água destilada por três vezes e uma vez com éter etílico. O produto foi armazenado em estufa a vácuo à 60 °C por 24 horas.

##### *Rota 2: Síntese via refluxo de glicerol hidratado*

A síntese foi realizada a partir da utilização de um sistema aberto, montado com um balão de vidro com capacidade para um volume de 250 mL, contendo duas bocas, acoplado a uma coluna de destilação e a um termômetro para o controle interno da temperatura do balão. Para a reação foram utilizados 60 g ( $6,84 \times 10^{-1}$  mol) de glicerol e 2,00 g ( $9,11 \times 10^{-3}$  mol) de acetato de zinco. Uma razão molar entre o glicerol e o acetato de zinco igual a 75. O sistema foi mantido sob agitação magnética e fluxo de nitrogênio, na faixa de temperatura entre 120 e 130 °C por 2 horas.

Ao final da reação foi obtido um sólido de cor branca, que foi lavado e centrifugado com água destilada por três vezes e uma vez com éter etílico. O produto foi armazenado em estufa a vácuo à 60 °C por 24 horas.

### 4.3 Procedimentos para os testes de reatividade dos compostos em reações de (trans)esterificação

#### 4.3.1 Transesterificação do óleo de soja refinado

Os testes de transesterificação metílica ou etílica foram realizados com o óleo de soja refinado da marca Liza<sup>®</sup>. Os mesmos foram realizados de duas maneiras: Uma em sistema aberto sob refluxo em metanol ou etanol e outra em sistema fechado utilizando um reator modelo *miniclave-drive* da marca Buchiglassuster, constituído de um recipiente de aço com capacidade para 100 mL, acoplado a um sistema de controle de aquecimento modelo Julabo<sup>®</sup>-HE4, como pode ser visto na Figura 10.



FIGURA 10 – REATOR MODELO *MINICLAVE-DRIVE* BUCHIGLASSUSTER E CIRCULADOR MODELO JULABO<sup>®</sup>-HE4 COM CONTROLE DE AQUECIMENTO UTILIZADOS DURANTE AS REAÇÕES. FONTE: MANUAL TÉCNICO DOS APARELHOS.

#### *Condições para as reações de transesterificação sob refluxo*

As reações sob de refluxo foram realizadas nas seguintes condições: Tempo (t) de 2 horas, razão molar (RM) igual a 50:1 entre o álcool utilizado (metanol P.A 98 % ou etanol P.A. 98 %, ambos VETEC<sup>®</sup>) e o óleo de soja, e temperatura (T) respectiva ao refluxo gerado a partir da presença de cada álcool no sistema. A quantidade de sólido testado como catalisador (CAT) foi de 2 % em relação à massa de óleo de soja utilizado nas reações.

Os compostos testados em transesterificação (m)etílica foram os glicerolatos de cálcio, estrôncio, bário e zinco, além de carbonatos, cloretos, óxidos e hidróxidos desses metais, exceto para os compostos de zinco. Na transesterificação metílica do óleo de soja sob refluxo também foi testado o composto  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$ .

### *Condições para as reações de transesterificação em reator*

Os sólidos testados em reator (Figura 10) foram os monoglicerolatos de cálcio e zinco e o sólido superácido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$ , sendo que apenas o composto de zinco foi testado também em transesterificação etílica do óleo de soja.

Para o monoglicerolato de zinco os testes em reator foram conduzidos nas seguintes condições para a transesterificação metílica: Razão molar (RM) álcool:óleo de soja de 50:1 e 12:1, temperaturas de 80, 100 e 120 °C, porcentagem de sólido testado como catalisador (CAT) de 2 % em relação a massa de óleo utilizada e tempo (t) de 2 horas. Para a transesterificação etílica o sólido foi testado apenas na temperatura de 120 °C, mantendo as demais condições, RM, t e CAT, inalteradas.

Para o monoglicerolato de cálcio e para o sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$  as condições utilizadas foram: Razão molar álcool metílico:óleo igual a 50:1, tempo de 2 horas, temperatura de 120 °C e porcentagem de catalisador em relação a massa de óleo de soja utilizada igual a 2 %.

### *Procedimentos de separação entre os produtos, materiais que não reagiram e o sólido testado como catalisador*

Ao final de cada reação o meio contendo a fase líquida e a sólida foi transferido para um tubo de centrífuga com capacidade para 50 mL e as fases foram separadas por centrifugação a 4500 rpm por 10 minutos. O sobrenadante coletado foi rotoevaporado sob pressão reduzida à temperatura aproximada de 65 °C, quando o álcool utilizado foi o metílico, ou à 80 °C quando da utilização do álcool etílico, para dessa forma separar dos produtos da reação o álcool que não reagiu. Os sólidos separados após cada reação foram lavados e centrifugados com hexano por três vezes e éter etílico por uma vez e secos em estufa a 60 °C por 24 horas.

### *Procedimentos para as reações de reutilização dos sólidos testados como catalisadores*

Os testes de reuso dos sólidos foram conduzidos a partir da recuperação dos mesmos após a primeira reação. Para isso as quantidades em massa foram ajustadas, levando em consideração a massa de catalisador recuperada ao final de cada reação, para que as condições de reação fossem mantidas próximas as do primeiro ciclo de reação.

Os testes de reuso frente à transesterificação do óleo de soja refinado foram realizados para os glicerolatos de cálcio, estrôncio e zinco. Para os dois primeiros, os testes foram realizados em sistema aberto sob refluxo de metanol nas condições de razão molar

entre álcool e óleo igual a 50:1, respectivamente, tempo de 2 horas e 2 % de catalisador em relação a massa de óleo de soja corrigida com base na quantidade recuperada do catalisador após a primeira reação.

Para o monoglicerolato de zinco os testes foram conduzidos em sistema fechado, utilizando o reator da Figura 10. As condições para os testes foram: Razão molar álcool:óleo igual a 50:1, tempo de 2 horas, temperatura de 120 °C e 2 % de catalisador adicionado em relação a massa de óleo de soja corrigida.

A recuperação e limpeza dos sólidos após cada experimento de reuso decorreram conforme relatado nos procedimentos de separação entre os produtos, materiais que não reagiram e o sólido testado como catalisador.

#### 4.3.2 Esterificação do ácido láurico comercial

Para as reações de esterificação do ácido láurico comercial foram utilizados os sólidos  $\text{HNbMoO}_6$  obtidos após a troca dos íons  $\text{Li}^+$  por  $\text{H}^+$  provenientes dos ácidos  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em diferentes concentrações. As reações de esterificação foram conduzidas em um reator modelo *miniclave-drive* da Büchiglassuster® com um recipiente de aço para reações, com capacidade para 100 mL, acoplado a um sistema de aquecimento modelo Julabo®-HE4, conforme ilustrado na Figura 10.

O procedimento para as reações foi realizado como descrito a seguir: 8,23 g ( $4,11 \times 10^{-2}$  mol) de ácido láurico, 10 mL ( $2,47 \times 10^{-1}$  mol) de metanol e 2 % (0,16460 g) do sólido a ser testado como catalisador, em relação à massa de ácido láurico utilizada, foram introduzidos no reator, o qual foi hermeticamente fechado e aquecido, atingindo a temperatura de 120 °C utilizada para cada reação no tempo de 25 minutos aproximadamente.

Desta forma, a partir das quantidades citadas acima, como condições de reação tem-se: razão molar (RM) álcool:ácido igual a 6:1, porcentagem de catalisador (CAT) de 2 %, temperatura de 120 °C, tempo de reação de 2 horas e o sistema foi mantido em uma rotação de 500 rpm para todos os experimentos. A pressão do sistema foi determinada pela pressão de vapor do metanol na temperatura de 120 °C e o registro da mesma no barômetro em todos os experimentos foi de aproximadamente 6 bar. Nessas mesmas condições também foram testados o precursor  $\text{LiNbMoO}_6$ , o óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

### *Procedimentos de separação*

Ao final do período de 2 horas de reação, a temperatura do sistema foi diminuída com o auxílio de um ventilador, por cerca de 20 minutos, até atingir uma condição amena para a retirada do conteúdo do reator e após esse procedimento a mistura foi transferida para um tubo de centrifuga com capacidade para 50 mL. A centrifugação foi procedida a 3800 rpm por 10 minutos e na sequência o sobrenadante foi transferido para um balão de 100 mL, para a retirada do excesso de álcool por evaporação rotacional a pressão reduzida à cerca de 65 °C. O sólido recuperado após cada reação de esterificação foi lavado com metanol por duas vezes e uma vez com acetona, para em seguida ser armazenado em estufa a vácuo por 24 horas.

### *4.4 Técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos sintetizados e análises dos produtos das reações de (trans)esterificação*

#### *4.4.1 Caracterização dos sólidos sintetizados*

##### *Difração de raios X*

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  $\text{CuK}_\alpha$  de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , corrente de 30 mA, tensão de 40 KV e velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As medidas foram realizadas a partir do posicionamento das amostras em suportes vazados de alumínio e/ou vidro neutro.

##### *Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho por transformada de Fourier*

Grupos funcionais presentes nos compostos foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As medidas foram realizadas em pastilha de brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico (Vetec®) e coletadas em um aparelho Bio-Rad® FTS 3500GX, com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 32 espectros.

### *Análise Térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial – DTA)*

Medidas de análise térmica (termogravimetria – TGA e análise térmica diferencial - DTA) foram utilizadas para verificar o perfil térmico de decomposição dos compostos, sendo realizadas em um equipamento Mettler-Toledo® TG/SDTA 851, sob fluxo de oxigênio de 50 mL min<sup>-1</sup>, cadinhos de platina, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de 30 – 1000 °C.

### *Análise textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelo método B.E.T.*

As análises de área superficial específica foram realizadas pelo método dos pontos múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (BET), juntamente com as análises de volume e tamanho de poros de acordo com o modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) e foram realizadas em um aparelho Quantachrome modelo Nova 2000e®, com tratamento prévio das amostras a temperatura de 80 °C ou 250 °C sob vácuo de 50 mmHg por uma hora, para abertura de poros por desgaseificação e eliminação de água adsorvida. As análises foram realizadas sob nitrogênio à 77 K, com a amostra alocada em tubo de quartzo de volume previamente padronizado.

### *Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva*

De forma a verificar a morfologia dos sólidos sintetizados e a relação entre determinados metais presentes na composição desses, medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas. As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), com tensões de 15 ou 20 kV. As amostras foram metalizadas com ouro em um metalizador Balzers modelo SCD030 – Blazers Union FL 9496 Balzers.

As amostras em pó foram depositadas sobre fitas de cobre. Para as análises de EDS utilizou-se um equipamento ThermoNoran e software Noran System Six, sendo que as amostras não foram metalizadas.

### *Espectroscopia fotoeletrônica de raios X*

As análises das superfícies dos sólidos e energias de ligação foram obtidas mediante análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) em um equipamento da VG Microtech, modelo ESCA3000, com anodo de raios X de Al, analisador semi-hemisférico de 250 mm, com detecção por 9 canais, vácuo de base 3 x 10<sup>-10</sup> mbar e resolução de 0,8 eV.

### *Titulação potenciométrica dos sólidos superácidos*

As medidas de titulação potenciométrica foram realizadas conforme o procedimento descrito por Cid e Pecchi (1985) e decorreram da seguinte forma: 50 mg de cada sólido foram suspensos em 20 mL de acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$  - grau espectroscópico - VETEC, 99,9 %) por três horas e após esse período foram titulados com uma solução de n-butilamina 0,05 N ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  – puríssima - VETEC, 98 %) preparada no mesmo solvente, a uma taxa de  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ , para desta forma estimar a força e densidade dos sítios ácidos presentes nos compostos  $\text{HNbMoO}_6$ . A variação do potencial de eletrodo foi medida em um pHmetro digital microprocessado ION pHb 500 ao qual foi acoplado um eletrodo de Ag/AgCl, utilizado como potencial de referência.

### *Basicidade dos glicerolatos por interação com indicadores ácido-base*

A basicidade dos glicerolatos foi estimada a partir da interação entre 20 mg de cada sólido e três gotas de soluções de fenolftaleína (faixa de viragem 8,2 – 9,4) ou tropaeolina 0 (11,0 – 12,7), ambas a 1 % ( $m/v$ ) preparadas em etanol anidro VETEC®.

### *Locais onde as análises foram realizadas*

As análises de difração de raios X de pó, espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier, titulação potenciométrica e análise textural por adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (área superficial pelo método BET) foram realizadas no Departamento de Química da própria Universidade Federal do Paraná (DQUI-UFPR), enquanto que as análises por termogravimetria (TGA/DTA), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV e EDS), e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), foram realizadas em parceria com os laboratórios: Laboratório de análise de minerais e rochas (LAMIR), Centro de Microscopia Eletrônica-UFPR (CME) e Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI), respectivamente.

Algumas análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas na Universidade de Perúgia (Università Degli Studi di Perugia), utilizando um aparelho modelo FEG LEO1525 com tensões de 15 ou 20 KV. As amostras foram metalizadas com ouro.

#### 4.4.2 Análise dos produtos obtidos nas reações de (trans)esterificação

##### *Transesterificação*

Os resultados dos testes de atividade catalítica de transesterificação de óleos vegetais foram realizados por Cromatografia de Permeação em Gel (CPG) em um aparelho Waters<sup>®</sup> modelo 1515, utilizando uma coluna Progel TSK (1000 e 2000 HXL, 30 cm x 7,8 mm), mantida a 45 °C e eluída com tetra-hidrofurano a uma vazão de 0,8 mL.min<sup>-1</sup>.

A análise quantitativa foi realizada com base em padrões cromatográficos de trioleína (1,2,3-tri-[(cis)-9-octadecenoil]-glicerol), dioleína (1,3-di-[(cis)-9-octadecenoil]-glicerol), monoleína (1-mono-[(cis)-9-octadecenoil]-rac-glicerol) e de oleato de metila, todos Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. Análises realizadas no Centro de Pesquisa em Química Aplicada do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (CEPESQ).

##### *Esterificação*

As conversões obtidas com as reações de esterificação metílica do ácido láurico ao seu éster respectivo foram medidas pela metodologia de quantificação de ácidos graxos livres, segundo o método Ca-5a-40 da American Oil Chemist's Society (AOCS). O método consiste de uma titulação ácido-base simples com hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando como indicador de ponto de viragem a fenolftaleína à 1 %.

Para os cálculos de conversão foi utilizada a Equação 2, a qual o resultado demonstra o índice de acidez remanescente nos produtos de reação.

$$H^+ = \frac{(M.M. \text{ ácido graxo}/10) \times \text{Conc. de NaOH} \times \text{volume de titulação}}{\text{Massa pesada}} \quad (\text{Eq. 2})$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

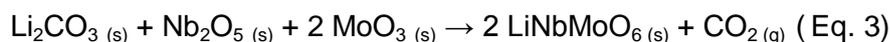
### 5.1 CAPÍTULO 1: ÁCIDO NIÓBICO MOLÍBDICO (HNbMoO<sub>6</sub>)

#### 5.1.1 Caracterização dos compostos

##### 5.1.1.1 Caracterização do precursor LiNbMoO<sub>6</sub>

O sólido obtido segundo a metodologia descrita no item 4.1.1 foi analisado pelas técnicas de difração de raios X de pó (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise textural (área superficial pelo método BET e porosidade pelo método BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A síntese do precursor pode ser exemplificada pela equação 3 e o rendimento observado para a síntese do precursor foi em torno de 95 %, considerando a formação do produto segundo a equação.



A análise realizada por difração de raios X de pó do sólido sintetizado mostrou que o composto LiNbMoO<sub>6</sub> foi obtido e apresentou estrutura cristalina conforme o reportado em literatura segundo Bhuvanesh e Gopalakrishnan (1995). Assim a partir do difratograma de raios X obtido (Figura 11), foi possível fazer a indexação dos picos referentes aos planos *hkl* mediante análise dos dados já reportados em literatura. Desta forma, foi verificado que o mesmo apresenta os parâmetros de célula unitária semelhantes aos de compostos com a formulação, LiM<sup>(V)</sup>M<sup>(VI)</sup>O<sub>6</sub> (M<sup>(V)</sup>= Nb ou Ta e M<sup>(VI)</sup>= W ou Mo), os quais cristalizam em estruturas tetragonais, sendo pertencentes ao grupo espacial *P42<sub>1</sub>m*, onde os átomos de Nb ou Ta e W ou Mo (na forma de seus óxidos) formam lamelas que se empilham ao longo de uma das direções dos eixos cartesianos, e neste caso, por convenção a direção que contém o eixo *c*. Portanto, o composto apresenta estrutura lamelar conforme observado na Figura 5, na qual os íons Li<sup>+</sup> situam-se no espaço interlamelar.

A distância basal calculada a partir do primeiro pico de difração (001), situado próximo a 10° em 2θ, para o composto obtido foi de 9,67 Å, resultado muito próximo ao valor da distância basal de 9,50 Å encontrada para o precursor LiNbMoO<sub>6</sub> (Bhuvanesh e Gopalakrishnan, 1995).

O pico referente ao plano (110), o qual possui a maior intensidade entre os existentes no difratograma e se situa próximo a 25° em 2θ, está relacionado a planos perpendiculares à lamela e que passam sobre os octaedros de óxido de nióbio (V) e óxido

de molibdênio (VI) que a constituem. O valor da distância interplanar “*d*” verificado para esses planos no composto sintetizado foi igual a 3,32 Å, também coerente com o descrito em literatura (Bhuvanesh e Gopalakrishnan, 1995).

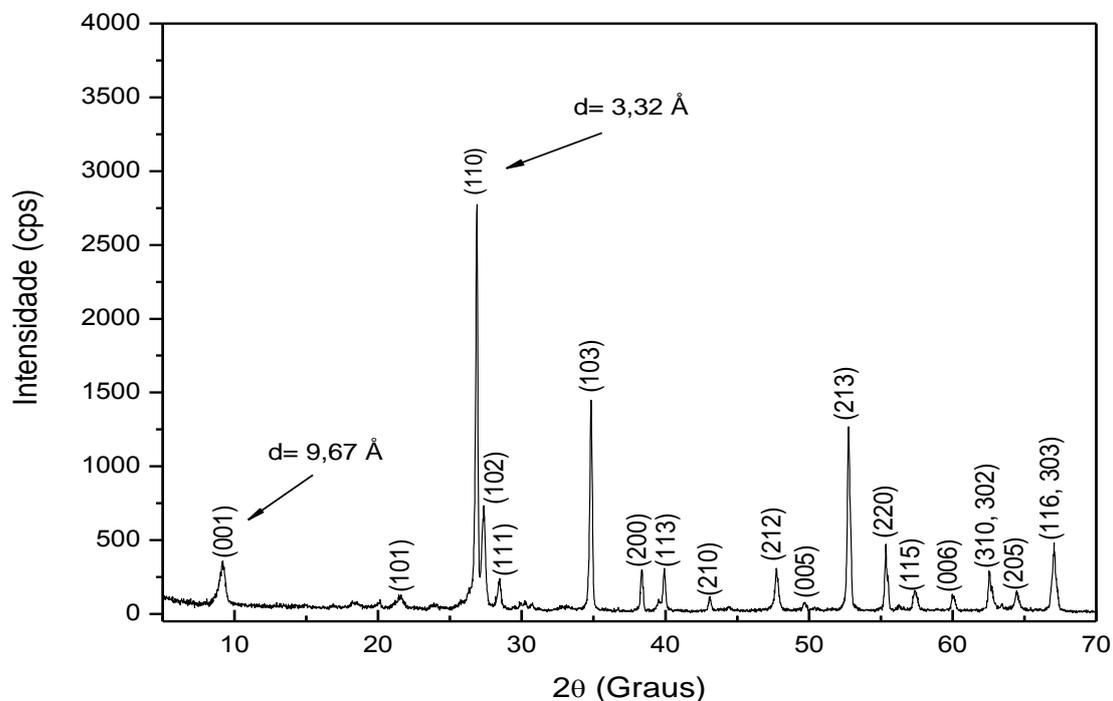


FIGURA 11 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PÓ OBTIDO PARA O SÓLIDO PRECURSOR  $\text{LiNbMoO}_6$ .

A análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier do precursor  $\text{LiNbMoO}_6$  (Figura 12) mostrou as bandas esperadas para os modos de vibração existentes nos octaedros formados pelos óxidos de nióbio e de molibdênio, que constituem as lamelas nas quais estão presentes as vibrações das ligações  $\text{Nb}=\text{O}$ ,  $\text{Mo}=\text{O}$  na região entre  $870$  e  $940\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  entre  $470$  e  $670\text{ cm}^{-1}$ .

Além disso, foram visualizadas bandas referentes a outros modos vibracionais que revelam a presença de carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  em  $1510$  e  $872\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento e deformação angular desse grupo, respectivamente (Li e colaboradores, 2002) e na região de  $3000$  até  $3230\text{ cm}^{-1}$ , vibrações de estiramentos de ligações  $\text{OH}$  oriundas da presença de cátions hidratados. Assim uma das espécies hidratadas presentes pode ser a seguinte:  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ , na qual o íon lítio ocupa o centro de um octaedro com águas nos vértices (Nakamoto, 1986).

A presença dessas espécies é perfeitamente plausível devido ao uso de carbonato de lítio como reagente de partida na síntese, cujo ânion não foi totalmente decomposto durante o processo de síntese do precursor e também a presença de íons lítio solvatados por moléculas de água.

As vibrações OH provenientes de moléculas de água cristalizadas e/ou umidade, podem ser verificadas na região entre 3400 e 3750  $\text{cm}^{-1}$ , na forma de estiramento e em 1617  $\text{cm}^{-1}$  em modo de deformação angular, a qual se apresenta como um pico simétrico, o que pode indicar água ligada de forma estrutural presente na composição do precursor  $\text{LiNbMoO}_6$ .

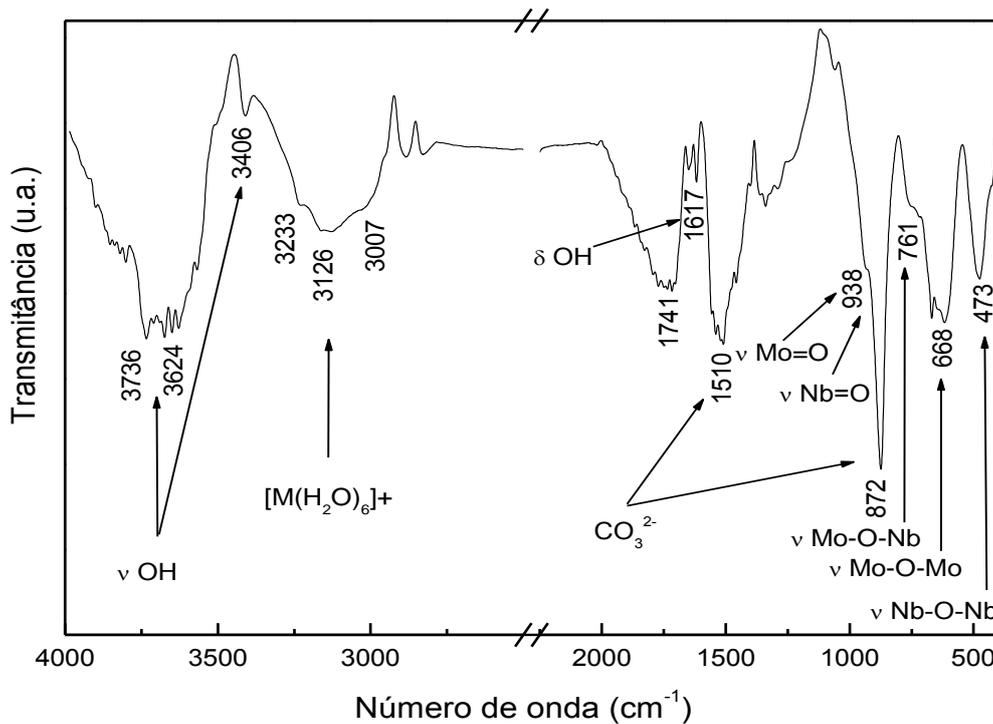


FIGURA 12 – ESPECTRO DE FTIR OBTIDO PARA O PRECURSOR  $\text{LiNbMoO}_6$ .

A análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou que o composto sintetizado  $\text{LiNbMoO}_6$  apresentou dois tipos de morfologias, como pode ser visto na Figura 13, uma em forma tabular com dimensões de largura e comprimento próximas a 10  $\mu\text{m}$ , e outra na forma de prismas retangulares com comprimento médio de 3  $\mu\text{m}$  e largura média de 580 nm.

A partir dessa análise verifica-se que o tamanho e morfologia dos cristais influenciam diretamente a área superficial do composto, o qual apresentou uma área superficial de 3,13  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Valor baixo se comparado ao observado para outros compostos relacionados a processos envolvendo a catálise em meio heterogêneo (Peters e colaboradores, 2006). O precursor  $\text{LiNbMoO}_6$  ainda apresentou volume e tamanho de poros iguais a  $6,2 \times 10^{-3} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  e 15 Å, respectivamente.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizada para as distintas morfologias observadas mostrou que existe uma diferença na relação entre os metais nióbio e

molibdênio para cada uma (não mostrado). Enquanto que para a forma tabular a relação Nb/Mo foi de 1, para os primas retangulares a relação obtida foi de 5,55.

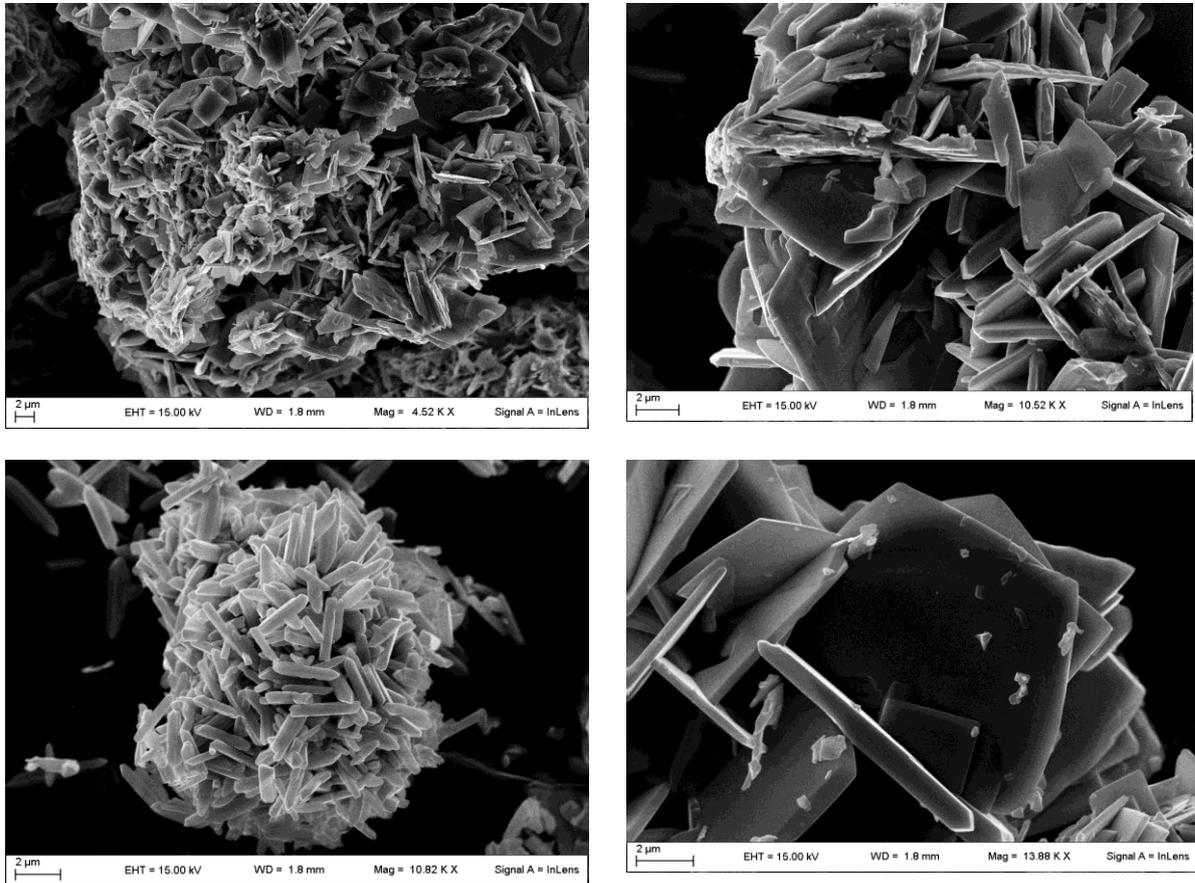


FIGURA 13 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS PARA O SÓLIDO PRECURSOR  $\text{LiNbMoO}_6$ .

O observado pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva, juntamente com as características periódicas de cada íon dos metais de transição nióbio (V) e molibdênio (VI) presentes na estrutura do sólido, foram muito importantes para tentar entender o porquê de apesar do composto  $\text{LiNbMoO}_6$  apresentar duas morfologias distintas, o perfil de difração de raios X mostrar apenas um único padrão, conforme observado experimentalmente e comparado com a estrutura resolvida segundo a literatura (Bhuvanesh e Gopalakrishnan, 1995). Devido à diferença na relação entre Nb/Mo observada nos dois perfis morfológicos, a formação de diferentes células unitárias em cada caso pode ocorrer, o que levaria às formas tabulares ou primas retangulares.

No entanto, para ser observado apenas um padrão de difração de raios X, as propriedades periódicas de cada cátion metálico devem influenciar igualmente os parâmetros de rede cristalina em cada morfologia, isso considerando que somente a forma geométrica da célula unitária se alteraria em cada caso e não seu volume e disposição dos

átomos na mesma (Pecharsky e Zavalij, 2009), pois, ambos os metais nióbio (Nb) e molibdênio (Mo) estão lado a lado na tabela periódica e assim possuem raios iônicos e números atômicos com valores muito próximos entre si, 69 e 60 pm, 41 e 42, respectivamente. Os estados de oxidação +5 (Nb) e +6 (Mo) fazem com que os dois cátions metálicos adquiram a mesma configuração eletrônica, sendo assim isoeletrônicos e isso pode fazer com que os dois metais tenham comportamentos em termos estruturais semelhantes, quase indistintos no sólido.

Desta forma os parâmetros de rede cristalina seriam mantidos praticamente idênticos em cada morfologia e assim um único padrão de difração poderia ser verificado.

#### 5.1.1.2 Síntese dos sólidos superácidos $\text{HNbMoO}_6$ contendo prótons oriundos de diferentes ácidos inorgânicos ( $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Diferentes ácidos inorgânicos foram utilizados como fonte de prótons durante a troca iônica para a formação dos compostos  $\text{HNbMoO}_6$  a partir do precursor de lítio,  $\text{LiNbMoO}_6$  ( $\text{Li}^+ \rightarrow \text{H}^+$ ), com o intuito de verificar se a força do ácido utilizado para tal possuiria influência na formação estrutural, composição e comportamento catalítico dos sólidos sintetizados.

Apesar de terem sido verificadas muitas semelhanças independentemente do ácido utilizado para a troca iônica, como será discutido ainda nesse capítulo, os resultados das caracterizações para os sólidos sintetizados serão apresentados em separado para cada composto, com o objetivo de facilitar a compreensão.

##### 5.1.1.2.1 Compostos sintetizados a partir da troca iônica com ácido nítrico - $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3$

A reação de troca iônica esperada com ácido nítrico nas concentrações de 2, 4 e 6 mol L<sup>-1</sup> pode ser visualizada na equação 4. A partir do observado pela análise de difração de raios X verificou-se que a reação ocorreu totalmente, pois, houve o deslocamento do primeiro pico de reflexão basal para ângulos abaixo do visualizado para o precursor, como pode ser visto na Figura 14, ou seja, a distância basal passou dos 9,67 Å observados para o composto  $\text{LiNbMoO}_6$  (ver Figura 11), a valores entre 11,48 e 14,93 Å, devido a troca dos íons  $\text{Li}^+$  presentes no espaço interlamelar do precursor por  $\text{H}^+$  provenientes do ácido nítrico, dando origem aos compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$  (onde X= 2, 4 ou 6 mol L<sup>-1</sup>).



O perfil de difração obtido em todos os casos está coerente com o observado na literatura (Tagusagawa e colaboradores, 2009<sup>b</sup>), o que demonstra a obtenção dos compostos desejados. Para as trocas iônicas com ácido nítrico em diferentes concentrações, verificou-se que as distâncias basais, referentes aos picos com indexação (002), foram as seguintes para as concentrações de 2, 4 e 6 mol L<sup>-1</sup>: 14,93; 14,49; e 14,73 Å, respectivamente, todas relativas aos compostos HNbMoO<sub>6</sub>-HNO<sub>3</sub>-X hidratados (Figura 14).

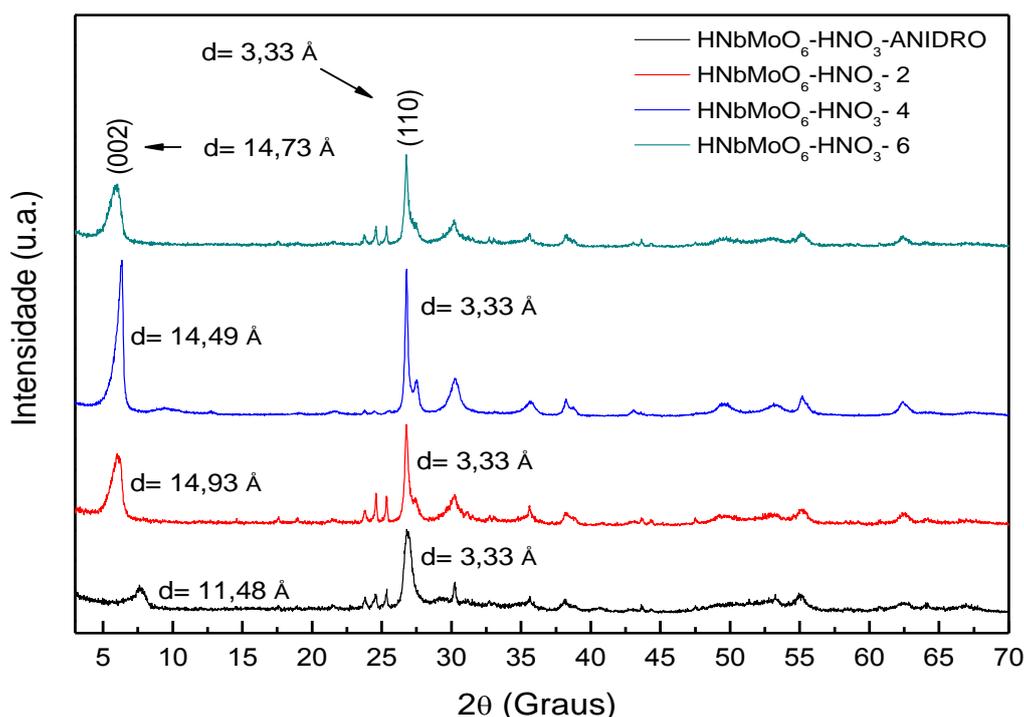


FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ PARA OS SÓLIDOS HNbMoO<sub>6</sub>-HNO<sub>3</sub>-X. O DIFRATOGRAMA EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO NÍTRICO 2 mol L<sup>-1</sup> E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE 250 °C SOB VÁCUO POR 3 HORAS.

Um dos compostos quando submetido ao aquecimento a 250 °C sob vácuo foi obtido com distância basal de 11,48 Å (Figura 14), muito próximo ao relatado como sendo anidro (Tagusagawa e colaboradores, 2009<sup>b</sup>). Desta forma, os compostos obtidos com a distância basal semelhante a esse valor serão tratados nesse trabalho como anidros. Assim infere-se que além da troca iônica entre os íons Li<sup>+</sup> e H<sup>+</sup>, o grau de hidratação afetou diretamente as distâncias basais de cada composto sintetizado. No entanto em relação à discussão do sólido chamado de anidro, iremos nos ater apenas as análises de DRX e FTIR devido as demais análises não terem apresentado grandes alterações e este sólido não ser o objeto de pesquisa principal desse trabalho.

A análise de difração de raios X ainda mostrou a manutenção da distância de 3,33 Å para o pico indexado como (110), igual ao observado para o precursor LiNbMoO<sub>6</sub> e desta

forma pôde-se verificar que a integridade da lamela formada pelos octaedros dos óxidos de nióbio e molibdênio não foi afetada grandemente pela interação com o ácido nítrico nas concentrações utilizadas para a troca iônica.

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (Figura 15) mostrou que após a troca iônica com o ácido nítrico nas três concentrações utilizadas, as bandas relativas à presença do carbonato e da espécie metálica hexacoordenada à água ( $[M(H_2O)_6]^+$ ), que estavam presentes na análise do precursor (ver Figura 12), não são mais observadas nos espectros dos compostos  $HNbMoO_6-HNO_3-X$  obtidos, conforme pode ser visto na Figura 15.

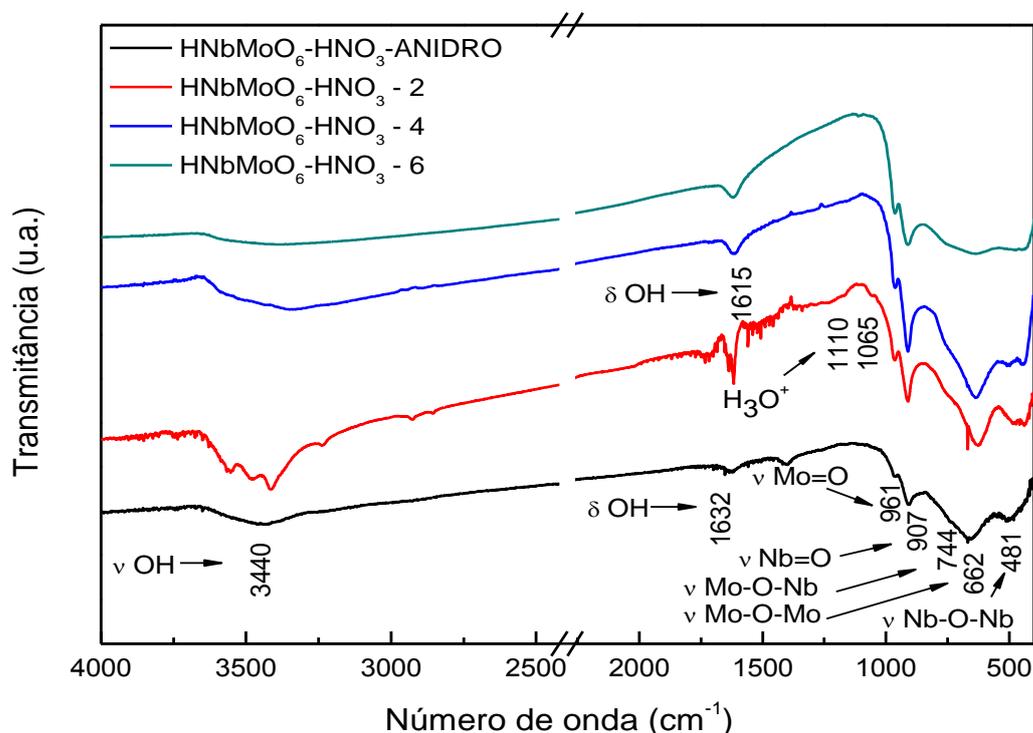


FIGURA 15 – ESPECTROS DE FTIR PARA OS SÓLIDOS  $HNbMoO_6-HNO_3-X$ . O ESPECTRO EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO NÍTRICO 2 mol L<sup>-1</sup> E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE 250 °C SOB VÁCUO POR 3 HORAS.

Cada um dos quatro espectros da Figura 15 apresentou bandas de estiramento para a ligação OH na região entre 3300 e 3600 cm<sup>-1</sup> com mínimos próximos a 3400 cm<sup>-1</sup>. A amostra  $HNbMoO_6-HNO_3-2$  apresentou nessa região bandas mais bem definidas, o que pode estar relacionado com uma maior organização das moléculas de água na estrutura do composto.

Na região entre 1615 e 1632 cm<sup>-1</sup> é possível visualizar as bandas das vibrações relativas à deformação angular das ligações O-H presentes nas moléculas de água. Foi verificada também a presença de bandas de baixa intensidade próximas a 1065 e 1100 cm<sup>-1</sup>

características da deformação angular assimétrica para a espécie  $\text{H}_3\text{O}^+$  em simetria  $\text{C}_{3v}$  (Nakamoto, 1986; Stoyanov e colaboradores, 2006).

As ligações entre os metais e os oxigênios podem ser verificadas na Figura 15 entre 400 e 970  $\text{cm}^{-1}$ . Os estiramentos  $\text{Mo}=\text{O}$ ,  $\text{Nb}=\text{O}$ ,  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ,  $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ , podem ser observados pelas das bandas em regiões próximas 961, 907, 744, 662 e 481  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, tendo como base de comparação o composto anidro (He e colaboradores, 2012). Os valores das energias dos modos de vibração existentes nos quatro compostos podem de ser verificados na Tabela 1. Os códigos dos compostos foram resumidos na tabela para uma melhor organização. Assim os códigos da tabela referem-se a:  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-ANIDRO}=\text{ANIDRO}$ ,  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-2}=\text{HNO}_3\text{-2}$ ,  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-4}=\text{HNO}_3\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-6}=\text{HNO}_3\text{-6}$ .

TABELA 1 – MODOS VIBRACIONAIS PRESENTES NOS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ . ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Sólido	OH	$\delta$ OH	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Mo}=\text{O}$	$\text{Nb}=\text{O}$	$\text{Mo}-\text{O}-\text{Nb}$	$\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$	$\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$
ANIDRO	3440	1632	1135	961	907	744	662	481
$\text{HNO}_3\text{-2}$	3407, 3474, 3553	1617	1110	964	910	760	626	458
$\text{HNO}_3\text{-4}$	3344	1615	1115	960	910	761	636	442
$\text{HNO}_3\text{-6}$	3356	1618	1112	962	910	746	636	472

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 16) dos compostos sintetizados  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-2}$ ,  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-6}$  mostraram que houve uma aglomeração dos cristais após a troca iônica realizada com ácido nítrico 2, 4 e 6  $\text{mol L}^{-1}$ , quando comparam-se as imagens desses sólidos com as do precursor  $\text{LiNbMoO}_6$  (ver Figura 13). Também é possível verificar a diminuição da integridade da estrutura tabular inicial existente no precursor e a morfologia de prisma retangular não foi mais verificada em grande quantidade nos compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ , apenas poucos prismas remanescentes foram encontrados em uma inspeção visual das amostras.

A partir da Figura 16a ainda é possível verificar que o sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-2}$ , apresenta uma menor aglomeração em relação aos compostos sintetizados com ácido nítrico 4 e 6  $\text{mol L}^{-1}$  (Figuras 16b e 16c), o que pode indicar uma maior sensibilidade dos cristais às concentrações mais altas testadas para a troca iônica, devido a uma maior penetração do ácido no interior da estrutura cristalina, causando maior colapso da mesma (Pushpalettha e colaboradores, 2005).

A aglomeração dos cristais verificada por microscopia eletrônica de varredura teve um efeito direto na área superficial e volume de poros dos compostos obtidos em relação ao observado para o precursor de lítio. Para este foi verificada uma área superficial e volume de poros iguais a 3,13  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e 6,2  $\times 10^{-3} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que para os

compostos sintetizados via troca iônica,  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-2}$ ,  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-6}$ , observou-se que mesmo apresentando um valor ainda baixo se comparados a outros sólidos comumente utilizados em catálise de meio heterogêneo, houve um acréscimo nos valores de tais propriedades, nos três casos, como apresentado na Tabela 2:  $8,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $2,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $6,98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $2,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $8,95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $2,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente (Peters e colaboradores, 2006).

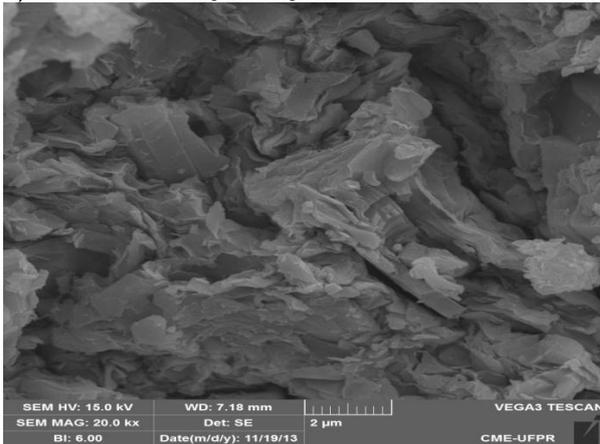
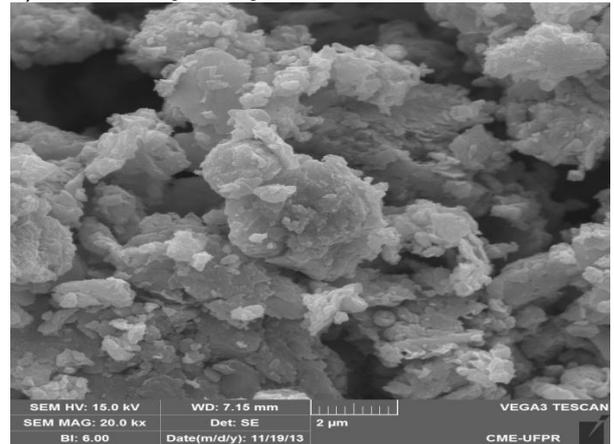
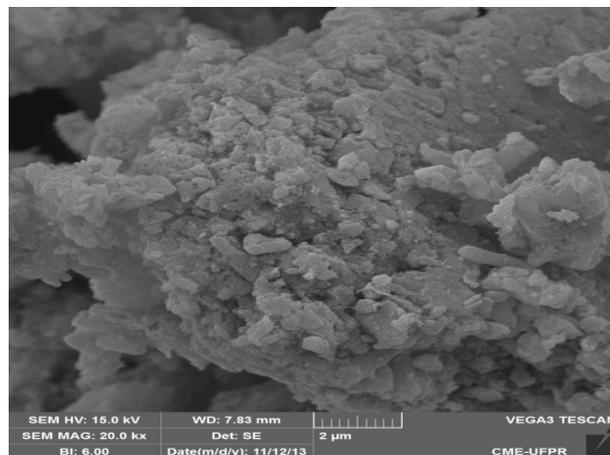
a)  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-2}$ b)  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-4}$ c)  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-6}$ 

FIGURA 16 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ .

Embora tenha sido verificado um aumento na área superficial dos sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$  sintetizados, em relação ao seu precursor ( $\text{LiNbMoO}_6$ ), a utilização do ácido nítrico em diferentes concentrações não afetou substancialmente os valores de área superficial, volume e tamanho de poros entre os sólidos obtidos após a troca iônica, de forma que essas propriedades fossem diferentes para cada sólido sintetizado como pode ser visto na Tabela 2, ou seja, os valores obtidos se mantiveram muito próximos entre si independente da concentração de ácido utilizada.

TABELA 2 – MEDIDAS DE ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET PARA OS SÓLIDOS ÁCIDOS.

Sólido	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume de poro ( $cm^3 g^{-1}$ )	Tamanho de poro (Å)
HNbMoO <sub>6</sub> -HNO <sub>3</sub> -2	8,45	$2,5 \times 10^{-2}$	17
HNbMoO <sub>6</sub> -HNO <sub>3</sub> -4	6,98	$2,82 \times 10^{-2}$	15
HNbMoO <sub>6</sub> -HNO <sub>3</sub> -6	8,95	$2,29 \times 10^{-2}$	17

A histerese verificada foi a do tipo H3, a partir da qual se pôde inferir que os sólidos apresentam agregados de partículas tabulares com poros em forma de fendas, o que seria esperado para compostos com estruturas lamelares (Sing e colaboradores, 1985; Ávila e colaboradores, 2010).

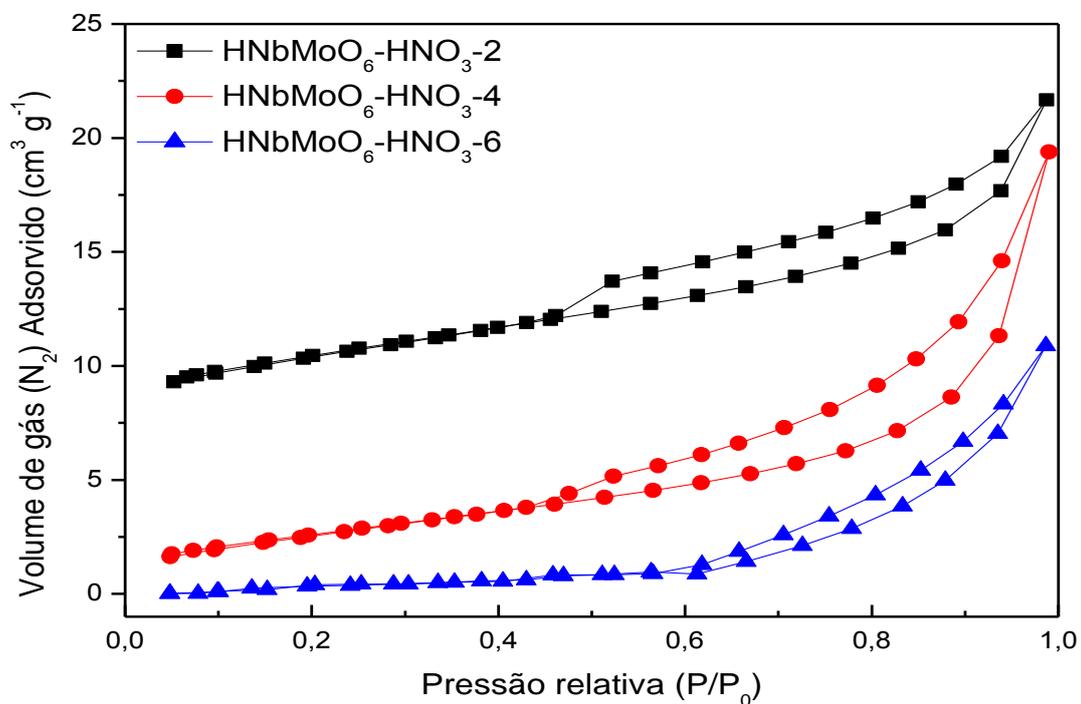


FIGURA 17 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> OBTIDAS PARA OS COMPOSTOS HNbMoO<sub>6</sub>-HNO<sub>3</sub>-X PELO MÉTODO BET.

No entanto, apesar das variações nas concentrações do ácido nítrico utilizadas não terem apresentado efeitos significativos sobre as áreas superficiais para os sólidos sintetizados, elas mostraram influenciar a relação existente entre os metais nióbio e molibdênio (Nb/Mo) presentes nas amostras.

À medida que a concentração do ácido utilizado foi maior ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ), a relação Nb/Mo também aumentou e isso significa que a troca iônica além de eliminar o cátion lítio pela troca com o  $H^+$ , ela também retira certa quantidade de cátions molibdênio ( $Mo^{6+}$ ) da estrutura. A Tabela 3 mostra essa variação tanto pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), quanto por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

A partir dos resultados de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) presentes na Tabela 3, pôde-se também concluir que a relação entre nióbio e molibdênio é correspondente tanto na superfície quanto no interior dos sólidos.

TABELA 3 – RELAÇÕES ENTRE Nb/Mo PRESENTES NOS SÓLIDOS, OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE EDS E XPS.

Sólido	Nb/Mo (EDS)	Nb/Mo (XPS)
HNbMoO <sub>6</sub> -HNO <sub>3</sub> -2	1,12	1,06
HNbMoO <sub>6</sub> -HNO <sub>3</sub> -4	1,13	*
HNbMoO <sub>6</sub> -HNO <sub>3</sub> -6	1,35	1,16

\* Medida não realizada.

As medidas de titulação potenciométrica realizadas para os sólidos HNbMoO<sub>6</sub>-HNO<sub>3</sub>-2, HNbMoO<sub>6</sub>-HNO<sub>3</sub>-4 e HNbMoO<sub>6</sub>-HNO<sub>3</sub>-6 mostraram que os três compostos apresentaram potencial inicial de eletrodo (E<sub>i</sub>) acima de 100 mV (normalmente entre 200 e 270 mV) (Figura 18).

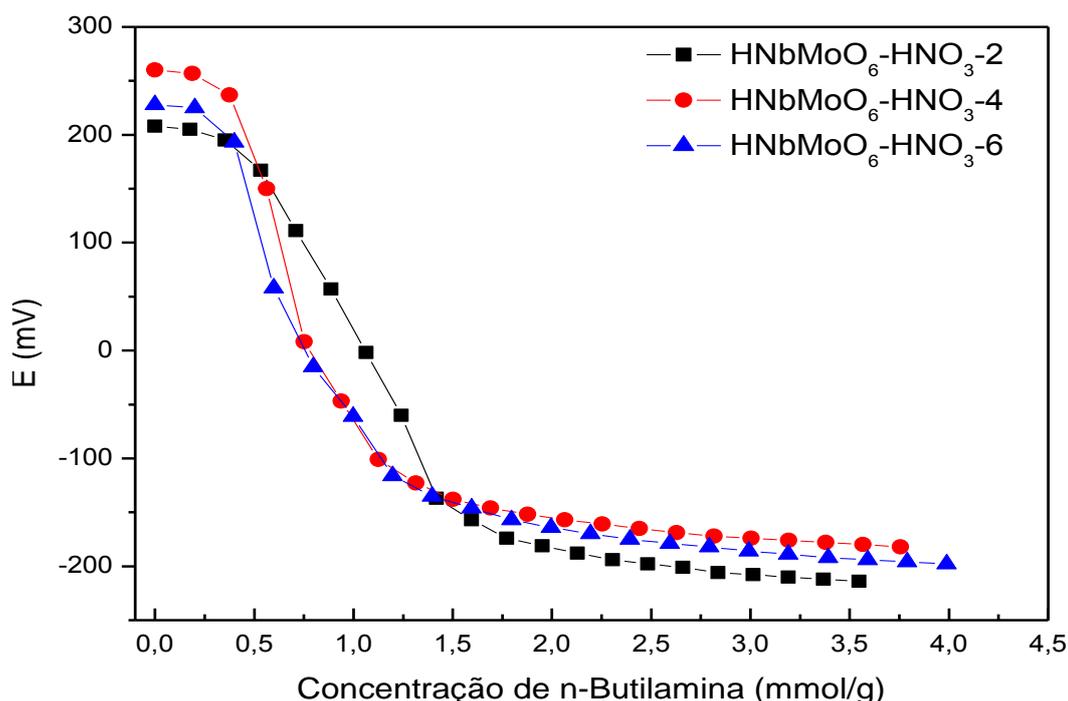


FIGURA 18 – CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS HNbMoO<sub>6</sub>-HNO<sub>3</sub>-X, COM n-BUTILAMINA.

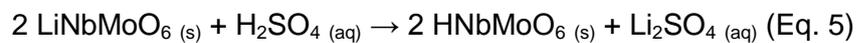
Isso caracteriza a presença de sítios ácidos muito fortes (Khder e colaboradores, 2008), como esperado para a classe de compostos a qual pertencem esses compostos e justificando serem considerados como superácidos.

A quantidade estimada de sítios ácidos presentes nos sólidos pôde ser analisada a partir da fração horizontal das curvas, onde o início do platô refere-se à totalidade de sítios

ácidos presentes em cada amostra e foi de cerca de 1,5 mmol de n-butilamina por grama de sólido analisado. Além disso, a distribuição da fração horizontal denota uma similaridade no que consiste às espécies dos sítios ácidos presentes nos sólidos (Pushpalettha e colaboradores, 2005), que pode ser ocasionada pela baixa área superficial dos sólidos analisados (Rao e colaboradores, 2006).

#### 5.1.1.2.2 Compostos sintetizados a partir da troca iônica com ácido sulfúrico - $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4$

A partir da equação 5 pode-se acompanhar a reação de troca iônica esperada entre o precursor de lítio ( $\text{LiNbMoO}_6$ ) e o ácido sulfúrico nas concentrações de 2, 4 e 6 mol  $\text{L}^{-1}$ .



Segundo a análise por difração de raios X de pó para o produto obtido após o processo de troca iônica, verificou-se que a reação foi efetiva, ou seja, a distância basal passou dos 9,67 Å observados para o composto  $\text{LiNbMoO}_6$  (ver Figura 11) a valores entre 10,95 e 14,73 Å, devido a troca dos íons  $\text{Li}^+$  presentes no espaço interlamelar do precursor, por  $\text{H}^+$ , dando origem dessa forma aos compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$  (Figura 19).

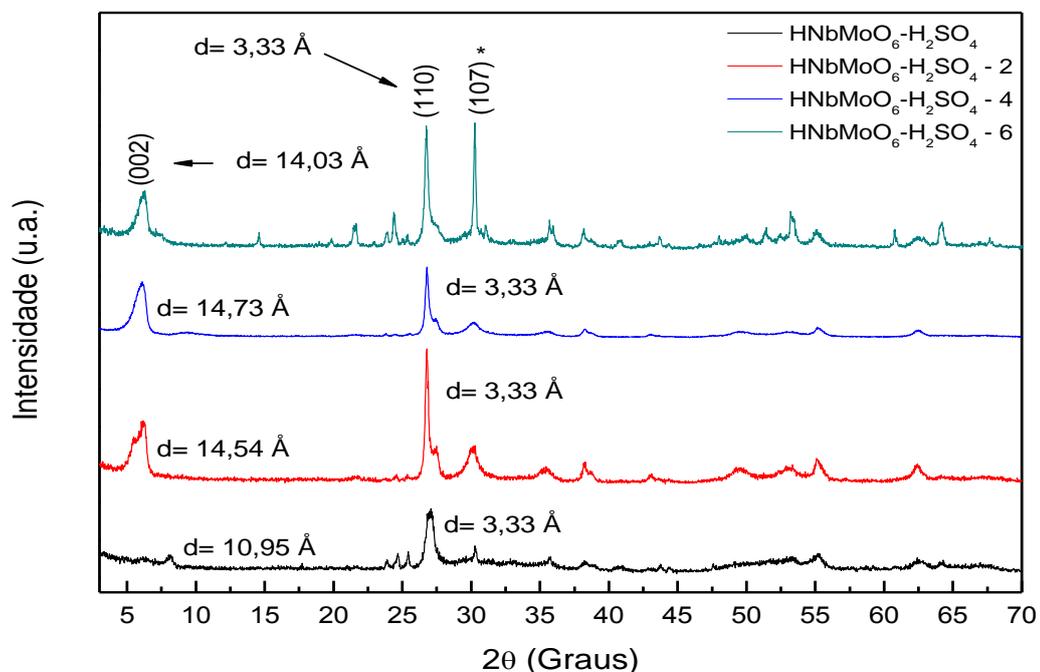


FIGURA 19 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ PARA OS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ . O DIFRATOGRAMA EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO SULFÚRICO 2 mol  $\text{L}^{-1}$  E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE 250 °C SOB VÁCUO POR 3 HORAS.

Para as trocas iônicas com ácido sulfúrico em diferentes concentrações, foi observado que as distâncias basais, referentes aos picos com indexação (002), foram as seguintes para as concentrações de 2, 4 e 6 mol L<sup>-1</sup>: 14,54; 14,73; e 14,03 Å, respectivamente, todas relativas aos compostos HNbMoO<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-X hidratados (Figura 19). Provavelmente variando conforme o grau de hidratação no espaço interlamelar.

A análise de difração de raios X ainda mostrou a manutenção da distância de 3,33 Å para o pico indexado como (110), igual ao observado para o precursor LiNbMoO<sub>6</sub> e também para o composto sintetizado com HNO<sub>3</sub>, desta forma pôde-se verificar que a integridade da lamela foi mantida após a troca iônica. Um dos compostos quando submetido ao aquecimento a 250 °C sob vácuo foi obtido com distância basal de 10,95 Å, conforme pode ser visto na Figura 19, sendo esta a forma anidra para o sólido HNbMoO<sub>6</sub>. Pôde-se ainda verificar que a amostra HNbMoO<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-6 apresentou um aumento da intensidade do pico referente ao plano (107) (indicado por um \*), o que pode ser um indicativo de ataque estrutural segundo uma direção preferencial causado pelo ácido sulfúrico, devido a concentração utilizada para a troca iônica ter sido a mais alta entre as testadas.

Medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier são mostradas na Figura 20.

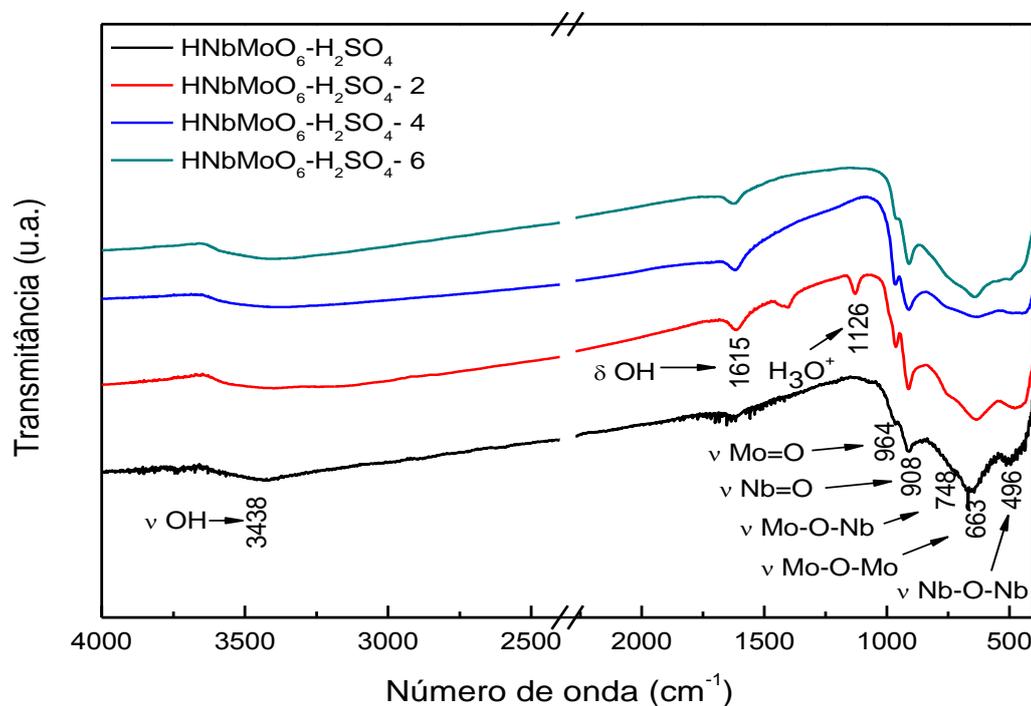


FIGURA 20 – ESPECTROS DE FTIR PARA OS SÓLIDOS HNbMoO<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-X. O ESPECTRO EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO SULFÚRICO 2 mol L<sup>-1</sup> E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE 250 °C SOB VÁCUO POR 3 HORAS.

Na figura 20 observa-se que após a troca iônica com o ácido sulfúrico nas três concentrações utilizadas, as bandas pertencentes ao carbonato e a espécie metálica hexacoordenada a água ( $[M(H_2O)_6]^+$ ), que estavam presentes na análise do precursor, assim como para a troca com  $HNO_3$ , também não são mais observadas. Os espectros mostram bandas de estiramento para a ligação OH na região entre 3390 e 3450  $cm^{-1}$  com mínimos próximos a 3438  $cm^{-1}$ . Na região entre 1613 e 1618  $cm^{-1}$  é possível visualizar as bandas das vibrações relativas a deformação angular das ligações OH presentes em moléculas de água. Entre 1110 e 1130  $cm^{-1}$  foram observadas bandas de baixa intensidade, relativas à deformação angular assimétrica da espécie  $H_3O^+$ , em simetria  $C_{3v}$  (Nakamoto, 1986; Stoyanov e colaboradores, 2006) para as amostras  $HNbMoO_6-H_2SO_4-ANIDRO$ ,  $HNbMoO_6-H_2SO_4-4$  e  $HNbMoO_6-H_2SO_4-6$ , e uma banda intensa atribuída a essa vibração para a amostra  $HNbMoO_6-H_2SO_4-2$  em 1126  $cm^{-1}$ .

As ligações entre os metais e os oxigênios podem ser verificadas na Tabela 4 e na Figura 20 entre 479 e 964  $cm^{-1}$ . Os estiramentos  $Mo=O$ ,  $Nb=O$ ,  $Mo-O-Nb$ ,  $Mo-O-Mo$ ,  $Nb-O-Nb$ , podem ser acompanhados em regiões próximas a 964, 908, 748, 663 e 496  $cm^{-1}$ , respectivamente (He e colaboradores, 2012), tendo como base para esses valores o espectro da espécie anidra como mostrado na Figura 20.

TABELA 4 – MODOS VIBRACIONAIS PRESENTES NOS SÓLIDOS  $HNbMoO_6-H_2SO_4-X$ . ( $cm^{-1}$ ).

Sólido	OH	$\delta$ OH	$H_3O^+$	$Mo=O$	$Nb=O$	$Mo-O-Nb$	$Mo-O-Mo$	$Nb-O-Nb$
ANIDRO	3438	1615	1130	964	908	748	663	496
$H_2SO_4-2$	3428	1615	1126	960	910	761	634	479
$H_2SO_4-4$	3401	1618	1117	964	910	763	632	487
$H_2SO_4-6$	3398	1613	1110	963	913	767	641	498

OS COMPOSTOS  $HNbMoO_6-H_2SO_4-X$  SÃO APRESENTADOS NA TABELA COMO  $H_2SO_4-X$

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os compostos tratados com  $H_2SO_4$  presentes na Figura 21, mostraram que em relação à morfologia, ou as morfologias verificadas para o precursor  $LiNbMoO_6$  (Figura 13), ocorreu uma aglomeração dos cristais após a troca iônica.

Assim como o observado anteriormente para o composto  $HNbMoO_6-HNO_3-X$ , também foi verificado a diminuição da integridade da morfologia tabular inicial existente no precursor e os prismas retangulares não foram mais verificados nas imagens dos compostos  $HNbMoO_6-H_2SO_4-X$ , segundo uma inspeção visual geral das amostras.

Observa-se também que o sólido  $HNbMoO_6-H_2SO_4-6$  apresenta uma maior aglomeração em relação aos compostos sintetizados com ácido sulfúrico 2 e 4 mol  $L^{-1}$  (Figuras 21a e 21b). Isso pode indicar uma maior sensibilidade dos cristais à concentração mais alta testada para a troca iônica, devido a uma maior penetração do ácido no interior da

estrutura cristalina, causando maior colapso da mesma assim como o observado para o composto sintetizado com ácido nítrico.

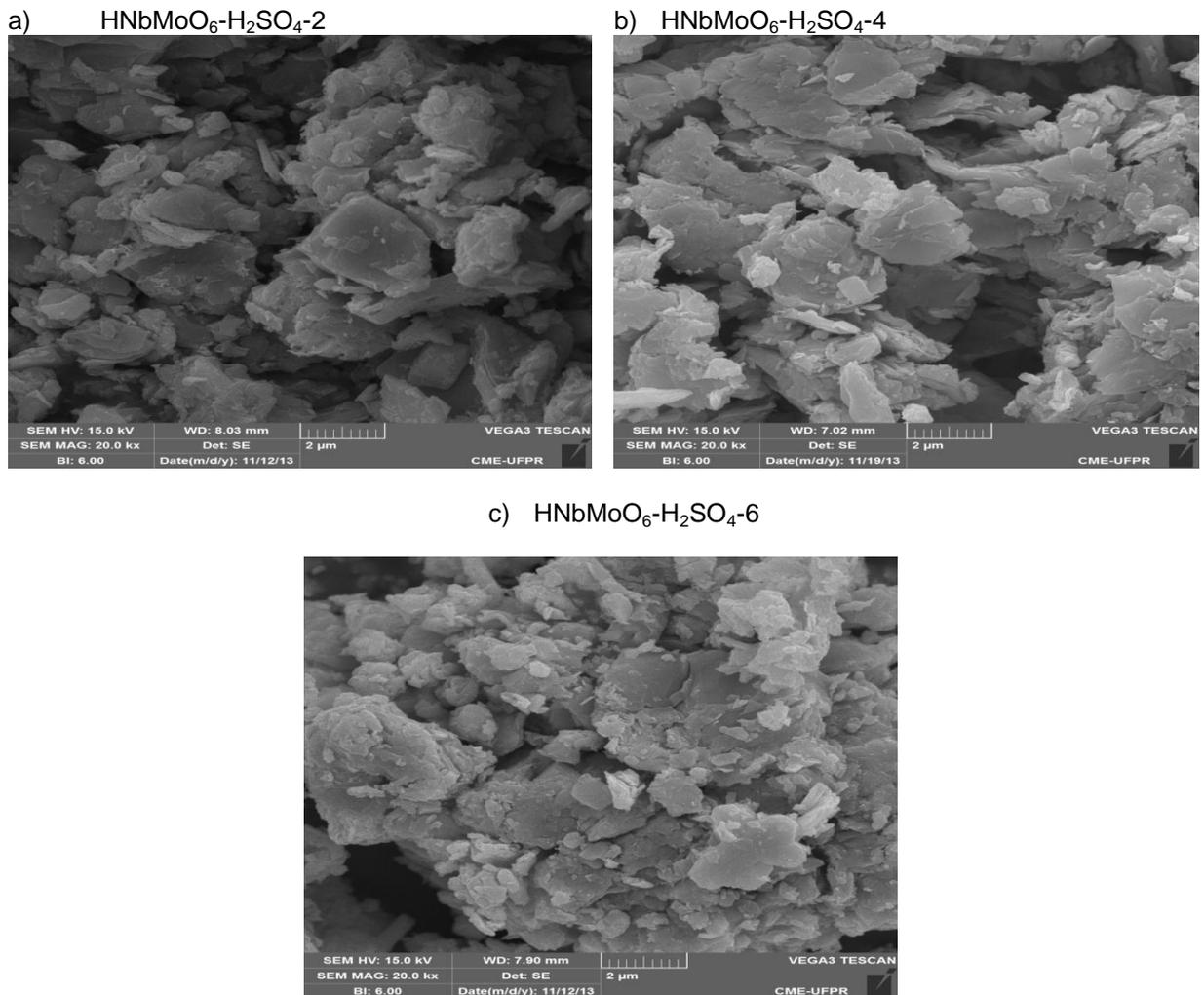


FIGURA 21 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ .

A aglomeração dos cristais verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura influenciou diretamente na área superficial e volume de poros dos compostos obtidos em relação ao observado para o precursor de lítio, o qual apresentou uma área superficial e volumes de poros iguais a  $3,13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $6,25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que para os compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$ ,  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-6}$ , observou-se que houve um acréscimo no valor de tais propriedades em relação ao precursor, nos três casos como apresentado na Tabela 5.

A utilização do ácido sulfúrico em diferentes concentrações mesmo com a pequena variação entre os valores obtidos, não afetou substancialmente as áreas superficiais, volume e tamanho de poros entre os sólidos sintetizados após a troca iônica, de forma que essas propriedades fossem diferentes para cada sólido sintetizado (Tabela 5), ou seja, os valores

obtidos se mantiveram muito próximos entre si, independente da concentração de ácido utilizada.

TABELA 5 – ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET PARA OS SÓLIDOS ÁCIDOS.

Sólido	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume de poro ( $cm^3 g^{-1}$ )	Tamanho de poro (Å)
$HNbMoO_6-H_2SO_4-2$	9,34	$2,8 \times 10^{-2}$	15
$HNbMoO_6-H_2SO_4-4$	7,12	$2,8 \times 10^{-2}$	17
$HNbMoO_6-H_2SO_4-6$	8,53	$3,8 \times 10^{-2}$	15

A partir das curvas obtidas com a análise textural, foi verificado que assim como para os compostos sintetizados com ácido nítrico, os obtidos com ácido sulfúrico também apresentaram curvas de adsorção e dessorção relativas a isotermas do tipo IV (Figura 22) e da mesma forma, foi verificada uma histerese do tipo H3.

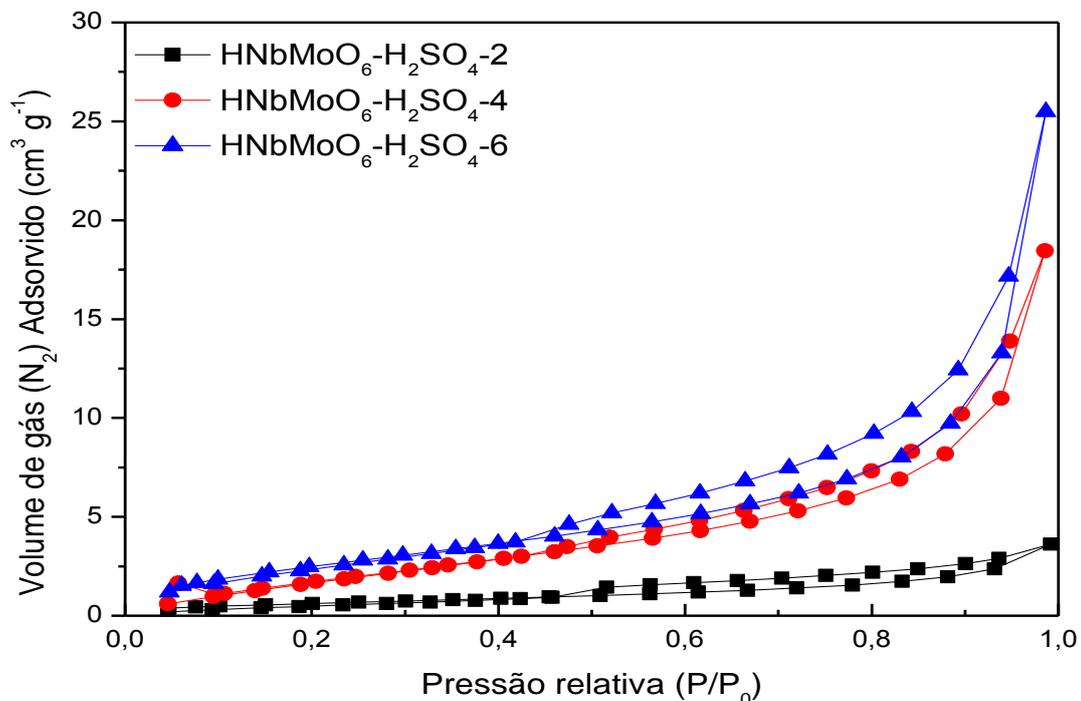


FIGURA 22 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE  $N_2$  OBTIDAS PARA OS COMPOSTOS  $HNbMoO_6-H_2SO_4-X$  PELO MÉTODO BET.

A variação nas concentrações de ácido sulfúrico utilizadas para a troca iônica, diferente do observado para a análise textural, mostrou influenciar a relação existente entre os metais nióbio e molibdênio (Nb/Mo) presentes nos compostos, pois, à medida que a concentração do ácido utilizado foi maior, a relação Nb/Mo também aumentou e isso significa que a troca iônica além de eliminar o cátion lítio ( $Li^+$ ) pela troca com  $H^+$ , também retira certa quantidade de cátions molibdênio ( $Mo^{6+}$ ) da estrutura.

A Tabela 6 mostra essa variação tanto pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), quanto por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), de onde se pôde concluir que a relação entre nióbio e molibdênio foi correspondente tanto na superfície quanto no interior dos sólidos.

TABELA 6 – RELAÇÕES ENTRE Nb/Mo PRESENTES NOS SÓLIDOS OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE EDS E XPS.

Sólido	Nb/Mo (EDS)	Nb/Mo (XPS)
$\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$	1,11	1,05
$\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-4}$	1,17	*
$\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-6}$	1,95	1,43

\* Medidas não realizadas

A acidez dos sólidos e quantidade de sítios ácidos presentes nos mesmos foi verificada por medidas de titulação potenciométrica. As análises dos compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$  mostraram que os três apresentaram potencial inicial de eletrodo ( $E_i$ ) acima de 100 mV, valores de 421, 236 e 204 mV (Figura 23), o que caracteriza a presença de sítios ácidos muito fortes, como esperado.

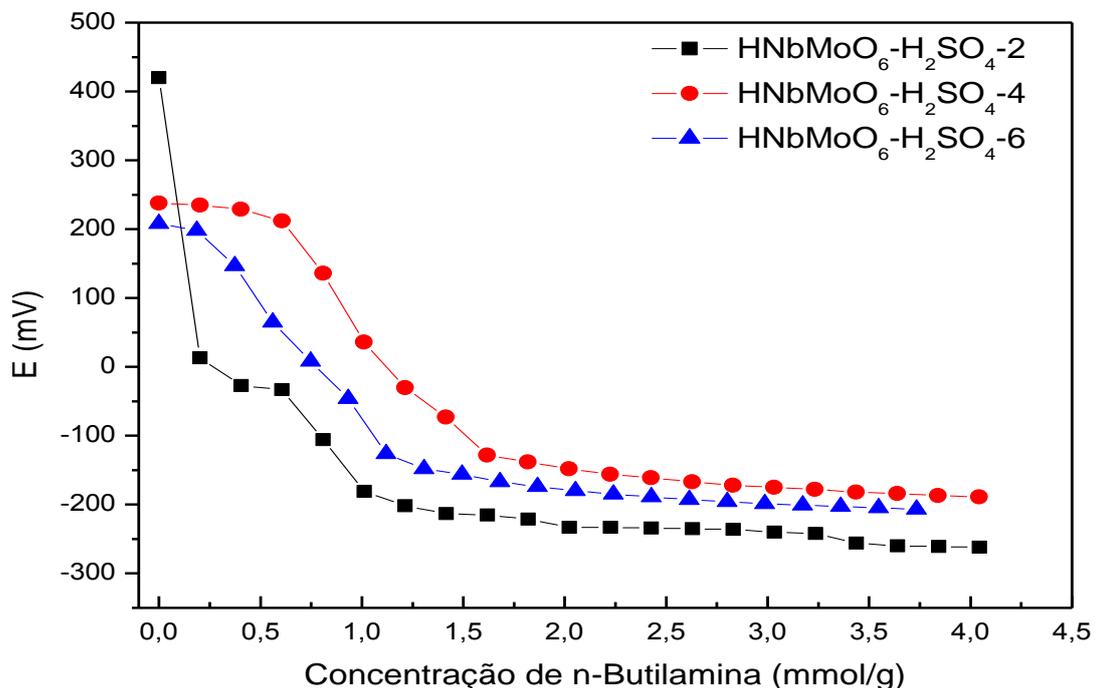


FIGURA 23 – CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$  COM n-BUTILAMINA.

A quantidade estimada de sítios ácidos presentes nos sólidos foi entre 1 e 1,7 mmol de n-butilamina por grama de sólido analisado, além disso, a distribuição da fração horizontal denota uma similaridade no tipo dos sítios ácidos presentes nos sólidos

(Pushpaitha e colaboradores, 2005), que pode ser ocasionada pela baixa área superficial dos sólidos analisados (Rao e colaboradores, 2006).

### 5.1.1.2.3 Compostos sintetizados a partir da troca iônica com ácido fosfórico - $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4$

A reação de troca iônica esperada entre o precursor e o ácido pode ser visualizada na equação 6. A partir do observado com a análise de difração de raios X verificou-se que a reação ocorreu totalmente, pois a distância basal passou a valores acima do observado para o composto  $\text{LiNbMoO}_6$  (ver Figura 11). Para as trocas iônicas com ácido fosfórico em diferentes concentrações, foi verificado que as distâncias basais, referentes aos picos com indexação (002), foram as seguintes para as concentrações de 2, 4 e 6 mol L<sup>-1</sup>: 14,68; 14,26; e 14,03 Å, respectivamente, sendo dependentes do grau de hidratação no espaço interlamelar (Figura 24).

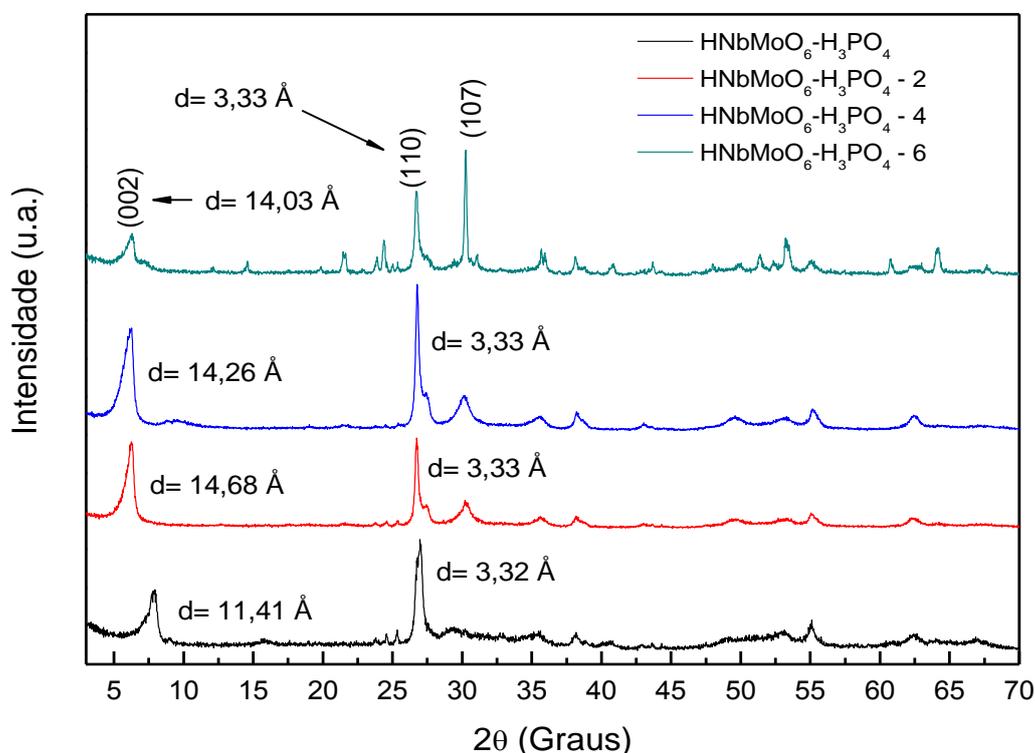
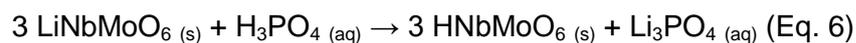


FIGURA 24 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DE PÓ PARA OS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ . O DIFRATOGRAMA EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO 2 mol L<sup>-1</sup> E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE 250 °C SOB VÁCUO POR 3 HORAS.

O composto sintetizado a partir da troca com ácido fosfórico 2 mol L<sup>-1</sup> quando submetido ao aquecimento a 250 °C sob vácuo foi obtido com distância basal de 11,41 Å, gerando a forma anidra para o composto HNbMoO<sub>6</sub>, assim como o também observado para a troca iônica com os outros dois ácido utilizados (Figura 24).

Observou-se também para os compostos HNbMoO<sub>6</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-X a manutenção da distância de 3,33 Å para o pico indexado como (110), confirmando que a integridade da lamela formada pelos octaedros dos óxidos de nióbio e molibdênio foi mantida.

Ainda foi possível verificar no difratograma relativo ao composto HNbMoO<sub>6</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-6 da Figura 24, que semelhante ao observado para a amostra HNbMoO<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-6, aquele apresentou um aumento da intensidade do pico referente ao plano (107) e isso pode estar relacionado a um possível ataque estrutural preferencial causado pelo ácido fosfórico, devido a concentração utilizada para a troca iônica ter sido a mais alta entre as testadas (6 mol L<sup>-1</sup>). Os espectros de FTIR dos compostos HNbMoO<sub>6</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-X são observados na Figura 25.

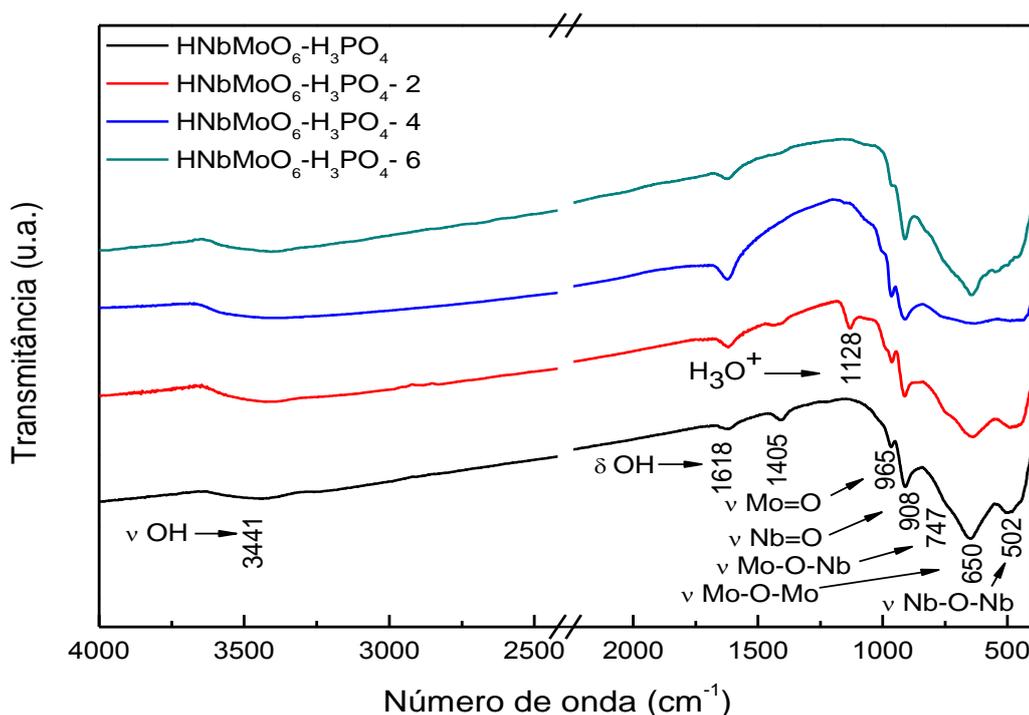


FIGURA 25 – ESPECTROS DE FTIR DOS SÓLIDOS HNbMoO<sub>6</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-X. O ESPECTRO EM PRETO É REFERENTE AO COMPOSTO TRATADO COM ÁCIDO FOSFÓRICO 2 mol L<sup>-1</sup> E DEPOIS AQUECIDO A TEMPERATURA DE 250 °C SOB VÁCUO POR 3 HORAS.

Observou-se por FTIR (Figura 25) que de forma semelhante ao verificado para os outros sólidos anteriormente discutidos, após a troca iônica com o ácido fosfórico, as bandas relativas a presença do carbonato e da espécie metálica hexacoordenada a água ([M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), que estavam presentes na análise do precursor, também não são mais

visualizadas nos espectros dos compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$  obtidos. Os espectros apresentam bandas de estiramento para a ligação OH na região entre 3280 e 3650  $\text{cm}^{-1}$  com mínimos próximos a 3441  $\text{cm}^{-1}$ . Na região entre 1618 e 1624  $\text{cm}^{-1}$  é possível visualizar as bandas das vibrações relativas à deformação angular das ligações OH presentes nas moléculas de água e entre 1120 e 1155  $\text{cm}^{-1}$  vibrações referentes à deformação angular assimétrica da espécie  $\text{H}_3\text{O}^+$  em simetria  $\text{C}_{3v}$  (Nakamoto, 1986; Stoyanov e colaboradores, 2006).

Os valores para as vibrações das ligações entre os metais e os oxigênios podem ser observadas na Tabela 7, entre 473 e 965  $\text{cm}^{-1}$ . Cada estiramento Mo=O, Nb=O, Mo-O-Nb, Mo-O-Mo, Nb-O-Nb, pode ser observado nas regiões próximas a 960, 910, 750, 640 e 470  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, tendo como referência o composto chamado de anidro (He e colaboradores, 2012).

TABELA 7 – MODOS VIBRACIONAIS PRESENTES NOS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ . ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Sólido	OH	$\delta$ OH	$\text{H}_3\text{O}^+$	Mo=O	Nb=O	Mo-O-Nb	Mo-O-Mo	Nb-O-Nb
ANIDRO	3441	1618	1121	965	908	747	650	502
$\text{H}_3\text{PO}_4\text{-2}$	3409	1618	1128	962	912	746	634	493
$\text{H}_3\text{PO}_4\text{-4}$	3406	1624	1153	964	910	750	632	473
$\text{H}_3\text{PO}_4\text{-6}$	3407	1624	-	961	910	751	642	498

OS COMPOSTOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_3\text{-X}$  SÃO APRESENTADOS NA TABELA COMO  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-X}$

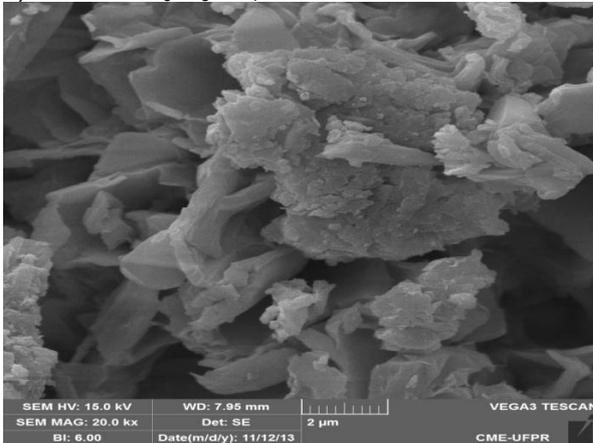
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 26) para os compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$  mostraram que ocorreu a aglomeração dos cristais após a troca iônica realizada com ácido fosfórico, independente da concentração utilizada, tendo como consequência a diminuição da integridade da estrutura tabular inicial existente no precursor, assim como o desaparecimento da morfologia de prisma retangular.

A Figura 26c ainda apresenta uma maior aglomeração para as partículas do sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-6}$  em relação aos demais (Figuras 26a e 26b), confirmando a maior sensibilidade dos cristais à concentração mais alta testada para a troca iônica, devido a maior penetração do ácido no interior da estrutura cristalina, causando maior colapso da mesma, assim como para os compostos cujas trocas foram feitas com os ácidos nítrico e sulfúrico. Da mesma forma como para os compostos  $\text{HNbMoO}_6$  sintetizados via troca iônica com os ácidos nítrico e sulfúrico, para os compostos cuja troca se deu com ácido fosfórico, a aglomeração dos cristais verificada por microscopia eletrônica de varredura teve um efeito direto na área superficial e volume de poros dos compostos obtidos, em relação ao observado para o precursor de lítio. Para o qual foram verificados valores de área superficial volume de poros iguais a 3,13  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e 6,25  $\times 10^{-3}$   $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que para os compostos sintetizados via troca iônica com ácido fosfórico,  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-2}$ ,

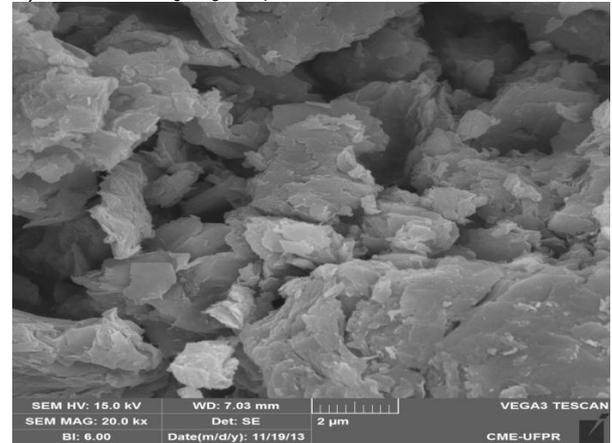
$\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-6}$ , observou-se que houve um acréscimo no valor dessas propriedades nos três casos, menor do que o verificado para os compostos sintetizados com os ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mas ainda assim maiores em relação ao precursor, conforme pode ser verificado na Tabela 8:  $5,04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $2,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $5,99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $2,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $5,59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $1,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, muito provavelmente devido a diferença de força entre os ácidos utilizados.

Mesmo sendo verificado um pequeno aumento na área superficial dos sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$  sintetizados, em relação ao precursor  $\text{LiNbMoO}_6$ , a utilização do ácido fosfórico não afetou substancialmente os valores de área superficial, volume e tamanho de poros, quando são comparados apenas os sólidos obtidos após a troca iônica (Tabela 8).

a)  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-2}$



b)  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-4}$



c)  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-6}$

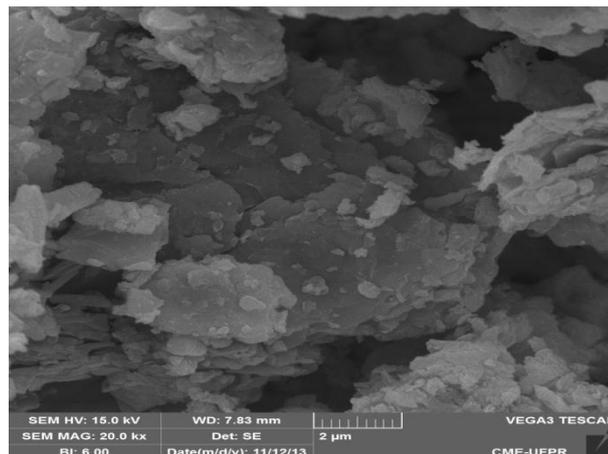


FIGURA 26 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ .

TABELA 8 – ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL PELO MÉTODO BET PARA OS SÓLIDOS ÁCIDOS.

Sólido	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume de poro ( $cm^3 g^{-1}$ )	Tamanho de poro (Å)
$HNbMoO_6-H_3PO_4-2$	5,04	$2,2 \times 10^{-2}$	15
$HNbMoO_6-H_3PO_4-4$	5,99	$2,8 \times 10^{-2}$	17
$HNbMoO_6-H_3PO_4-6$	5,59	$1,4 \times 10^{-2}$	17

As curvas de adsorção e dessorção oriundas da análise textural obtidas para os sólidos  $HNbMoO_6-H_3PO_4-X$  apresentaram um perfil de isotermas do tipo IV e histerese do tipo 3, assim como para os demais sólidos sintetizados com os ácidos nítrico e sulfúrico (Figura 27).

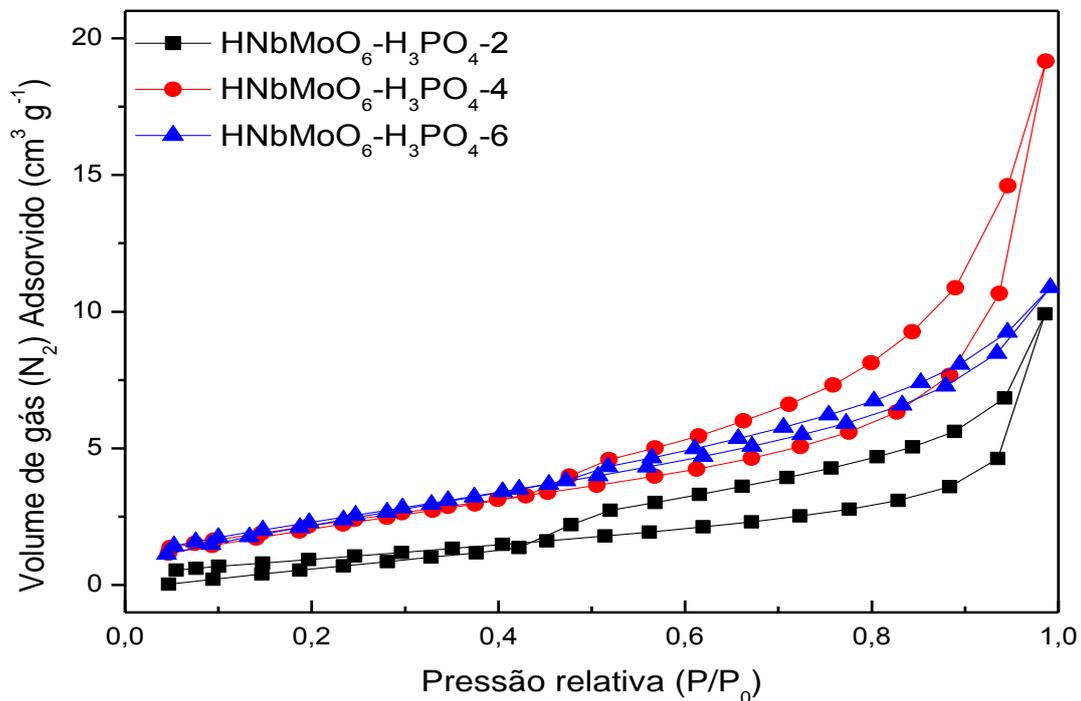


FIGURA 27 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE  $N_2$  OBTIDAS PARA OS COMPOSTOS  $HNbMoO_6-H_3PO_4-X$  PELO MÉTODO BET.

Assim como o observado para os sólidos testados com os outros ácidos, com o ácido fosfórico, o aumento nas concentrações da solução ácida utilizada também não afetou os valores de área superficial, volume e tamanho de poros, somente foi observada a variação na relação existente entre nióbio e molibdênio (Nb/Mo), que aumentou com a utilização do ácido de concentração  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , confirmando o que aconteceu com os demais sólidos sintetizados, em relação a perda de molibdênio ( $6^+$ ) presente na estrutura.

A Tabela 9 mostra essa variação tanto pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva, quanto por espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

TABELA 9 – RELAÇÕES ENTRE Nb/Mo PRESENTES NOS SÓLIDOS OBTIDAS PELAS ANÁLISES DE EDS E XPS.

Sólido	Nb/Mo (EDS)	Nb/Mo (XPS)
$\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-2}$	1,26	1,16
$\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-4}$	1,21	*
$\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-6}$	1,62	1,53

\* Medida não realizada

As medidas de titulação potenciométrica realizadas para os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-2}$ ,  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-6}$  mostraram que os três compostos apresentaram potencial inicial de eletrodo ( $E_i$ ) acima de 100 mV, valores próximos a 200 mV (Figura 28), o que caracteriza a presença de sítios ácidos muito fortes (Khder e colaboradores, 2008), assim como o observado para os outros sólidos superácidos sintetizados.

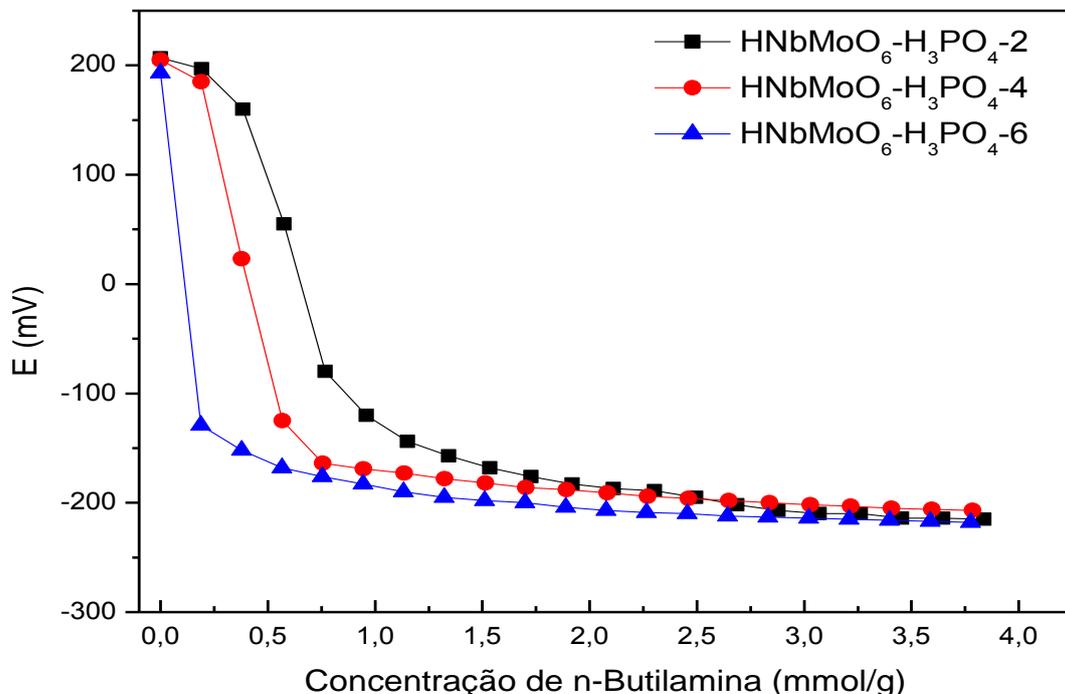


FIGURA 28 – CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA OBTIDAS PARA OS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$  COM n-BUTILAMINA.

No entanto, para os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$ , a quantidade estimada de sítios ácidos presentes nos sólidos mostrou uma maior variação entre os compostos sintetizados com ácido fosfórico, do que as observadas para os compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ . Os valores variaram entre 0,5 e 2 mmol de n-butilamina, por grama de sólido analisado, mas o comportamento mostrado pela distribuição da fração horizontal da curva denota uma similaridade no tipo dos sítios ácidos presentes nos sólidos, provavelmente ocasionada pela baixa área superficial apresentada pelos sólidos analisados,

desta forma, essa diferença pode não significar uma acidez substancialmente maior de um sólido em relação aos outros (Rao e colaboradores, 2006).

*5.1.2 Testes da atividade catalítica para os sólidos  $\text{HNbMoO}_6$  sintetizados com os ácidos  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em diferentes concentrações, frente a esterificação metílica do ácido láurico comercial.*

Os resultados obtidos para a esterificação metílica do ácido láurico pelo método da AOCS Ca-4a-50 podem ser acompanhados na tabela 10. O experimento 1 é referente ao controle ou conversão térmica, reação realizada sem a adição do sólido. A reação controle apresentou uma acidez remanescente de 55,05 % e por consequência uma conversão do ácido láurico a laurato de metila de 44,97 %. A partir desse valor foi possível verificar a influência da adição do catalisador nas demais reações em termos de ganho percentual (p.p.).

TABELA 10 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL UTILIZANDO OS SÓLIDOS  $\text{HNbMoO}_6$ -ÁCIDO-X.

Exp.	Sólido	Quantidade de sólido (%)	Acidez remanescente (%)	Conversão em éster (%)
1	Controle	-	55,03	44,97 ± 1,28
2	$\text{LiNbMoO}_6$	2	25,83	74,17 ± 0,95
3	$\text{MoO}_3$	2	15,99	84,01 ± 0,53
4	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	2	39,05	60,95 ± 0,34
5	$\text{HNbMoO}_6$ -Anidro	2	43,93	56,07 ± 0,35
6	$\text{HNbMoO}_6$ -Anidro	6	40,58	59,42 ± 0,45
7	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{HNO}_3$ -2	2	33,33	66,70 ± 0,19
8	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{HNO}_3$ -2	6	32,10	67,90 ± 0,90
9	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{HNO}_3$ -4	2	35,98	64,02 ± 0,96
10	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{HNO}_3$ -6	2	36,89	63,11 ± 0,45
11	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -2	2	36,74	63,26 ± 0,49
12	Reuso-1	2	41,56	58,44 ± 1,26
13	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -2	6	18,21	81,79 ± 0,18
14	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -4	2	37,30	62,70 ± 1,22
15	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -6	2	46,89	53,11 ± 0,99
16	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -2	2	35,40	64,60 ± 1,85
17	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -2	6	34,41	65,59 ± 0,29
18	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -4	2	49,76	50,24 ± 2,54
19	$\text{HNbMoO}_6$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$ -6	2	51,08	48,92 ± 0,53

Os experimentos 2, 3 e 4 mostraram os valores de conversão obtidos com a utilização do precursor  $\text{LiNbMoO}_6$ , óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), esses três compostos apresentaram conversões bem acima daquela obtida com o controle, sendo respectivamente de 74,17; 84,01 e 60,95 %. Apesar da alta conversão verificada para o precursor e para o óxido de molibdênio, após as reações foi constatado que ao invés do produto incolor constituído pelo álcool, ácido que não reagiu e éster, a fase líquida

apresentou uma cor azul, muito provavelmente advinda de molibdênio lixiviado para esta fase na forma de isopolimetato (Issopoulus, 1990).

Assim os valores de conversão de 74,17 e 84,01 % são em sua maior parte ocasionados possivelmente por espécies aniônicas de molibdênio como, por exemplo, o heptamolibdato  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ , também chamado paramolibdato, que pode ser formado na faixa de pH de 3 a 6 (Greenwood e Earnshaw, 1997), pois, a presença do molibdênio em alto estado de oxidação (6+) confere ao sistema elevada acidez de Lewis (Bail, 2012), além da espécie de polioxometalato gerada “*in situ*” também apresentar sítios de Brønsted devido aos prótons presentes na sua estrutura.

O óxido de nióbio apresentou uma conversão de 60,95 %, muito próxima ao observado para os compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-ÁCIDO-X}$ , como será discutido a seguir.

Os experimentos 5 e 6 apresentados na Tabela 10 mostram os resultados de atividade catalítica para o sólido anidro obtido a partir do aquecimento sob vácuo do composto  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-2}$ , nos quais foi variada apenas a porcentagem de sólido adicionada em relação a quantidade de ácido láurico utilizada, 2 e 6 %. Os valores de conversão observados foram 56,07 e 59,42 % para as porcentagens 2 e 6 %, experimentos 5 e 6 respectivamente. A partir desses valores foi verificado que ao aumentar a quantidade de sólido obteve-se apenas um ganho de 3,35 p.p. entre as porcentagens utilizadas e os mesmos ainda ficaram abaixo do observado para a maioria dos sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-ÁCIDO-X}$  hidratados testados (como será discutido adiante). No entanto quando comparados a reação controle, os ganhos foram de 11,10 e 14,45 p.p., o que mostrou a contribuição catalítica do sólido.

Para os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$  ( $X= 2, 4$  e  $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) a Tabela 10 mostra os experimentos de 7 a 10. Em 7 e 8, os quais foi variada a porcentagem do sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-2}$  adicionada em relação ao ácido láurico, verificou-se que o aumento da quantidade de sólido não influenciou significativamente nos valores de conversão, variando de 66,70 para 67,90 %, um acréscimo de apenas 1,2 p.p. em relação a esses experimentos, estando próximo da variação entre duplicatas do mesmo experimento. No caso dos demais sólidos testados,  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-6}$ , os valores de conversão obtidos foram 64,02 e 63,11 %, sendo inferiores ao obtidos para o composto  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-2}$ .

A diminuição da atividade catalítica à medida que os sólidos testados foram aqueles sintetizados a partir da troca iônica com ácido nítrico mais concentrado, pode estar relacionada à perda de molibdênio (6+) da estrutura, como foi verificado a partir das análises de EDS e XPS (Tabela 3), o que diminui a acidez de Lewis dos sólidos. Mesmo tendo sido verificadas semelhanças na força ácida e quantidade de sítios ácidos entre cada sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$  pela técnica de titulação potenciométrica, esta técnica mostrou a partir das curvas de titulação sítios ácidos similares, muito provavelmente de Brønsted. Pela

comparação entre o comportamento catalítico e resultados de XPS e EDS, podemos analisar a queda de atividade perante a influência dos sítios de Lewis propriamente ditos, devido a diminuição da molibdênio (6+) presente na composição dos sólidos.

No entanto, mesmo os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$  tendo apresentado valores não muito altos de conversão do ácido láurico a laurato de metila, se comparados aos obtidos por autores como Cordeiro e colaboradores (2008), os testes mostraram que todos os compostos apresentaram ganhos com valores entre 18 e 23 p.p. em comparação ao controle, o que evidencia a contribuição dos mesmos em aumentar a cinética de reação.

De 11 a 15 na tabela 10 são reportados os resultados obtidos de conversão metílica do ácido láurico utilizando os compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ . Os experimentos 11 e 13 são os quais foi variada a porcentagem de sólido a ser testado como catalisador, nesse caso o composto  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$ . Os valores obtidos foram 63,26 e 81,79 % (Tabela 10) sendo que essa foi a única variação de 2 para 6 % de adição de sólido que resultou em maior eficiência na obtenção do éster metílico ao aumentar a quantidade de catalisador.

Uma hipótese para tal comportamento pode estar relacionada com o potencial inicial de eletrodo ( $E_i$ ) verificado na Figura 23 e a área superficial obtida para o sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$  (Tabela 5), cujos valores foram os maiores em relação a todos os demais sólidos testados, 421 mV e  $9,34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Apesar da área superficial não ser substancialmente diferente das demais verificadas para os outros sólidos sintetizados com ácido sulfúrico, o valor inicial do potencial de eletrodo ( $E_i$ ), mostra que os sítios presentes nesse sólido são mais fortes do que o verificado para os demais, pois, os prótons devem se deslocar mais facilmente pela estrutura, assim a força dos sítios ácidos presentes podem ter levado ao aumento na atividade catalítica com o aumento da quantidade de sólido no meio de reação.

Para o sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$  ainda foram realizados experimentos de reuso para a porcentagem de 2 %, como pode ser verificado com o experimento 12. O valor obtido para o reuso foi de 58,44 %, o qual apresentou uma redução de 4,82 p.p. em relação ao valor obtido para a primeira reação (63,26 %), mas ainda assim acima da conversão mostrada na reação controle. Essa redução no valor de conversão para o teste de reuso pode estar tanto relacionada a fatores como, variação na quantidade presente de sítios ácidos e força dos mesmos, quanto à adequação das quantidades dos reagentes adicionados ao meio, devido a recuperação do sólido da primeira reação, que foi em torno de 85 a 90 %, devido as operações unitárias necessárias para tal procedimento.

Para os experimentos 14 e 15, realizados com os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-6}$ , foram obtidos os valores de conversão de 62,70 e 53,11 %, respectivamente. Assim como o comportamento verificado para os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ , também foi observada uma redução na atividade catalítica para os compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$  a medida que o sólido foi obtido mediante sínteses com

concentrações mais elevadas do ácido utilizado. Portanto, como o discutido para os sólidos sintetizados com ácido nítrico, também foi verificada uma redução de molibdênio na composição dos sólidos, como disposto na Tabela 6 (análises por EDS e XPS), e isso refletiu na diminuição de sítios ácidos de Lewis capazes de influenciar na atividade catalítica desses sólidos.

No entanto, os experimentos de 11 a 15, conduzidos com os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$  apresentaram ganhos de conversão entre 8 e 37 p.p. em relação ao controle, o que caracteriza a contribuição catalítica desses sólidos.

Os resultados de conversão metálica para a bateria de testes realizada com os sólidos sintetizados pela troca iônica com ácido fosfórico podem ser verificados na Tabela 10, experimentos de 16 a 19.

A partir dos valores de conversão obtidos para os experimentos 16, 17, 18 e 19, 64,60; 65,59; 50,24 e 48,92 %, respectivamente, foi verificado que os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$  apresentaram o mesmo comportamento catalítico verificado para os compostos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ . O acréscimo de conversão obtido aumentando a porcentagem de sólido de 2 para 6 % (experimentos 16 e 17), sendo que o composto utilizado para esse teste foi o  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-2}$ , foi de apenas 0,99 p.p., valor que fica dentro do desvio da medida se considerarmos o experimento 16, ou seja, aumentar a quantidade de sólido nas condições realizadas não aumentou a eficiência do sólido.

Para os experimentos 18 e 19, realizados com os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-4}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-6}$ , observou-se um decréscimo na conversão de ácido láurico a laurato de metila em relação ao sólido cuja troca iônica foi feita com ácido fosfórico 2 mol L<sup>-1</sup> ( $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-2}$ ), valores de 50,24 e 48,92 %. Da mesma forma como para os demais compostos ( $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$ ) a perda de molibdênio (6+) verificada pelas técnicas de EDS e XPS (Tabela 9) pode estar relacionada a diminuição da atividade catalítica quando a concentração do ácido utilizado nas sínteses dos sólidos foi aumentada.

Mesmo apresentando os valores mais baixos, ainda assim os compostos mostraram contribuir cataliticamente, pois, todos apresentaram conversões acima da obtida a partir da reação de controle, fornecendo ganhos entre 3,95 e 20,6 p.p.

Após cada reação a recuperação da massa dos sólidos foi em torno de 85 a 90% em relação à inserida no reator inicialmente, sendo essas perdas basicamente físicas. Os compostos recuperados foram caracterizados por difração de raios X e infravermelho com transformada de Fourier, no entanto, nenhum dos sólidos apresentou alterações no perfil de difração ou modos de vibração já visualizados nas figuras 14, 15, 19, 20, 24 e 25, demonstrando que os mesmos são recuperados intactos após as reações realizadas e são passíveis de reutilização.

### 5.1.3 Conclusões parciais

Os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ ,  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$  (onde  $X= 2, 4$  ou  $6$  e  $M= \text{mol L}^{-1}$ ) foram obtidos em suas formas hidratadas e algumas amostras quando aquecidas sob vácuo a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  deram origem as formas anidras.

Todos os compostos sintetizados apresentaram em suas caracterizações as mesmas semelhanças estruturais, como foi observado pelas técnicas de DRX, FTIR, análise textural (BET e porosimetria) MEV, EDS e XPS. As medidas de acidez foram semelhantes em todos os casos, pois, apresentaram valores muito próximos de força, quantidade e tipos de sítios ácidos.

Os resultados para os testes de atividade catalítica foram também muito semelhantes entre si para todos os casos, certamente devido às semelhanças estruturais e químicas verificadas a partir das caracterizações. Os valores de conversão de forma geral se mantiveram na faixa entre  $60$  e  $65\%$ , com leves discrepâncias para valores muito acima ( $81\%$ ) ou muito abaixo ( $48\%$ ). Os sólidos sintetizados com os ácidos em concentrações mais elevadas apresentaram os menores valores de produção em ésteres muito provavelmente devido a perda de molibdênio ( $6+$ ) da estrutura. A variação da porcentagem de sólido utilizada de  $2$  para  $6\%$  não se mostrou eficiente.

Quando comparados a outros sólidos utilizados em catálise de meio heterogêneo, os valores apresentados pelos sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-ÁCIDO-X}$  foram menos eficientes se considerarmos os valores de conversão, mesmo sendo caracterizados como superácidos, muito provavelmente devido a baixa área superficial apresentada por esses compostos, que dificultou o acesso aos sítios ativos pelos substratos, diminuindo a disponibilidade estatística desses sítios, ou mesmo o fornecimento dos prótons necessários para que o mecanismo de esterificação em meio ácido ocorra.

Assim a utilização de diferentes ácidos não teve o efeito esperado para gerar diferenças estruturais, de forma que fossem obtidas atividades catalíticas diferenciadas para cada composto sintetizado.

No entanto, todos os sólidos sintetizados apresentaram valores de conversão acima do verificado para a reação controle. Em média um aumento em pontos percentuais próximo a  $20$  p.p. considerando apenas os valores de conversão entre  $60$  e  $65\%$ . Desta forma, possuindo influencia significativamente positiva no aumento cinético da reação, atuando como catalisadores.

Uma característica importante foi a recuperação dos materiais sem alterações estruturais, o que indica a possibilidade de reutilização em maior número de ciclos de reação.

## 5.2 CAPÍTULO 2: GLICEROLATOS LAMELARES DE METAIS ALCALINO-TERROSOS E DE ZINCO

### 5.2.1 Caracterização dos compostos

Os glicerolatos dos metais cálcio, estrôncio, bário e zinco foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X pelo método do pó (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica (TGA/DTA). Os compostos de cálcio (apenas os estáveis termicamente como será discutido durante a caracterização dos compostos de cálcio) e zinco também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural (método BET e porosimetria pelo método BJH). Os compostos de cálcio, além das técnicas citadas acima, também foram caracterizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

#### 5.2.1.1 Caracterização do monoglicerolato de zinco (ZnMGly)

A obtenção do monoglicerolato de zinco a partir das duas rotas distintas utilizadas, conforme descrito no item 4.2.5, não afetou o perfil de difração de raios X, espectro vibracional e morfologia dos cristais para os compostos obtidos, ou seja, a estrutura e qualidade dos cristais é a mesma independente da rota utilizada. Assim, para o monoglicerolato de zinco não serão mostrados as caracterizações realizadas para ambas as rotas. As equações 7 e 8 exemplificam as reações simplificadas esperadas para a formação do monoglicerolato de zinco (as águas de hidratação dos reagentes foram omitidas).



A análise de difração de raios X para o glicerolato de zinco (Figura 29) mostrou que o composto apresenta estrutura lamelar conforme já relatado na literatura (Hambley e Snow, 1983; Moleski e colaboradores, 2006). A distância basal calculada para o composto foi de 8,13 Å e está coerente com o observado para outros compostos dessa classe de alcóxidos, assim como o verificado para os glicerolatos de ferro e manganês, por exemplo.

A estrutura lamelar ocorre pelo empilhamento das lamelas ao longo do eixo *a*, plano (100), sendo que os centros metálicos de zinco possuem a geometria aproximada de uma bipirâmide trigonal, como descrito por Hambley e Snow, (1983), conforme exemplificado na Figura 8 (Slade e colaboradores, 1971; Taylor e colaboradores, 1992). As indexações dos planos *hkl* foram feitas com base nos dados de Radoslovich e colaboradores (1970).

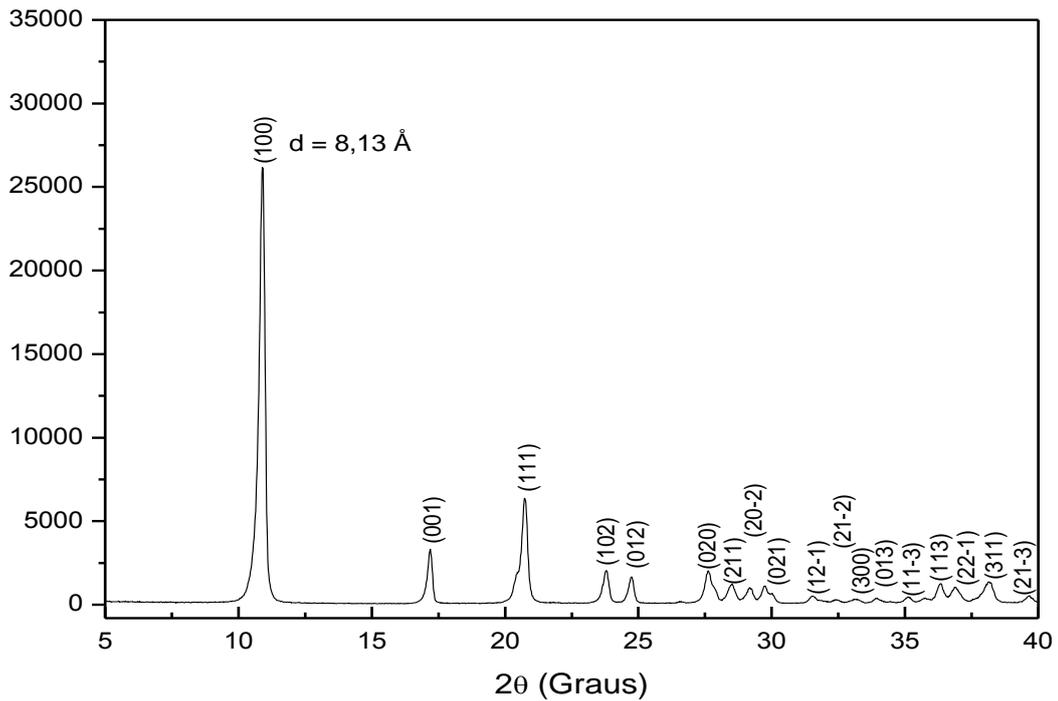


FIGURA 29 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ, OBTIDO PARA O MONOGLICEROLATO DE ZINCO (ZnMGly).

A Figura 30 mostra o espectro de FTIR do composto ZnMGly.

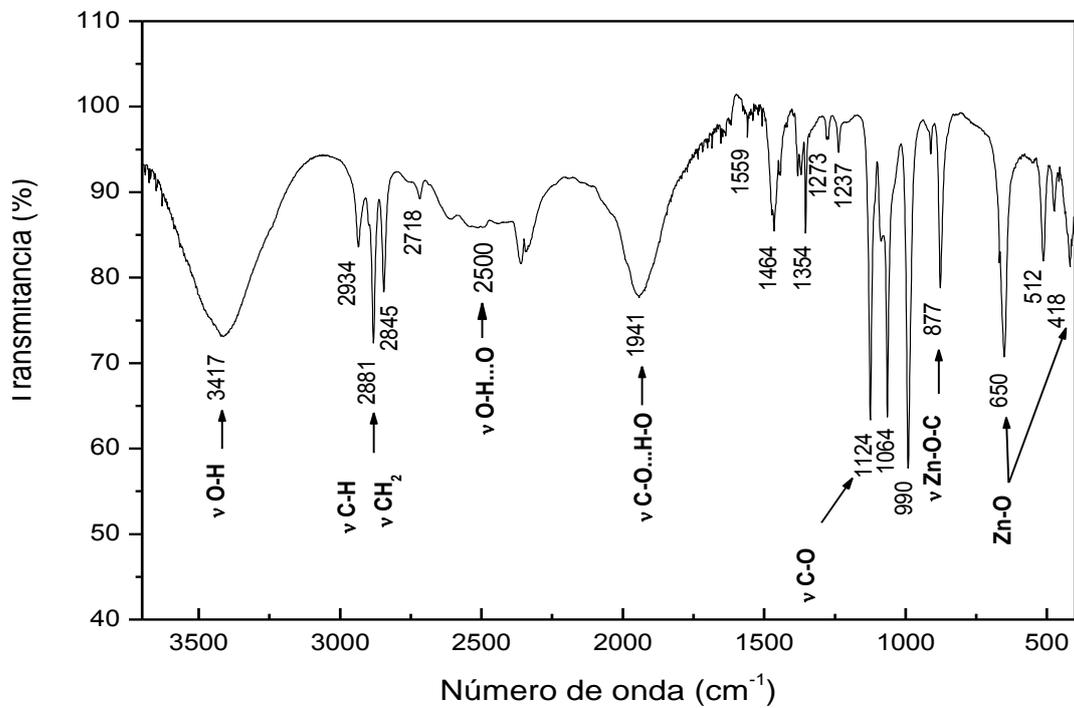


FIGURA 30 – ESPECTRO DE FTIR DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO (ZnMGly).

A análise dos modos vibracionais do composto realizada a partir do espectro de FTIR (Figura 30) mostrou que o monoglicerolato de zinco apresentou uma banda larga com mínimo em  $3417\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H e em  $2934$ ,  $2881$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$  bandas estreitas cujas energias referem-se às vibrações dos grupos C-H e  $\text{CH}_2$ . Para a ligação C-O são observadas duas bandas, uma em  $1941$  e outra em  $1124\text{ cm}^{-1}$  (Moleski e colaboradores, 2006), onde a primeira vibração é referente ao estiramento da ligação C-O, na qual o oxigênio ligado ao carbono faz ligação de hidrogênio ( $\text{C-O}\cdots\text{H-O}$ ) e entre  $2500$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  é possível observar vibrações referentes a ligações de hidrogênio  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  (Rémiás e colaboradores, 2009; Das e Khushalani, 2010). Em  $877\text{ cm}^{-1}$  uma segunda banda bem estreita atribuída ao conjunto de ligações Zn-O-C.

Em  $650$  e  $418\text{ cm}^{-1}$  são observadas as bandas referentes aos estiramentos da ligação metal oxigênio, Zn-O, o que atesta a coordenação do metal ao ânion glicerolato.

A Figura 31 mostra as curvas de TGA/DTA do composto ZnMGly.

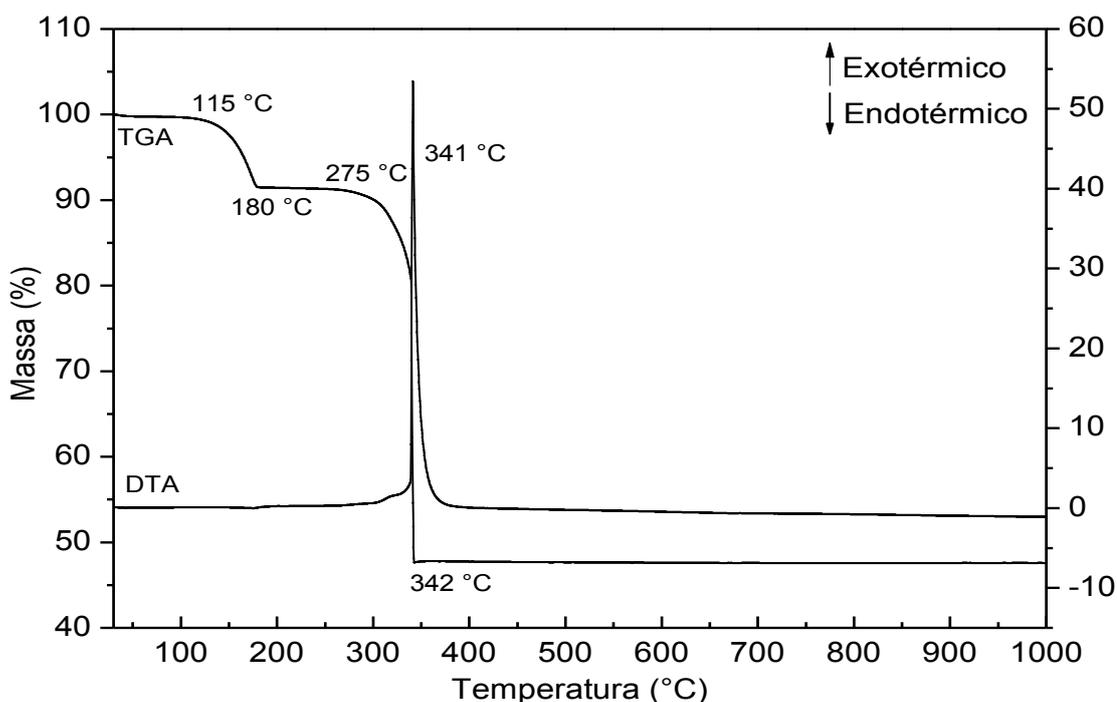


FIGURA 31 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO (ZnMGly).

As curvas simultâneas de análise térmica (TGA/DTA) (Figura 31) apresentaram na região entre  $115$  e  $180\text{ °C}$  processos de perda de massa atribuídos à água fisissorvida. Após a perda de água há a formação do composto anidro, que se mostra estável até  $275\text{ °C}$ , temperatura a partir da qual se inicia a decomposição do composto mediante o processo de queima do ligante, que segue até a temperatura de  $342\text{ °C}$ , associado a um pico exotérmico

centrado em 341 °C. A partir da temperatura de 342 °C ocorre a formação de óxido de zinco (Ionashiro, 2004).

Devido a presença de água na estrutura do monoglicerolato de zinco sintetizado neste trabalho, foi verificado que a estabilidade térmica, apesar de ser próxima a 270 °C e alta em relação a outros glicerolatos de metais, está um pouco abaixo do verificado por Jiang e colaboradores (2013) para o composto anidro que segundo esses autores, inicia a sua decomposição em temperaturas próximas a 330 °C.

No entanto, a formação de carbonato durante o processo de decomposição do composto, como ocorre com outros glicerolatos (Fuji e Kondo, 1968), não foi observada. A composição estimada para o composto de zinco a partir dos dados da análise térmica foi consistente com a do monoglicerolato de zinco hidratado:  $Zn[C_3H_6O_3] (H_2O)_{0,48}$ . (Resíduo experimental de 47,5 % e resíduo teórico 49,9 %).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 32) são consistentes com a estrutura lamelar, com a observação de placas tabulares típicas. As bordas das placas se apresentam com ângulos próximos a 90° com os cantos arredondados, que são originadas no processo de crescimento. As dimensões das placas ficaram em torno de 3 a 4 µm e a espessura entre 160 e 290 nm.

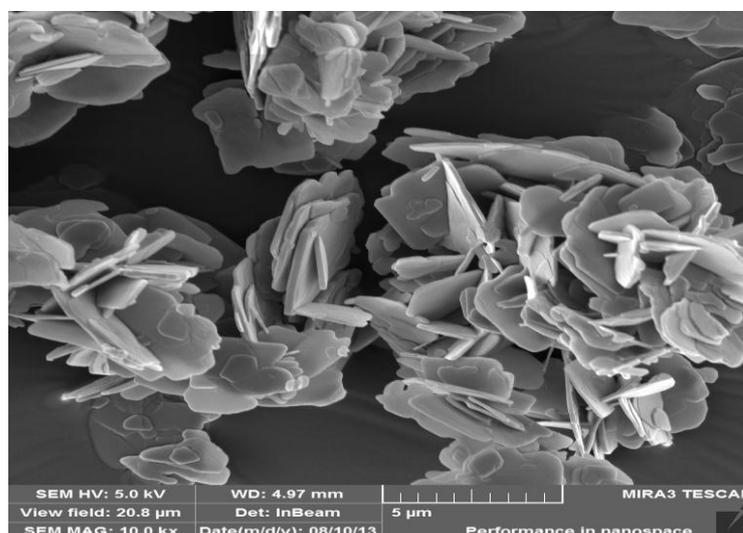


FIGURA 32 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O MONOGLICEROLATO DE ZINCO (ZnMGly).

A análise textural mostrou que o monoglicerolato de zinco apresentou baixos valores de área superficial ( $2,57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), volume ( $4,87 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e tamanho de poros 17Å, provavelmente em decorrência da alta organização e dimensões obtidas para os cristais (Figura 30).

A isoterma de adsorção/dessorção obtida a partir da análise textural (Figura 33) mostrou uma curva com um perfil linear e quase sem histerese. Esse perfil, em sua maior

parte, condiz com uma isoterma do tipo II, no entanto, não foi verificado o ponto de inflexão inicial da curva. Isso pode significar que os sítios ativos seriam semelhantes e de mesma energia, pois a interação se dá de forma linear seguida de saturação ao final da curva, além de que o fenômeno para essa fração da curva pode ser assumido como o que ocorre em uma isoterma do tipo I, na qual as moléculas do gás adsorvem em poros menores do que 20 Å, onde após o preenchimento desses microporos, não há outras regiões significativas de adsorção. Esse fato é bastante plausível devido à dimensão de tamanho de poros obtida por porosimetria (método BJH) ter sido próxima este valor (17Å).

Assim podemos concluir que ocorre uma adsorção rápida em valores de pressão relativa baixa e no final da curva, o aumento na quantidade de gás adsorvido pode significar o início da formação de uma segunda camada de adsorvato (Teixeira, 2001).

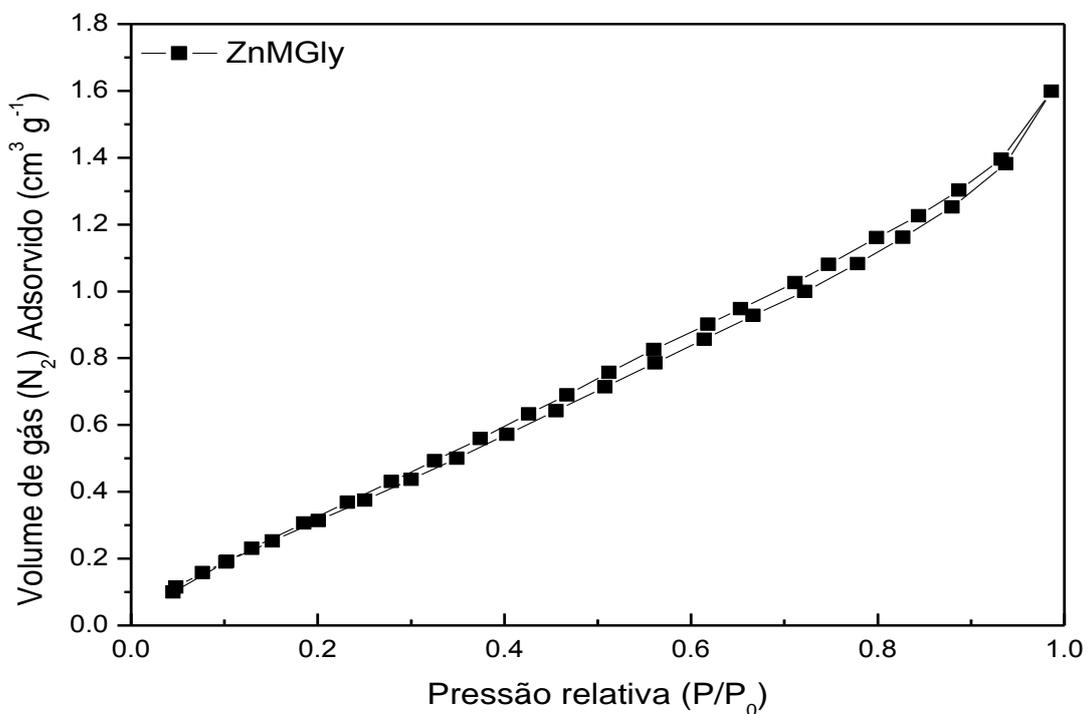


FIGURA 33 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> OBTIDA A PARTIR DA ANÁLISE TEXTURAL PELO MÉTODO BET PARA O MONOGLICEROLATO DE ZINCO.

A curva ainda mostra que o perfil linear sugere um sólido não poroso, no qual a adsorção se dá pela formação de uma camada monomolecular do gás (Kumar e colaboradores, 1995), no entanto, a leve histerese verificada mostra que o sólido não é completamente desprovido de poros. Resultado compatível com os microporos observados e comportamento inicial da curva, conforme discutido acima.

A análise qualitativa dos sítios básicos presentes no monoglicerolato de zinco realizada com fenolftaleína não mostrou alteração de cor quando da interação entre a solução do indicador com o sólido, o que significa que o pH resultante foi abaixo de 8,2,

indicando que o sólido não possui uma elevada basicidade segundo essa metodologia de medida.

#### 5.2.1.2 Caracterização dos glicerolatos de cálcio

Como será discutido a seguir, os glicerolatos de cálcio foram obtidos nas formas de monoglicerolato (CaMGly) e diglicerolato (CaDGly), este devido as rotas de síntese utilizadas se apresentou em duas fases distintas, uma com orientação preferencial dos cristais ao longo da direção (111) denominado como CaDGly-1 e outra com orientação preferencial ao longo dos planos (200), chamado de CaDGly-2.

##### 5.2.1.2.1 Caracterização do monoglicerolato de cálcio (CaMGly)

O monoglicerolato de cálcio sintetizado pelas duas diferentes rotas, conforme descrito no item 4.2.1, apresentou perfil de difração de raios X, espectro vibracional, perfil de decomposição e análise textural indistintas, independente da rota utilizada. Devido a equivalência dos resultados obtidos por essas técnicas, não serão apresentados as caracterizações para ambas as sínteses. No entanto, uma pequena diferença foi observada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura nos sólidos obtidos, relativa à aglomeração dos cristais. Então somente para essa análise, serão apresentadas as imagens obtidas para o sólido obtido tanto pela rota via refluxo em glicerol hidratado, quanto para o obtido em reator Pari<sup>®</sup>.

A reação simplificada esperada para a formação do monoglicerolato de cálcio, tanto por refluxo em glicerol hidratado, quanto em reator, pode ser observada na equação 9.



O padrão de difração de raios X observado na Figura 34 mostrou que o composto foi obtido na forma de monoglicerolato de cálcio, sendo os picos de difração indexados de acordo com a literatura (Taylor e colaboradores, 1992). O espaçamento basal calculado foi de 8,57 Å, um valor muito próximo ao de 8,74 Å relatado por Fuji e Kondo (1968).

A intensidade do pico (001) denota uma maior organização dos cristais na direção ao longo do eixo cristalográfico “c”, o que mostra a predominância da organização lamelar. O perfil de difração não acusou a presença de óxido, hidróxido ou carbonato de cálcio, que são muito comuns de serem encontrados como contaminantes para o monoglicerolato de cálcio, devido a sua decomposição por exposição prolongada ao ar em ambientes ricos em CO<sub>2</sub> e umidade (Taylor e colaboradores, 1992).

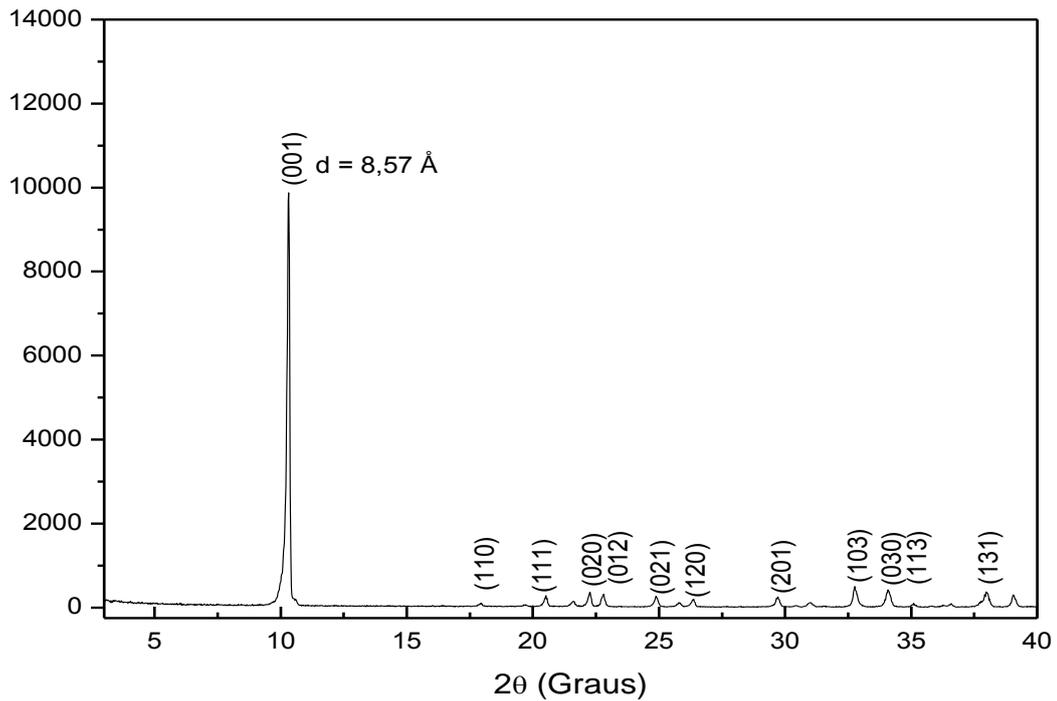


FIGURA 34 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ OBTIDO PARA O MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO.

A Figura 35 mostra o espectro de FTIR do monoglicerolato de cálcio.

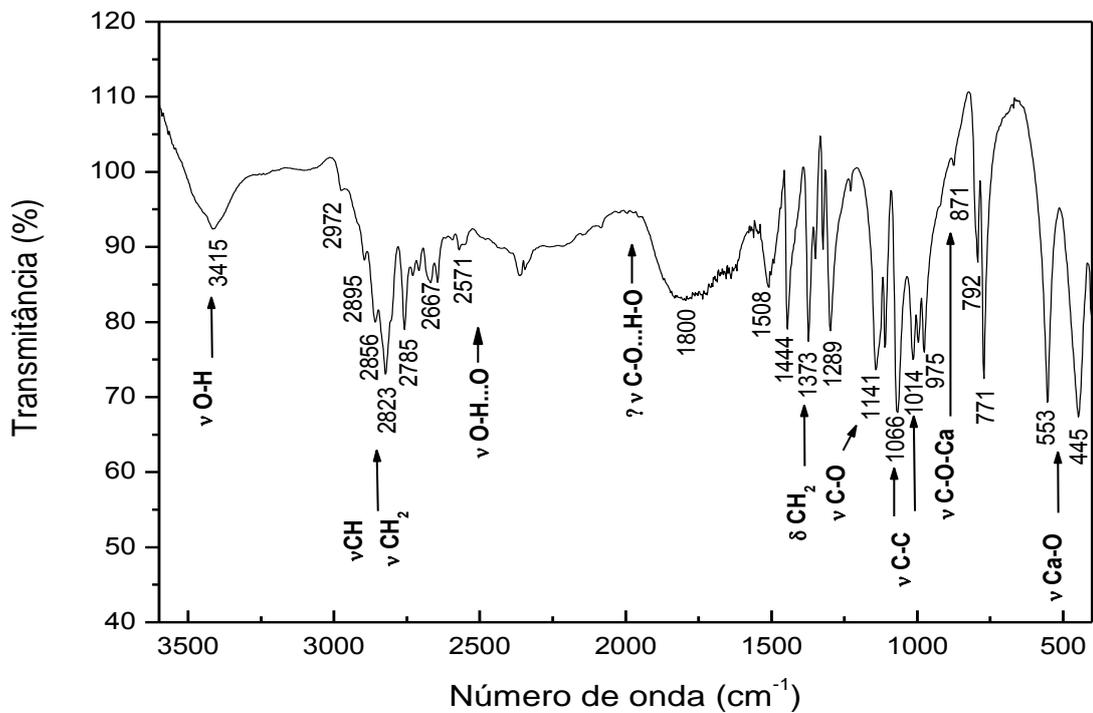


FIGURA 35 – ESPECTRO DE FTIR DO MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO.

A análise do espectro de infravermelho mostrou que o composto apresenta modos vibracionais com bandas em  $3415\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H proveniente de água fisissorvida e/ou de grupos hidroxilas presentes na estrutura do composto. Na região entre  $2823$  e  $2972\text{ cm}^{-1}$  são observadas vibrações características para os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH e  $\text{CH}_2$ , sendo que para este último ainda é possível observar uma banda em  $1373\text{ cm}^{-1}$  referente aos modos de vibração do tipo rocking/wagging.

Outras vibrações importantes da cadeia carbônica podem ser observadas através das bandas situadas em  $1141\text{ cm}^{-1}$  (C-O),  $1066$  e  $1014\text{ cm}^{-1}$  (C-C) e as referentes a coordenação do metal ao ligante orgânico podem ser visualizadas em  $871\text{ cm}^{-1}$  (C-O-Ca),  $553$  e  $445\text{ cm}^{-1}$  (Ca-O). A presença destas últimas bandas é uma evidência da coordenação do ligante ao metal.

Entre  $2500$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  é possível observar vibrações referentes a ligações de hidrogênio O-H...O (Rémiás e colaboradores, 2009), no entanto, não foi observada a banda próxima a  $1940\text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento C-O, cujo oxigênio faz ligação de hidrogênio (O-H...O), muito provavelmente pela sobreposição das bandas existentes nessa região, como pode ser visto a partir da banda larga com mínimo em  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

O perfil de decomposição térmica obtido para o monoglicerolato de cálcio (Figura 36) mostra a presença de dois eventos térmicos relativos a perda de massa, seguidos da formação de patamares bem definidos.

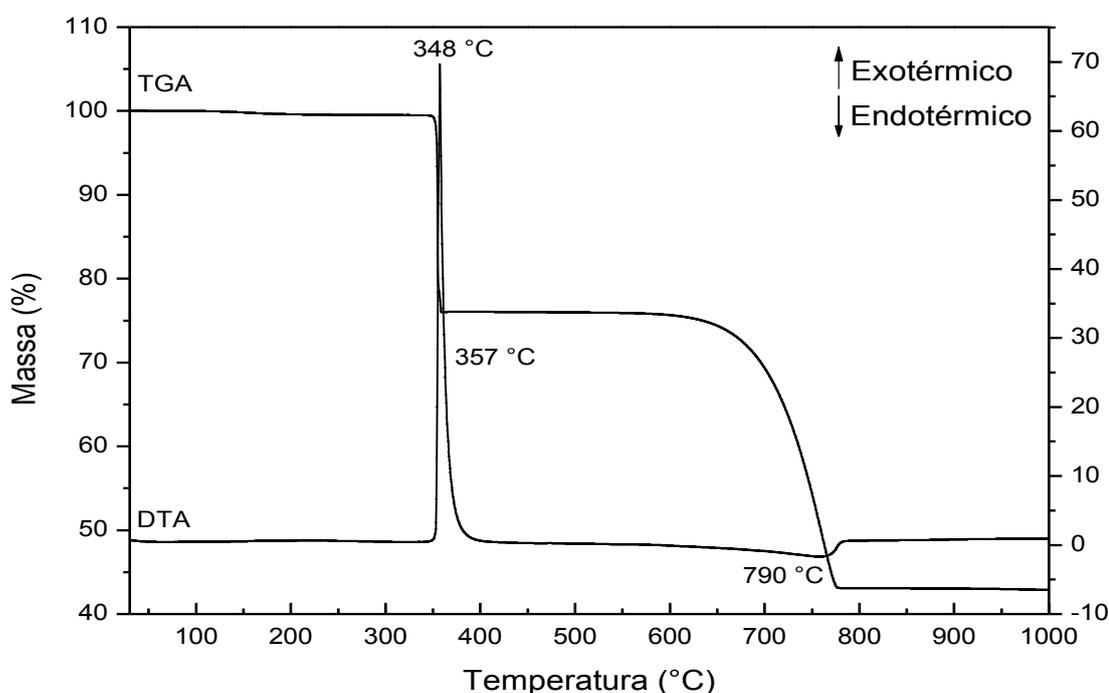


FIGURA 36 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO.

O primeiro evento térmico ocorreu próximo a 350 °C e corresponde à oxidação da matéria orgânica presente no resíduo de evaporação, associado a um pico exotérmico centrado em 357 °C, com a formação de carbonato de cálcio.

O segundo evento teve início a partir de 600 °C e seguiu até 778 °C, sendo um processo referente a decomposição endotérmica do carbonato ao óxido de cálcio, no qual se pôde perceber uma leve variação da curva DTA em aproximadamente 790 °C (Silva e colaboradores, 2005). A composição estimada por cálculos com base na análise térmica foi consistente com a obtenção do monoglicerolato de cálcio anidro:  $\text{Ca}[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]$ . (Resíduo experimental de 42,8 % e resíduo teórico de 43,1 %).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que os monoglicerolatos de cálcio sintetizados a partir das duas rotas distintas (conforme descrito no item 4.2.1), apesar de terem apresentado padrões de difração de raios X, espectros de infravermelho e perfis decomposição térmica idênticos, também possuem morfologia em forma tabular muito similar, característica para compostos lamelares. No entanto, foi observado que o sólido sintetizado pela rota em reator Parr<sup>®</sup>, apresenta cristais com dimensões maiores (entre 25 e 30  $\mu\text{m}$ ) e espessura entre 2 e 3  $\mu\text{m}$ , além de uma maior aglomeração dos mesmos e bordas mais bem definidas do que o sólido sintetizado via refluxo em glicerol hidratado, o qual apresentou dimensões entre 3 e 10  $\mu\text{m}$  e espessuras próximas a 500 nm (Figuras 37 e 38).

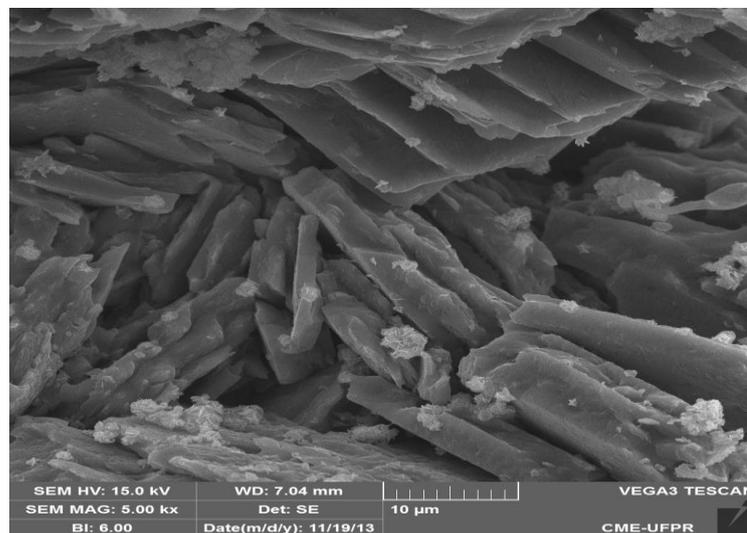


FIGURA 37 – IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO OBTIDO PELA SÍNTESE EM REATOR Parr<sup>®</sup>.

O monoglicerolato de cálcio apresentou valores de área superficial e volume de poros iguais a  $3,44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $6,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que o tamanho de poros foi obtido com 15 Å. (Os valores foram muito semelhantes para os sólidos sintetizados

por ambas as rotas descritas no item 4.2.1, mesmo com os cristais apresentando dimensões diferentes).

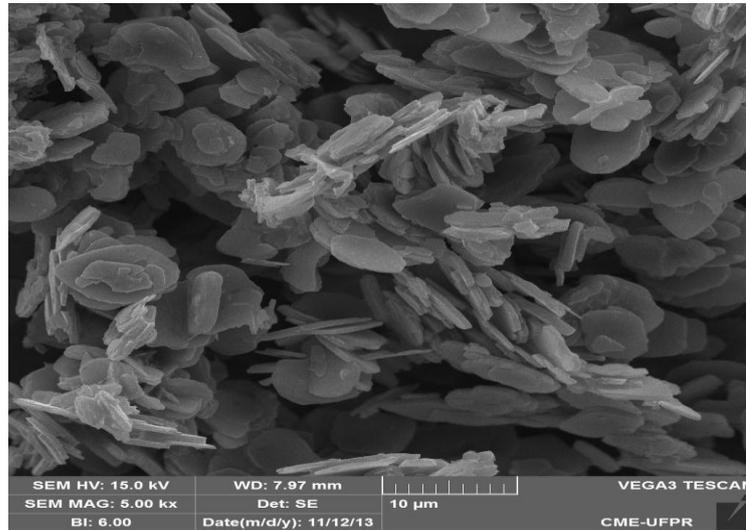


FIGURA 38 – IMAGEM OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO OBTIDO PELA SÍNTESE SOB REFLUXO EM GLICEROL HIDRATADO.

A Figura 39 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção obtida a partir do método BET para o monoglicerolato de cálcio.

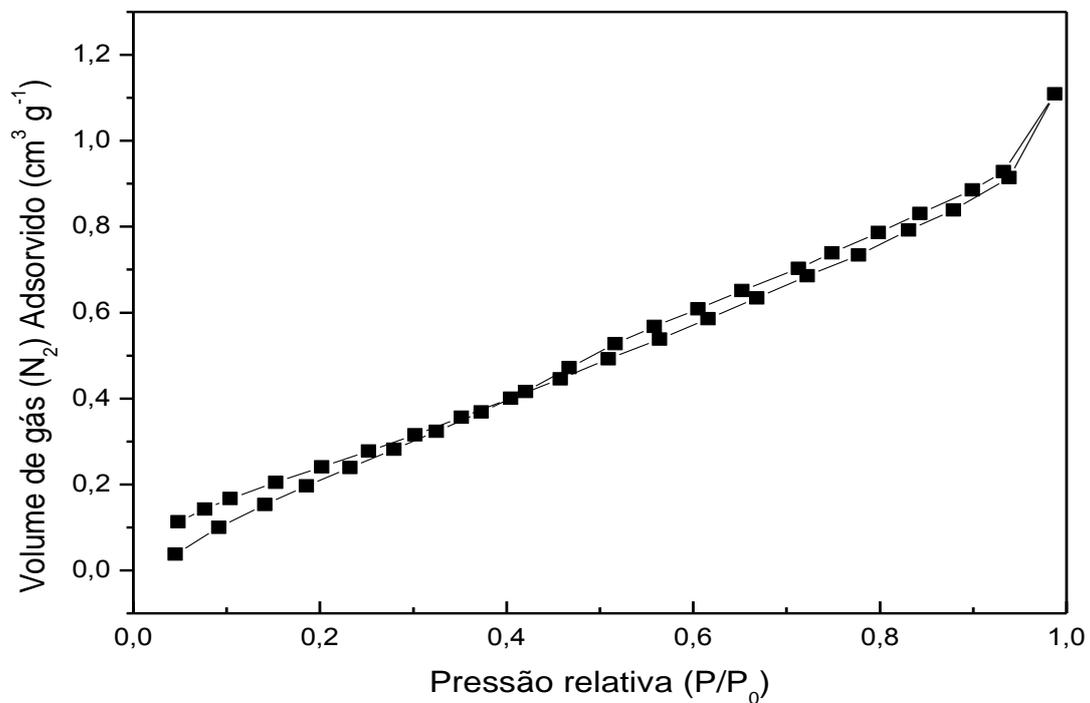


FIGURA 39 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> OBTIDA A PARTIR DA ANÁLISE TEXTURAL PELO MÉTODO BET PARA O MONOGLICEROLATO DE CÁLCIO.

A curva apresentou um perfil linear e quase sem histerese muito semelhante à obtida para o monoglicerolato de zinco, o que sugere um sólido não poroso, no qual a adsorção se dá pela formação de uma camada monomolecular do gás (Kumar e colaboradores, 1995), no entanto, a leve histerese mostra que o sólido não é completamente desprovido de poros, resultado compatível com os microporos observados e comportamento inicial da curva.

A análise qualitativa dos sítios básicos presentes no monoglicerolato de cálcio (CaMGly), realizada com fenolftaleína e tropaeolina 0, mostrou alteração de cor mediante a interação entre a solução do indicador fenolftaleína com o sólido (passou de incolor para rosa), o que significa que o pH resultante foi acima de 8,2, mas quando da interação entre a solução de tropaeolina 0 com o sólido, não foi observada a alteração de cor da solução do indicador (a cor da solução manteve-se amarela). Isso indica que o sólido possui uma basicidade entre 8,2 e 11,0, segundo essa metodologia de medida.

#### 5.2.1.2.2 Caracterização do diglicerolato de cálcio (CaDGly-1)

O diglicerolato de cálcio sintetizado a partir da reação entre o glicerol e o óxido de cálcio sob refluxo em metanol, como descrito no item 4.2.2 rota 1, apresentou algumas características estruturais um pouco diferentes do sólido obtido via a rota de síntese em reator, rota 2, a principal delas foi o padrão de difração de raios X de ambos os sólidos, que apresentaram diferentes intensidades relativas para os picos mais intensos, (200) e (111). Também foram observadas diferenças em termos de estabilidade e atividade catalítica como será discutido na sessão relativa aos testes de transesterificação do óleo de soja utilizando os glicerolatos como catalisadores.

A reação de síntese simplificada esperada para a produção do diglicerolato de cálcio (CaDGly-1) via refluxo em metanol pode ser observada na equação 10.



O diglicerolato de cálcio denominado como CaDGly-1 apresentou um padrão de difração de raios X de pó conforme o relatado em literatura (Kouzu e colaboradores, 2008<sup>b</sup>) (Figura 40). Foi observada a presença de uma leve contaminação com carbonato de cálcio no padrão de difração, assinalada com um asterisco (\*).

Os valores para as distâncias interplanares observados para os planos de maior intensidade, (200) e (111), foram 10,68 e 8,71 Å, respectivamente. Nota-se a partir do difratograma que o pico de maior intensidade é referente aos planos (111). Assim pode-se observar que no caso do diglicerolato de cálcio denominado como CaDGly-1, os cristais possuem preferencialmente a face exposta ao longo dessa direção. Na Figura 41 é possível

observar a direção de orientação das faces mais expostas dos cristais do diglicerolato de cálcio segundo a estrutura resolvida por Reina e colaboradores (2013).

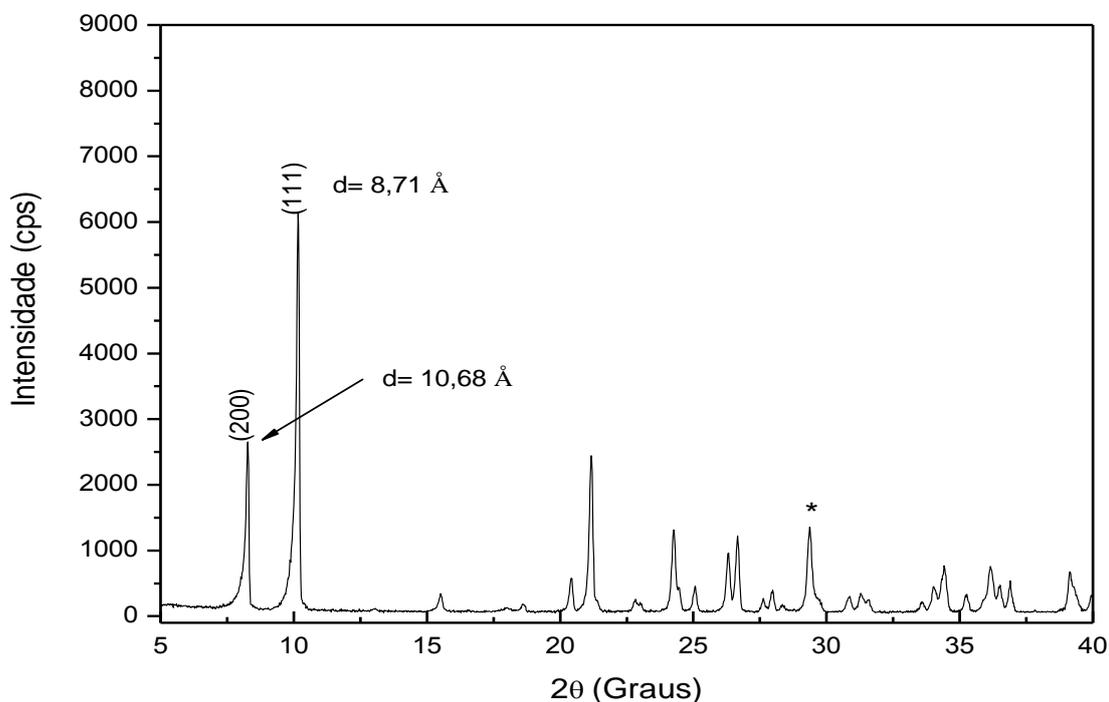


FIGURA 40 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PÓ OBTIDO PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-1) OBTIDO VIA REFLUXO EM METANOL. (\*)  $\text{CaCO}_3$ .

Como comentado anteriormente, as duas fases obtidas para o diglicerolato de cálcio possuem para os planos (200) e (111) diferenças na intensidade relativa entre os picos mais intensos, as quais provêm das diferentes orientações dos cristais. Para que essas diferenças ocorram devem-se levar em conta alguns fatores como a temperatura, tempo de reação para a maturação dos cristais, dinâmica dos reagentes no meio de reação e influência de solventes (Wang, 2008; Li e Li, 2012; Kong e colaboradores, 2014; Wang e colaboradores, 2014).

No caso do composto CaDGly-1, o qual foi obtido sob refluxo em metanol, acredita-se que o sistema mais dinâmico proporcionado pela influência do solvente interagindo com as partículas formadas, a agitação vigorosa aplicada ao meio de reação, a temperatura do meio (ebulição do metanol) e o tempo de 6 horas, devem ter levado a formação da orientação preferencial ao longo dos planos (111), mediante o impedimento do crescimento dos cristais nas direções perpendiculares à basal e da acomodação das lamelas umas sobre as outras.

Primeiramente acreditava-se que o diglicerolato CaDGly-1 era uma mistura de fases entre o diglicerolato e o monoglicerolato, no entanto, a partir da resolução estrutural realizada por Reina e colaboradores (2013), foi observado que trata-se realmente do

diglicerolato de cálcio, como pode ser observado na Figura 9 em (b) ao compará-la com o difratograma obtido para o composto na Figura 40.

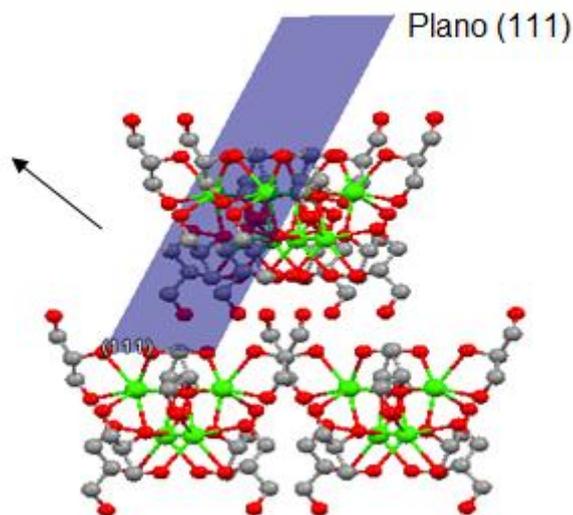


FIGURA 41 - DIREÇÃO DE ORIENTAÇÃO DAS FACES DOS CRISTAIS DE DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-1) SINTETIZADO SOB REFLUXO EM METANOL. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA *MERCURY 3.1*. A SETA EM PRETO INDICA A DIREÇÃO DE ORIENTAÇÃO.

Como descrito na Figura 9 em (a), pode-se observar que o cálcio possui um ambiente de coordenação de sete pontos, ou seja, heptacoordenado. O empilhamento das lamelas pode ser observado na Figura 9 em (c) e (d), na qual a lamela é formada por tetrâmeros de cálcio coordenados a pontes glicerolato que interagem uns com os outros via ligações de hidrogênio (Reina e colaboradores, 2013).

O espectro de infravermelho obtido para a fase CaDGly-1 do diglicerolato de cálcio (Figura 42) apresentou modos de vibração muito semelhantes às observadas para o monoglicerolato de cálcio. No entanto, para o sólido CaDGly-1 é perceptível um maior alargamento das bandas na região entre 2500 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  em relação às visualizadas no espectro para o monoglicerolato de cálcio (ver Figura 35). O alargamento dessas bandas pode ter ocorrido devido a uma maior possibilidade de interações de hidrogênio (Evora, 2002) resultantes da hidratação da amostra e da maior quantidade de ânions glicerolatos coordenados aos centros metálicos, como será discutido pela análise térmica (TGA/DTA) do diglicerolato de cálcio, mas mesmo com o efeito do alargamento de algumas das bandas, ainda é possível observar a presença dos modos vibracionais esperados.

Na região entre 3000 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  pode-se verificar a presença de uma banda bem larga com mínimo centrado em 3260  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H e um conjunto de estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH e  $\text{CH}_2$  entre 2836 e 2934  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1130 e 1074  $\text{cm}^{-1}$  são observados os estiramentos das ligações C-O e C-C,

respectivamente. Na região próxima a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , pode-se observar uma pequena banda larga referente a interações do tipo  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  e em  $1795\text{ cm}^{-1}$  a banda referente ao estiramento da ligação  $\text{C-O}$ , na qual o oxigênio faz ligação de hidrogênio (Rémiás e colaboradores, 2009; Das e Khushalani, 2010). A coordenação do ligante glicerolato ao metal pode ser confirmada pela presença das bandas em  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M-O-C}$ ),  $536$  e  $420\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{M-O}$ ) e também foi observada a presença de uma banda relativa a carbonato em  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

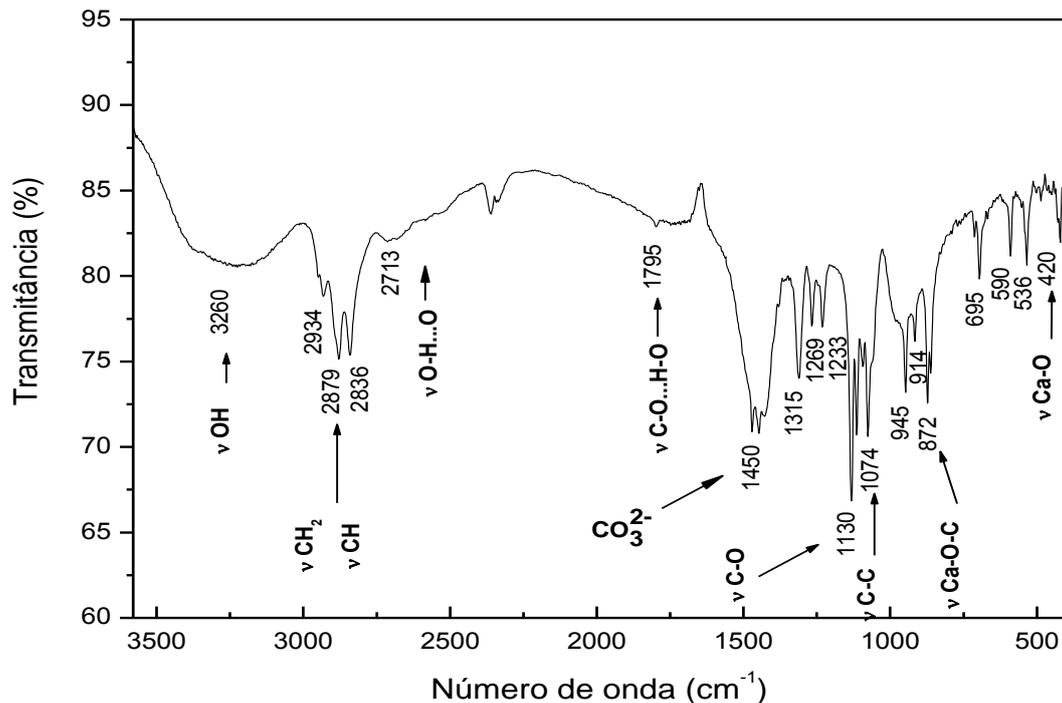


FIGURA 42 – ESPECTRO DE FTIR DO DIGLICEROLATO DE CÁLCIO SINTETIZADO SOB REFLUXO EM METANOL (CaDGly-1).

As curvas de análise térmica (TGA/DTA) apresentaram três processos de perda de massa (Figura 43). O primeiro em  $65\text{ °C}$  devido à perda de água fisissorvida, acompanhado de um pico endotérmico na mesma temperatura, o segundo entre  $120$  e  $195\text{ °C}$  com um pico exotérmico com máximo em  $177\text{ °C}$ , que mostra a decomposição do diglicerolato a carbonato de cálcio e um último evento entre  $600$  e  $715\text{ °C}$  com um pico endotérmico em aproximadamente  $720\text{ °C}$ , relativo à formação de óxido de cálcio (Silva e colaboradores, 2005).

Em relação ao monoglicerolato de cálcio, o diglicerolato apresentou uma menor estabilidade térmica, pois a fase CaDGly-1 começou a se decompor em uma temperatura de  $120\text{ °C}$  com a formação de carbonato de cálcio, enquanto que o monoglicerolato de cálcio (CaMGly) iniciou a sua decomposição em aproximadamente  $350\text{ °C}$ , com a formação do óxido de cálcio ao final do processo, sem passar pela formação de carbonato de cálcio.

A partir da análise térmica, estimou-se a composição do diglicerolato de cálcio, fase CaDGly-1. A composição calculada foi a seguinte,  $\text{Ca}[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3]_2(\text{H}_2\text{O})_{0,76}$ . (Resíduo experimental de 26,7 % e resíduo teórico de 25,3 %). Na qual se pôde observar que para cada cálcio, existem dois ligantes glicerolatos equivalentes e o composto ainda apresenta um grau de hidratação. Isso pode explicar o alargamento observado das bandas, em relação ao monoglicerolato de cálcio, no espectro de infravermelho (Figura 42).

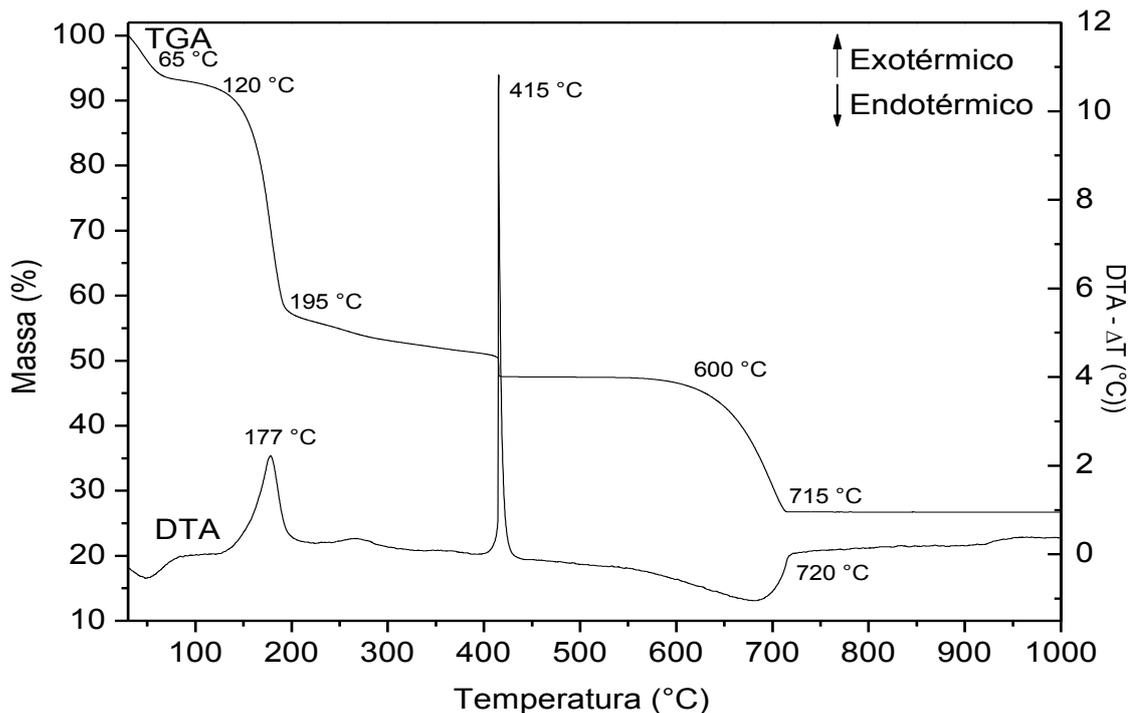


FIGURA 43 – MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-1).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 44) mostraram a formação de partículas de diferentes tamanhos, mas que são basicamente aglomerados de placas tabulares, características para os compostos lamelares. As maiores partículas possuem cerca de 5  $\mu\text{m}$ , enquanto que as menores possuem dimensões próximas a 0,5  $\mu\text{m}$ . Essa heterogeneidade de tamanhos observada para as partículas do diglicerolato de cálcio, provavelmente teve influência da dinâmica do meio de reação. A qual levou a formação da fase CaDGly-1 de orientação preferencial ao longo dos planos (111), conforme discutido a partir do observado pela técnica de difração de raios X de pó.

Assim, diferentemente do observado para os monoglicerolatos de zinco e cálcio (ZnMGly e CaMGly), os quais possuem orientação preferencial ao longo dos planos ( $h00$ ) ou ( $00l$ ), para o diglicerolato de cálcio de fase CaDGly-1, a visualização das placas tabulares originadas pelo empilhamento das lamelas ficou dificultada. No entanto, é possível observar

que a grande quantidade de cristais com muitos cantos expostos justificam a obtenção da orientação ao longo dos planos (111).

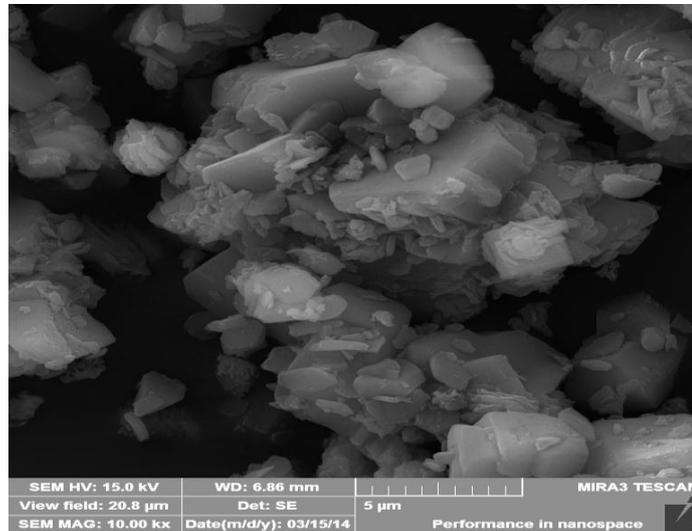


FIGURA 44 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO, FASE CaDGly-1, SINTETIZADO SOB REFLUXO EM METANOL.

A curva de adsorção e dessorção obtida pela análise textural pode ser observada na Figura 45.

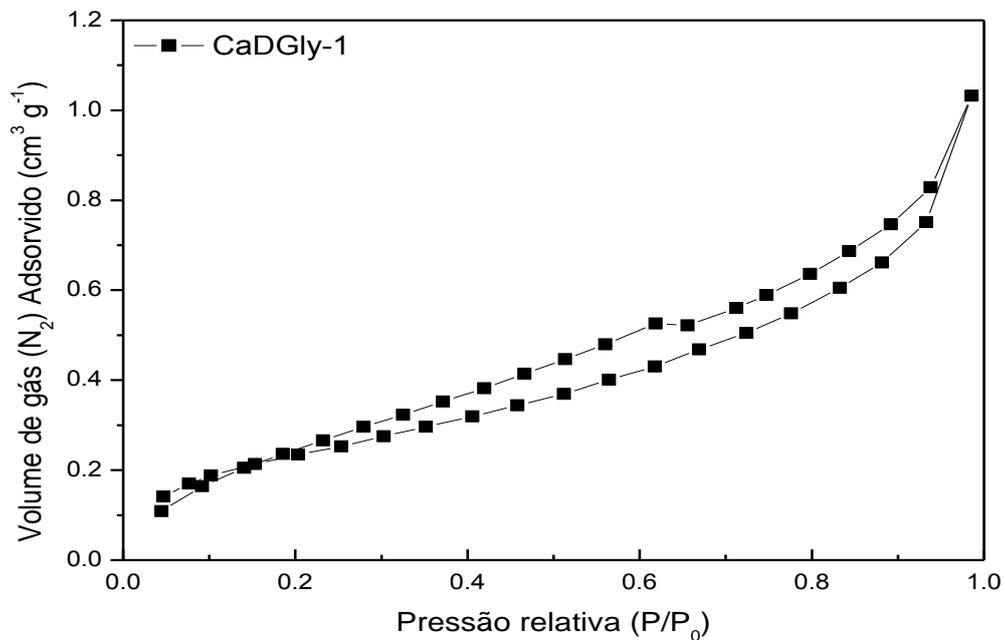


FIGURA 45 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub> OBTIDA A PARTIR DA ANÁLISE TEXTURAL PELO MÉTODO BET PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO, FASE CaDGly-1. Pré-tratamento da amostra realizado a 80 °C.

Observa-se que a curva é característica de uma isoterma do tipo IV, a qual é típica de sólidos mesoporosos onde ocorre a formação de filme fino do adsorvente nas paredes do sólido em um estágio inicial, como pode ser visto a partir da leve inflexão na parte inicial da curva, com condensação capilar em poros mais estreitos em um segundo momento (Teixeira e colaboradores, 2001; Varadwaj e colaboradores, 2013).

A histerese verificada foi do tipo H3, a partir da qual se pôde inferir que os sólidos apresentam agregados de partículas tabulares com poros em forma de fendas (Sing e colaboradores, 1985; Ávila e colaboradores, 2010).

Para os diglicerolatos de cálcio foram realizadas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) com o intuito de identificar possíveis diferenças nas energias de ligação existentes nas duas fases obtidas, CaDGly-1 e CaDGly-2. O espectro de XPS contendo todos os sinais, obtido para a fase CaDGly-1, pode ser observado na Figura 46.

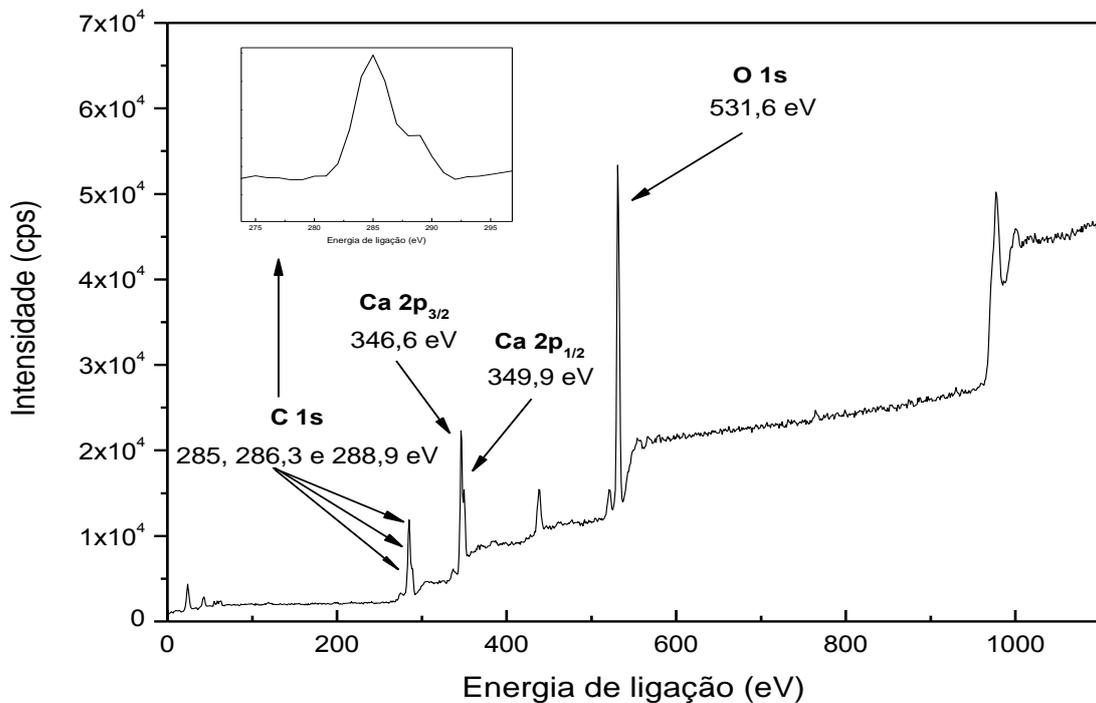


FIGURA 46 – ESPECTRO DE XPS OBTIDO PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-1) SINTETIZADO SOB REFLUXO EM METANOL.

Observou-se durante o tratamento dos resultados que o sinal relativo ao carbono 1s (inserto na Figura 46) pôde ser deconvoluído em três sinais com energias de ligação iguais a 285, 286,3 e 288,9 eV, e para o orbital 2p do cálcio deconvoluído em dois sinais, um relativo ao 2p<sub>3/2</sub> e outro ao 2p<sub>1/2</sub>, com energias iguais a 346,6 e 349,9 eV, respectivamente. O oxigênio 1s não apresentou existência de desdobramento do sinal, possuindo energia de ligação igual a 531,6 eV. Os sinais obtidos para o carbono 1s são referentes ao padrão de carbono em 285 eV (C-C), em 286,1 eV carbono interagindo com oxigênio (C-O) e em

288,9 eV um sinal geralmente descrito para o carbonato, os dois primeiros constituintes da fração do ligante glicerolato e o terceiro oriundo da contaminação de  $\text{CaCO}_3$  já observada por DRX (Figura 40) e FTIR (Figura 42). (Nefedov, 1988; Moulder, 1992; Picheth, 2013; Quiroz, 2013). Para o oxigênio 1s, o sinal em 531,6 eV é referente a espécie  $\text{O}^-$ , que contribui para a basicidade do composto (Reina e colaboradores, 2013).

Para o cálcio, os sinais obtidos em 346,6 e 349,9 eV foram referentes aos orbitais  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  com uma separação dos sinais igual a 3,3 eV. O valor do sinal  $2p_{3/2}$  possui uma energia de ligação menor do que a observada para compostos como o óxido ou o carbonato de cálcio, que apresentam valores para esse sinal em 350,5 e 347 eV (Reina e colaboradores, 2013; Nefedov, 1988). Isso pode significar que a interação entre o cátion  $\text{Ca}^{2+}$  e o ânion glicerolato é mais fraca que a observada nesses compostos (Reina e colaboradores, 2013). Na sessão de discussão para os testes catalíticos frente a transesterificação do óleo de soja com metanol a estabilidade do diglicerolato de cálcio será discutida em mais detalhes.

A análise qualitativa dos sítios básicos presentes no diglicerolato de cálcio (CaDGly-1), realizada com fenolftaleína e tropaeolina 0, mostrou a alteração da cor da solução do indicador fenolftaleína ao ser adicionada ao sólido (passou de incolor para rosa), o que significa que o pH resultante foi acima de 8,2. No entanto, quando a solução de tropaeolina 0 foi adicionada ao sólido, não foi observada a alteração de cor da solução do indicador (a cor da solução manteve-se amarela). Isso indica que o sólido possui uma basicidade entre 8,2 e 11,0, segundo essa análise. A análise está coerente com o observado para o sinal de oxigênio 1s, o qual mostrou a presença dos sítios básicos  $\text{O}^-$ .

#### 5.2.1.2.3 Caracterização do diglicerolato de cálcio (CaDGly-2)

O diglicerolato de cálcio sintetizado a partir da reação entre o glicerol e o óxido de cálcio em reator Parr<sup>®</sup>, como descrito no item 4.2.2 rota 2, apresentou algumas características estruturais um pouco diferentes do sólido obtido pela rota de síntese sob refluxo em metanol, rota 1, denominado CaDGly-1. A principal diferença foi constatada no padrão de difração de raios X entre os sólidos, que apresentaram diferentes intensidades relativas para os picos mais intensos, (200) e (111).

A reação de síntese simplificada esperada para a produção do diglicerolato de cálcio, fase CaDGly-2, sintetizado em reator Parr<sup>®</sup> pode ser observada na equação 11.



O diglicerolato de cálcio denominado como CaDGly-2 apresentou um padrão de raios X de pó conforme o relatado em literatura (Fuji e Kondo, 1968), como pode ser observado na Figura 47. Os valores observados para as distâncias interplanares para os planos de maior intensidade, (200) e (111), foram 10,68 e 8,69 Å, respectivamente. Pode-se observar a partir do difratograma que o pico de maior intensidade, no caso da fase CaDGly-2, foi referente aos planos (200) o que indica que, além da orientação natural ao longo desse eixo, os cristais se organizaram preferencialmente expondo as direções basais, comum para materiais lamelares (Figura 48).

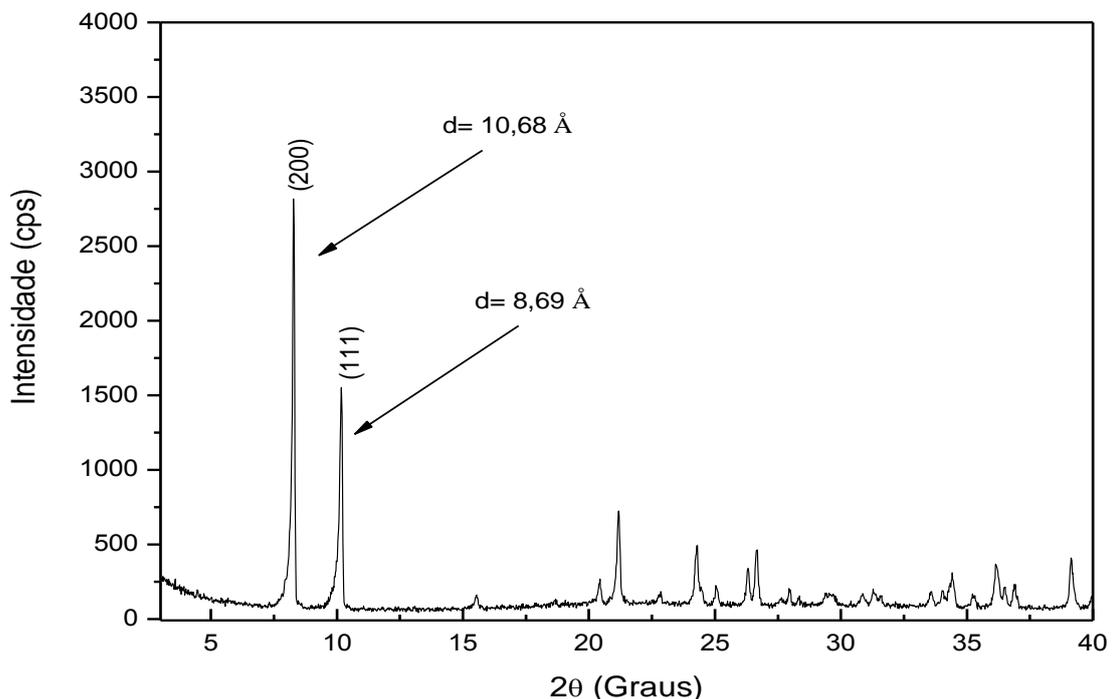


FIGURA 47 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE PÓ OBTIDO PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-2) SINTETIZADO EM REATOR Parr®.

Como comentado na discussão para a fase CaDGly-1 (item 5.2.1.2.2), as duas fases obtidas para o diglicerolato de cálcio possuem para os planos (200) e (111) diferenças na intensidade relativa entre os picos referentes a esses planos, as quais provêm das diferentes orientações dos cristais. Para que essas diferenças ocorram devem-se levar em conta alguns fatores durante a síntese realizada, como a temperatura, tempo de reação para a maturação dos cristais, dinâmica dos reagentes no meio de reação e a influência de solventes (Wang, 2008; Li e Li, 2012; Kong e colaboradores, 2014; Wang e colaboradores, 2014).

Portanto ao serem levados em consideração os fatores acima mencionados, para o composto CaDGly-2, o qual foi obtido em reator Parr®, acredita-se que o tempo de 14 dias forneceu um período suficiente para a maturação dos cristais, de forma que os mesmos se

posicionassem segundo um empilhamento lamelar e assim favorecendo o crescimento dos cristais ao longo da direção perpendicular à direção basal, expondo as faces basais.

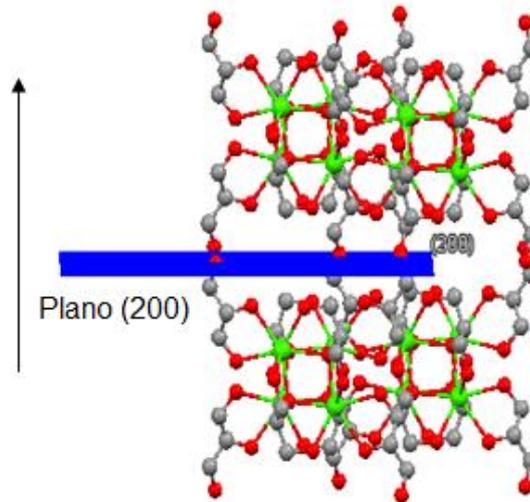


FIGURA 48 - DIREÇÃO DE ORIENTAÇÃO DOS CRISTAIS DE DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-2) SINTETIZADO EM REATOR Parr®. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA *MERCURY* 3.1. A SETA EM PRETO INDICA A DIREÇÃO DE ORIENTAÇÃO.

O sistema menos dinâmico (sem agitação mecânica ou magnética) provavelmente também influenciou para que ocorresse a formação preferencial dessa fase, pois, similarmente ao que acontece com compostos lamelares em suspensões, ao permanecerem em repouso o processo de decantação permite a orientação dos cristais segundo os planos basais, aumentando a intensidade dos picos referentes a esses planos (Wypych e colaboradores, 1998), no entanto, o crescimento dos cristais se dá ao longo dos eixos “x” e “y”, perpendiculares ao empilhamento das lamelas.

Mesmo com a alteração nas intensidades relativas dos picos entre as fases CaDGly-1 e CaDGly-2, tornando o pico de maior intensidade como sendo o referente ao plano (200) no caso do diglicerolato de cálcio CaDGly-2 e não o (111) como observado para a fase CaDGly-1, a estrutura não se alterou, pois não ocorreram deslocamentos de posição dos demais picos e nem o aparecimento de novos picos referentes a amostra. Assim pôde-se considerar a manutenção do mesmo ambiente de coordenação de sete pontos para o cálcio 2+ (heptacoordenado) e a formação da lamela por tetrâmeros de cálcio coordenados a pontes glicerolato que interagem uns com os outros via ligações de hidrogênio, conforme observado na Figura 9 em (a), (c) e (d) (Reina e colaboradores, 2013).

A análise de espectroscopia na região do infravermelho para o diglicerolato com a fase CaDGly-2 (Figura 49) apresentou um perfil consideravelmente diferente do obtido para

o monoglicerolato de cálcio (CaMGly) e para a fase CaDGly-1 do diglicerolato de cálcio, pois, em comparação a esses compostos, a fase CaDGly-2 apesar de apresentar um espectro vibracional coerente com o esperado, possuiu um perfil de modos vibracionais com uma quantidade bem reduzida de bandas. Isso pode ser atribuído a uma decomposição inicial do composto ao carbonato de cálcio, como pode ser observado pela presença da banda intensa em  $1415\text{ cm}^{-1}$ , a qual indica a existência de carbonato na amostra (Taylor e colaboradores, 1992).

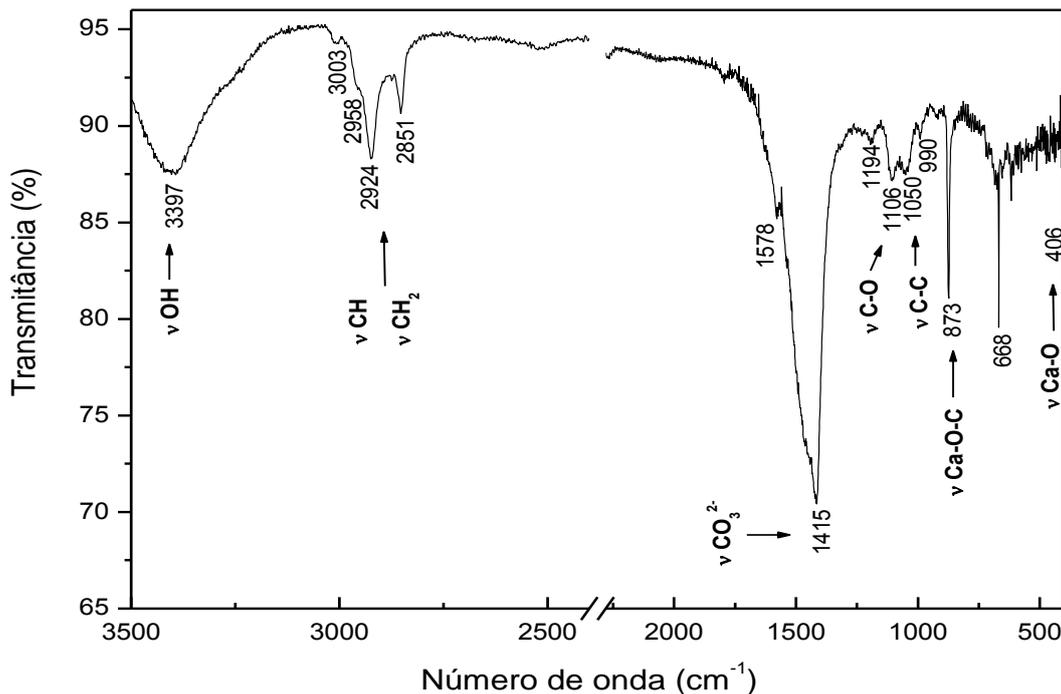


FIGURA 49 – ESPECTRO DE FTIR DO DIGLICEROLATO DE CÁLCIO SINTETIZADO EM REATOR Parr® (CaDGly-2).

Para a amostra CaDGly-2 não foram observadas as bandas na região próximas a  $2500$  e  $1940\text{ cm}^{-1}$  que correspondem a interações de hidrogênio  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  e  $\text{C-O}\cdots\text{H-O}$ , respectivamente, mas ainda assim é possível verificar os estiramentos referentes às vibrações da cadeia carbônica para os grupos, OH em  $3397\text{ cm}^{-1}$ , CH e  $\text{CH}_2$  entre  $2850$  e  $3003\text{ cm}^{-1}$ , C-O e C-C em  $1106$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Os valores para os estiramentos da ligação metal-glicerolato podem ser observados em  $873$  (Ca-O-C) e  $406\text{ cm}^{-1}$  (Ca-O), indicando desta forma a coordenação do ligante glicerolato aos centros metálicos de cálcio  $2+$ .

As medidas de análise térmica (TGA/DTA) mostraram eventos térmicos similares aos obtidos para os glicerolatos de cálcio anteriores (Figura 50) e foi possível observar quatro eventos de perda de massa para o diglicerolato de cálcio, fase CaDGly-2.

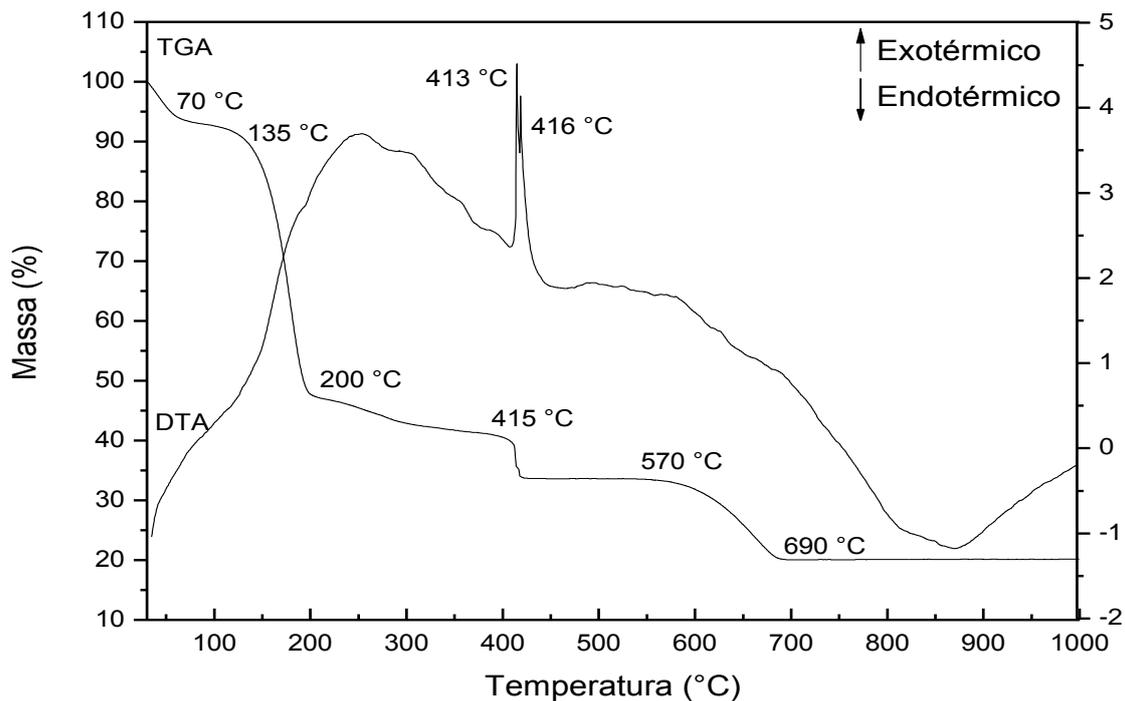


FIGURA 50 – MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO DIGLICEROLATO DE CÁLCIO, fase CaDGly-2.

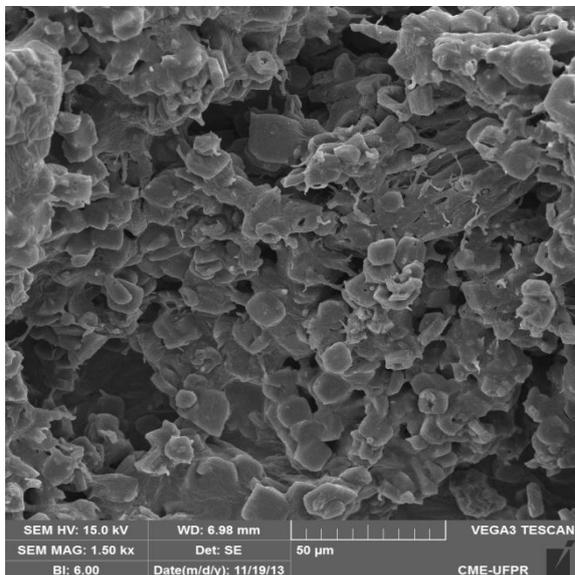
O primeiro evento em 70 °C foi referente a liberação de água fisissorvida pelo composto. O segundo entre 135 e 200 °C e o terceiro em 415 °C sugerem a formação de carbonato de cálcio a partir dessa última temperatura, mediante a queima do resíduo de evaporação do material orgânico, sendo que devido a curva DTA ter apresentado um comportamento não uniforme, possuindo sinais alargados entre 30 e 400 °C, o mecanismo de decomposição pode ainda ter passado pela formação de outras espécies químicas (Akanni e colaboradores, 1992). A formação do carbonato foi acompanhada da liberação de energia com dois picos exotérmicos mais bem definidos em 413 e 416 °C. Por final teve-se a formação de óxido de cálcio visível pelo evento entre 570 e 690 °C e a composição química estimada pela análise térmica TGA/DTA, foi igual a  $\text{Ca}[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3]_{2,35}(\text{H}_2\text{O})_{0,48}$ . (Resíduo teórico 19,5 % e experimental 20,1 %).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a fase CaDGly-2 do diglicerolato de cálcio, mostraram-se diferentes do observado para a fase CaDGly-1 (ver Figura 44) como pode ser visto na Figura 51.

Para a fase CaDGly-2 observou-se mais facilmente a morfologia das placas tabulares, como observado na Figura 51 em (a), do que para a fase CaDGly-1, isso devido a a exposição preferencial dos planos basais (200). Notou-se também que as placas estão ligadas umas com as outras como pode ser visto na Figura 51 em (b), favorecendo a orientação no porta amostras durante a medida de difração de raios X e conseqüentemente

intensificando o pico de difração com índice 200. Os tamanhos das partículas obtidas foram em média da ordem de 10  $\mu\text{m}$ .

a)



b)

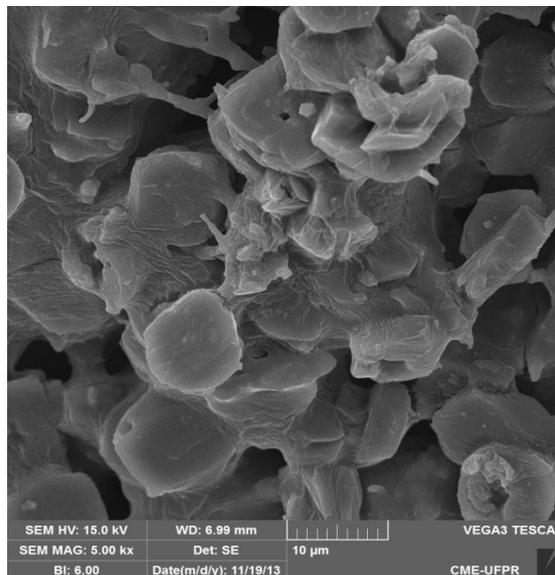


FIGURA 51 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO, FASE CaDGly-2, SINTETIZADO EM REATOR Parr®.

Seguindo o padrão, ao tratar a fase CaDGly-2 do diglicerolato de cálcio sob vácuo a 80 °C, houve a decomposição em uma mistura entre carbonato e hidróxido de cálcio, o que impossibilitou a medida de área e volume de poros.

A instabilidade do composto também foi verificada após os testes catalíticos frente a transesterificação do óleo de soja, como será discutido no item referente aos testes de catálise dos glicerolatos dos metais alcalino-terrosos e de zinco.

A análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) realizada para identificar as energias de ligação existentes na fase CaDGly-2, pode ser observada na Figura 52. Observou-se que em comparação com o espectro obtido para a fase CaDGly-1 do diglicerolato de cálcio (ver Figura 46), os valores observados para as energias de ligação no espectro para a fase CaDGly-2 não foram muito diferentes, apenas pequenas variações foram observadas.

Isso indica que as interações existentes na fase do diglicerolato CaDGly-2 são as mesmas observadas para a fase CaDGly-1, o que mostra que a orientação preferencial dos cristais em nada alterou o modo de coordenação do ligante ao metal.

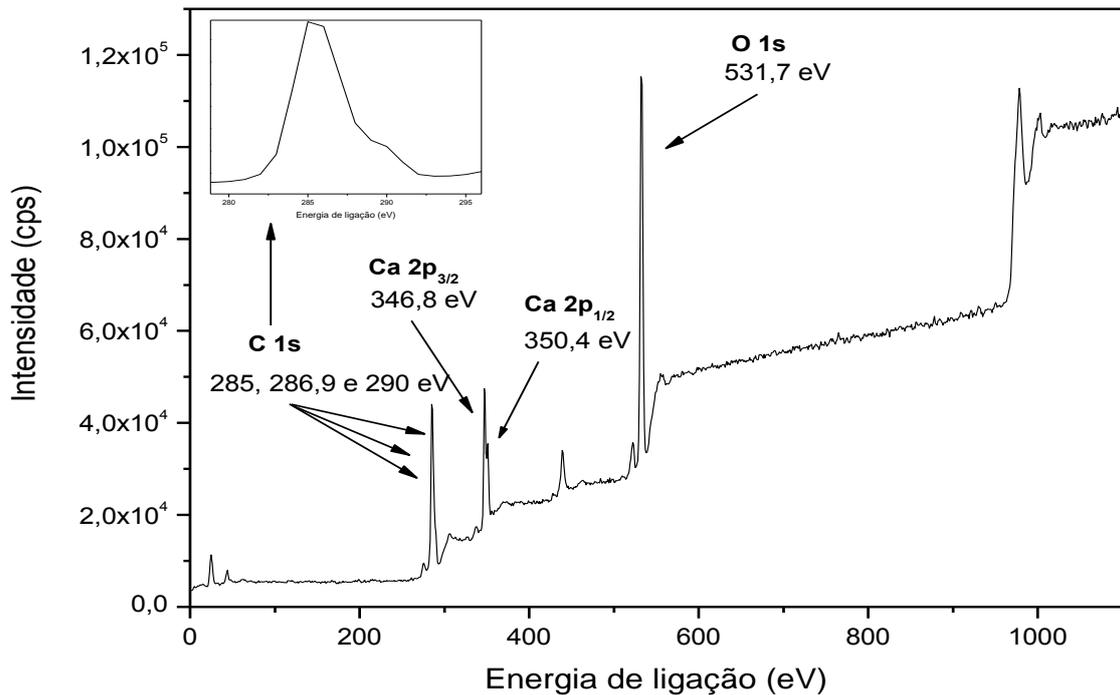


FIGURA 52 – ESPECTRO DE XPS OBTIDO PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO (CaDGly-2) SINTETIZADO EM REATOR Parr®.

Foi observado durante o tratamento dos resultados que o sinal relativo ao carbono 1s para a amostra CaDGly-1 também pôde ser deconvoluído em três sinais com energias de ligação iguais a 285, 286,9 e 290 eV, e para o orbital 2p do cálcio deconvoluído em dois sinais, um relativo ao 2p<sub>3/2</sub> e outro ao 2p<sub>1/2</sub>, com energias iguais a 346,8 e 350,4 eV, respectivamente. O oxigênio 1s não apresentou existência de desdobramento do sinal, possuindo energia de ligação igual a 531,7 eV. A partir desses resultados, em comparação com os obtidos para a fase CaDGly-1, verificou-se que não existem diferenças substanciais nos modos de coordenação entre o ligante e os centros metálicos em cada fase.

A análise qualitativa dos sítios básicos presentes no diglicerolato de cálcio na forma da fase CaDGly-2, realizada com fenolftaleína e tropaeolina 0, mostrou a alteração da cor da solução do indicador fenolftaleína ao ser adicionada ao sólido, passou de incolor para rosa, o que significa que o pH resultante foi acima de 8,2. No entanto, quando a solução de tropaeolina 0 foi adicionada ao sólido, não foi observada a alteração de cor da solução do indicador, a cor da solução manteve-se amarela. Isso indica que o sólido possui uma basicidade entre 8,2 e 11,0, segundo essa análise.

#### 5.2.1.2.4 Caracterização do monoglicerolato de estrôncio (SrMGly)

A obtenção do monoglicerolato de estrôncio a partir da rota descrita no item 4.2.3, pode ser exemplificada pela equação simplificada 12.



O difratograma de raios X obtido para o monoglicerolato de estrôncio pode ser observado na Figura 53. Observa-se na região próxima a 10° de 2θ o pico mais intenso para o composto, perfil para esta região muito similar aos obtidos para os monoglicerolatos de cálcio e de zinco e para outros glicerolatos reportados na literatura (Radoslovich e colaboradores, 1970).

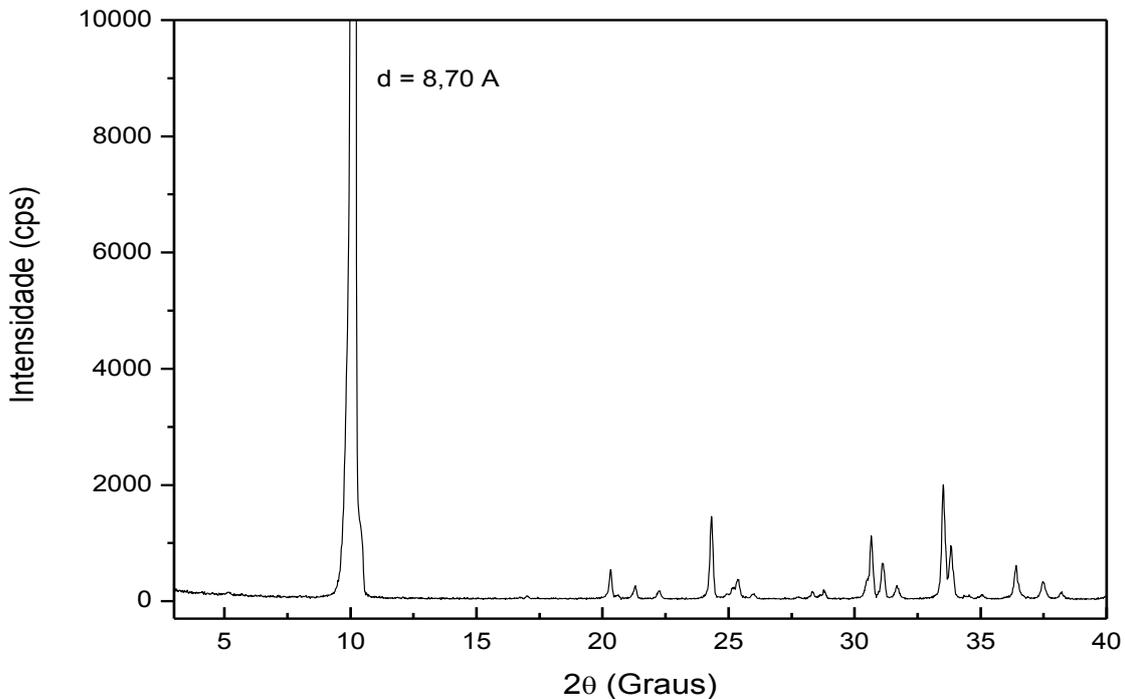


FIGURA 53 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ, OBTIDO PARA O MONOGLICEROLATO DE ESTRÔNCIO (SrMGly).

O monoglicerolato de estrôncio apresentou um pico de distância basal de alta intensidade com valor de 8,70 Å. A intensidade observada para o pico mostra que o composto possui uma alta organização preferencial ao longo da direção de empilhamento das lamelas, considerando que este pico assim como o observado para os demais monoglicerolatos sintetizados (zinco e cálcio) é relativo aos planos  $h00$  ou  $00l$ . O valor da distância basal obtida está coerente com a presença do ânion do glicerol formando a estrutura lamelar do monoglicerolato de estrôncio (Hambley e Snow, 1983).

As espécies hidróxido, carbonato ou óxido de estrôncio não foram detectadas como contaminantes da amostra segundo análise do difratograma de raios X.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostrou a presença de bandas referentes aos modos de vibração semelhantes aos demais monoglicerolatos sintetizados (Figura 54). O espectro vibracional apresenta uma grande quantidade de picos e os mesmos são bem definidos, isto implica em uma estrutura na qual os modos de vibração possuem energias muito próximas, o que pode ser originado da alta organização estrutural do composto, como observado a partir da análise de difração de raios X.

No espectro é possível observar o estiramento da ligação OH na região entre 3600 e 3730  $\text{cm}^{-1}$  (Mudalige e Pemberton, 2007) e entre 2800 e 2969  $\text{cm}^{-1}$  estão presentes os valores em número de onda atribuídos aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH e  $\text{CH}_2$  da cadeia carbônica. Em 1140 e 1065  $\text{cm}^{-1}$  pode-se acompanhar as vibrações dos estiramentos C-O e C-C, respectivamente e em aproximadamente 2600  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se a presença do estiramento referente as interações de hidrogênio  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  (Rémiás e colaboradores, 2009). A coordenação do ânion glicerolato ao metal pode ser atribuída aos estiramentos das ligações Sr-O-C e Sr-O observadas em 857 e 422  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

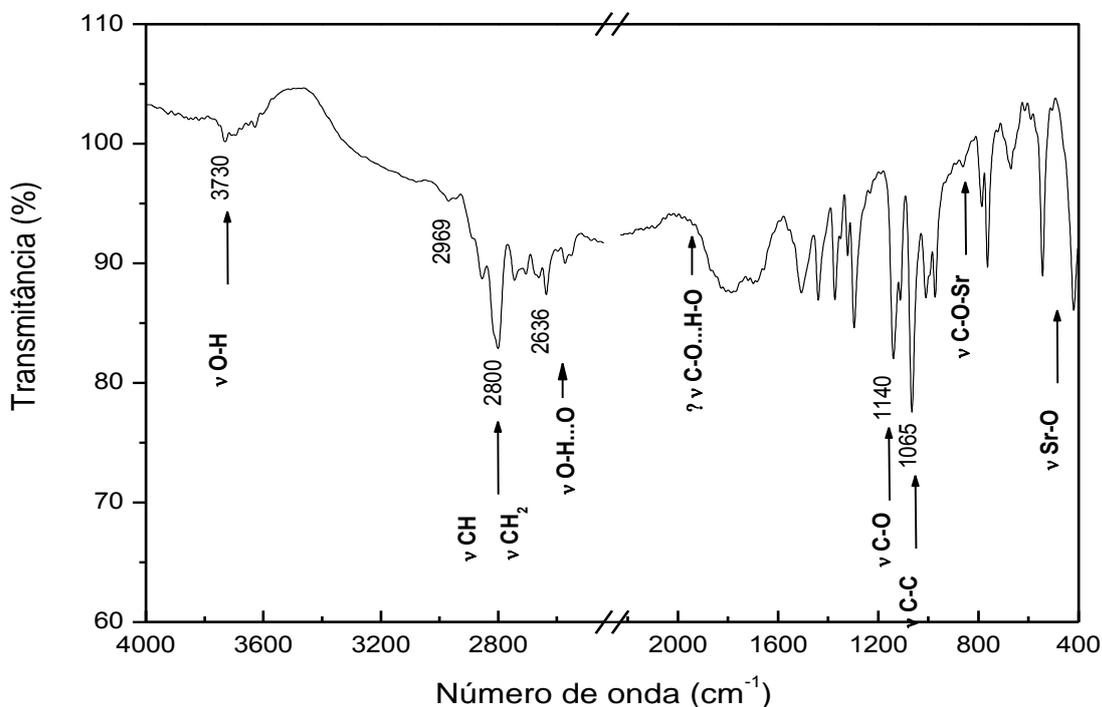


FIGURA 54 – ESPECTRO DE FTIR DO MONOGLICEROLATO DE ESTRÔNCIO (SrMGly).

A Figura 55 mostra o perfil de decomposição térmica obtido por TGA/DTA para o monoglicerolato de estrôncio, no qual é possível observar a presença de quatro eventos térmicos. O evento em 80 °C relacionado a primeira perda de massa, com um pico

endotérmico próximo a essa temperatura, foi referente a liberação de umidade pela amostra. Entre 135 e 365 °C observou-se duas perdas de massa mais significativas acompanhadas por uma série de picos exotérmicos, os quais indicam processos de decomposição do monoglicerolato de estrôncio, os quais deram origem ao carbonato de estrôncio e a partir de 890 °C pode ser visto a formação de óxido de estrôncio como produto final de decomposição. A composição química foi estimada a partir da análise térmica e foi consistente com a obtenção do monoglicerolato de estrôncio hidratado:  $\text{Sr}[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3](\text{H}_2\text{O})_{3,15}$ . Resíduo teórico 44,72 % e experimental 44,18 %.

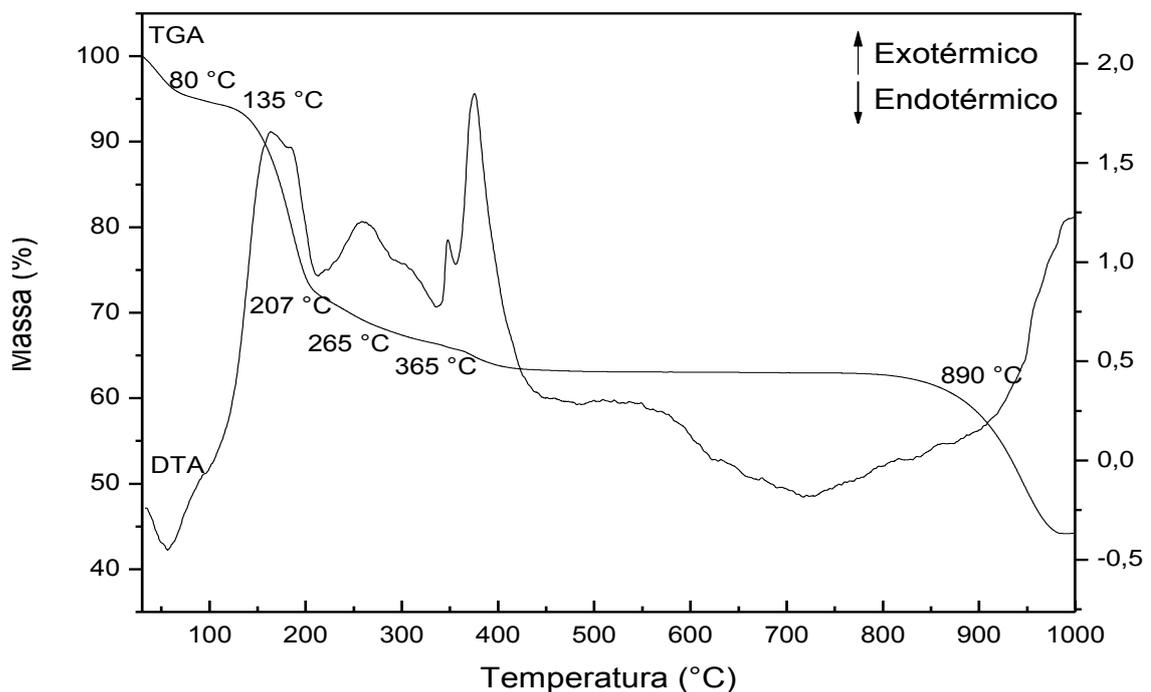


FIGURA 55 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA) DO MONOGLICEROLATO DE ESTRÔNCIO (SrMGly).

Assim como para a fase CaDGly-2 do diglicerolato de cálcio, o monoglicerolato de estrôncio se mostrou instável durante o processo de abertura de poros resultante do pré-tratamento térmico da amostra (80 °C sob vácuo) para análise da área superficial e porosimetria. Devido a isso não foi possível realizar a análise textural para o composto.

A análise qualitativa dos sítios básicos presentes no monoglicerolato de estrôncio, realizada com fenolftaleína e tropaeolina 0, mostrou a alteração da cor da solução do indicador fenolftaleína ao ser adicionada ao sólido, passou de incolor para rosa, o que significa que o pH resultante foi acima de 8,2.

No entanto, quando a solução de tropaeolina 0 foi adicionada ao sólido, não foi observada a alteração de cor da solução do indicador, a cor da solução manteve-se

amarela. Isso indica que o sólido possui uma basicidade entre 8,2 e 11,0, segundo essa metodologia de análise.

#### 5.2.1.2.5 Caracterização do monoglicerolato de bário (BaMGly)

A obtenção do monoglicerolato de bário a partir da rota descrita no item 4.2.4, pode ser exemplificada pela equação simplificada 13.



Assim como para os demais monoglicerolatos sintetizados nesse trabalho, o difratograma de raios X do monoglicerolato de bário (Figura 56) seguiu o mesmo padrão, com o pico basal situado em um valor de 8,07 Å.

Para esse composto a intensidade desse pico não é tão proeminente quanto o verificado para os compostos de zinco e estrôncio. Isso se deve a uma menor organização estrutural do composto e/ou menor orientação dos cristais lamelares. Também foram observadas as presenças de picos relativos à presença de BaO (\*\*\*) e BaCO<sub>3</sub> (\*).

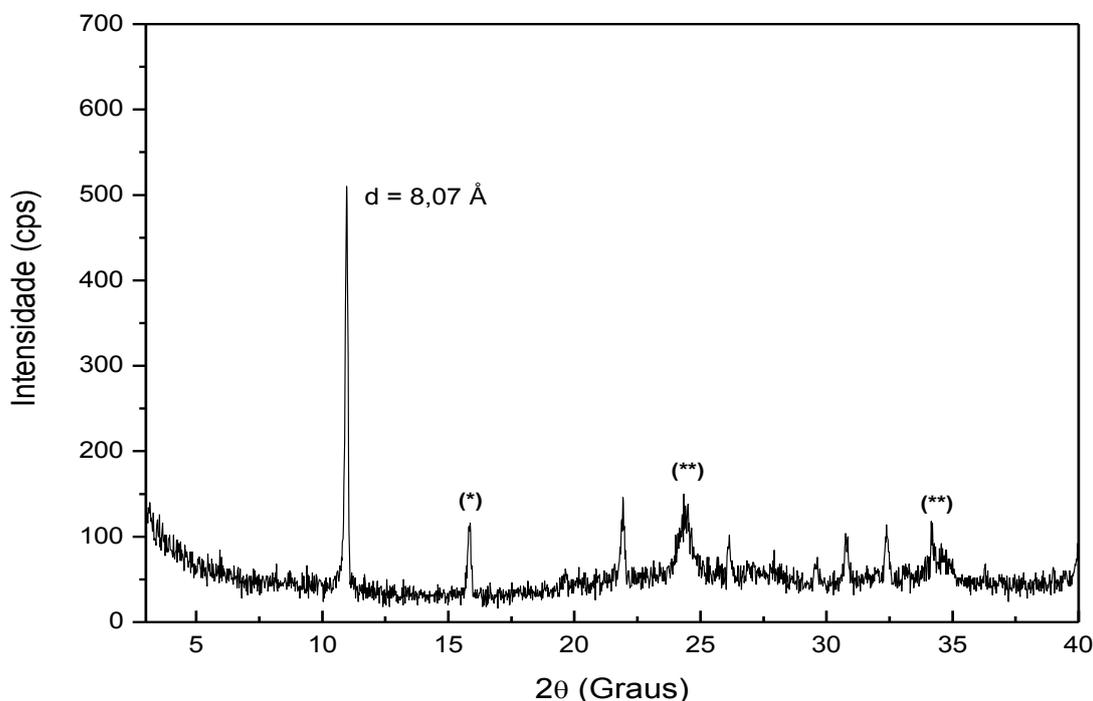


FIGURA 56 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MONOGLICEROLATO DE BARIO (BaMGly). BaCO<sub>3</sub> (\*) E BaO (\*\*).

O espectro de infravermelho obtido para o monoglicerolato de bário (Figura 57) mostrou bandas similares aos demais monoglicerolatos sintetizados nesse trabalho, no

entanto, as mesmas aparecem bem alargadas, principalmente a partir de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Muito provavelmente devido às interações de hidrogênio intermoleculares presentes na estrutura e/ou a presença de umidade glicérol presente na estrutura do monoglicerolato de bário.

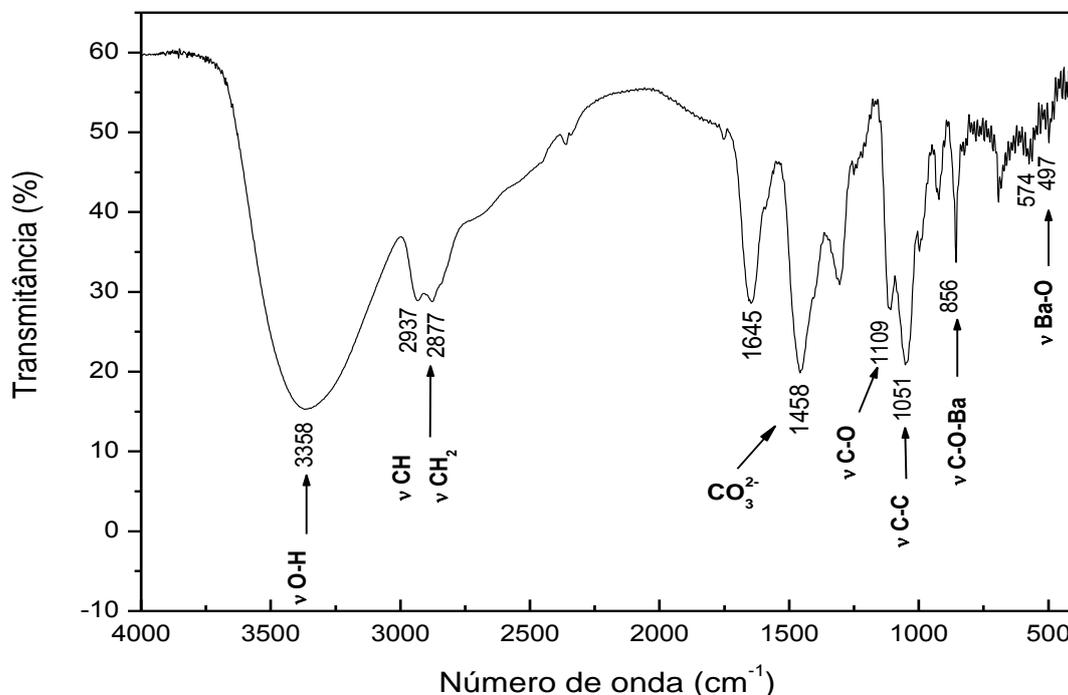


FIGURA 57 – ESPECTRO DE FTIR DO MONOGLICEROLATO DE BARIO (BaMGly).

Em  $3358\text{ cm}^{-1}$  observou-se uma banda bem larga referente ao estiramento da ligação O-H, provavelmente originada pelas presenças de moléculas de água e grupos hidroxila existentes na estrutura do monoglicerolato de bário, ou ainda de moléculas de glicérol cujos grupos OH não foram desprotonados. O conjunto dos estiramentos das ligações CH e CH<sub>2</sub> aparece com dois mínimos, um em  $2877$  e outro em  $2937\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se observar em  $1458\text{ cm}^{-1}$  a existência da banda de estiramento referente ao carbonato de bário presente na amostra, conforme mostrado pela análise de difração de raios X.

Os valores em número de onda para os estiramentos C-O ( $1109\text{ cm}^{-1}$ ) e C-C ( $1051\text{ cm}^{-1}$ ) quase se sobrepõem como observado na Figura 57 e os estiramentos das ligações Ba-O-C e Ba-O podem ser observados em  $856\text{ cm}^{-1}$ ,  $574$  e  $497\text{ cm}^{-1}$ , o que mostra a coordenação do ânion glicérolato ao centro metálico de bário.

As medidas de análise térmica (TGA/DTA) (Figura 58) mostraram um processo de perda de massa praticamente contínuo até cerca  $300\text{ °C}$ , que pode ser interpretado como causado pela perda de água e de umidade fisissorvida pelo composto até  $135\text{ °C}$ , o decaimento da curva de TGA após  $180\text{ °C}$  se deve a oxidação do resíduo de evaporação da matéria orgânica com a formação de carbonato de bário a partir de  $320\text{ °C}$  aproximadamente. A decomposição do carbonato de bário ao óxido não foi possível ser

observada devido à temperatura de análise ir apenas até 1000 °C e a formação do óxido de bário ocorrer próximo aos 1100 °C.

Mesmo com a presença de BaO e BaCO<sub>3</sub> observadas pela difração de raios X, a composição estimada pela análise térmica foi igual a Ba[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>4,32</sub>. Resíduo teórico 50,24 % e experimental 50,87 %.

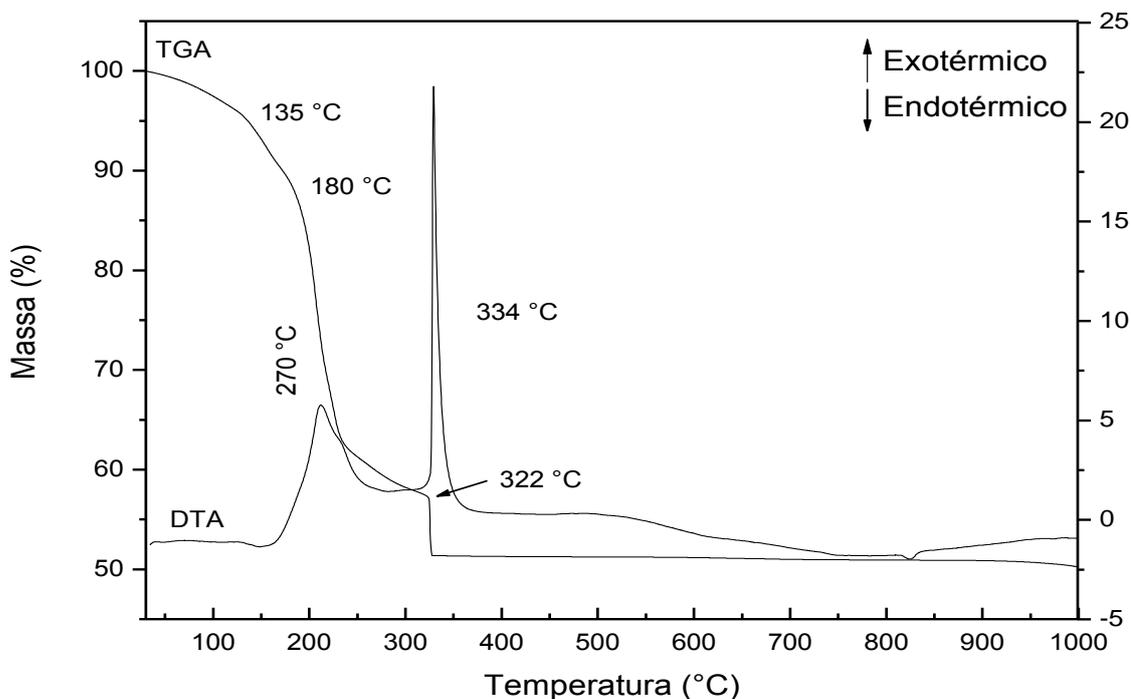


FIGURA 58 – PERFIL DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA OBTIDO PARA O MONOGLICEROLATO DE BÁRIO (BaMGly) A PARTIR DA ANÁLISE TÉRMICA COM MEDIDAS SIMULTÂNEAS POR TGA/DTA.

Assim como a fase CaDGly-2 do diglicerolato de cálcio e monoglicerolato de estrôncio, o monoglicerolato de bário também apresentou instabilidade térmica durante o pré-tratamento da amostra para a análise textural (80 °C sob vácuo).

A análise qualitativa dos sítios básicos presentes no monoglicerolato de bário, realizada com fenolftaleína e tropaeolina 0, mostrou a alteração da cor da solução do indicador fenolftaleína ao ser adicionada ao sólido, passou de incolor para rosa, o que significa que o pH resultante foi acima de 8,2. No entanto, quando a solução de tropaeolina 0 foi adicionada ao sólido, não foi observada a alteração de cor da solução do indicador, a cor da solução manteve-se amarela. Isso indica que o sólido possui uma basicidade entre 8,2 e 11,0, segundo essa análise.

## 5.2.2 Testes da atividade catalítica dos glicerolatos dos metais $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ e $Zn^{2+}$ frente à transesterificação do óleo de soja com metanol e etanol.

### 5.2.2.1 Transesterificação metílica

A razão molar (RM) de 50:1 utilizada nesse trabalho, na maioria dos testes, foi acima da utilizada em muitos trabalhos encontrados na literatura, pois, geralmente são utilizados valores em uma faixa de RM que vai de 6:1 até 30:1, álcool:óleo (Schuchardt e colaboradores, 1998; Ma e Hanna, 1999; Demirbas, 2007), no entanto, devido aos experimentos de prospecção realizados previamente, os quais apresentaram os melhores resultados de conversão para as condições com razão molar igual a 50:1, essa razão molar foi a escolhida para a sequência dos testes, como será apresentado a seguir. Além do que, alguns trabalhos da literatura utilizaram experimentos com razões próximas a esta (Antunes e colaboradores, 2008; Demirbas, 2007).

O tempo de 2 h foi estipulado segundo o observado por Cordeiro (2008<sup>b</sup>) e a rotação de 500 rpm utilizada para essas reações em reator modelo *miniclave-drive* foi mantida nesse valor para minimizar os efeitos de resistência à transferência de massa em sistemas bifásicos (El-Amin, 2011).

Os resultados das conversões, obtidos pela técnica de cromatografia por exclusão de alta performance, para as reações de transesterificação metílica do óleo de soja realizadas sob refluxo em metanol e catalisadas pelos compostos sintetizados, são apresentados na Tabela 11, como pode ser observado a partir dos experimentos de 20 até 28.

TABELA 11 – RESULTADOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL.

Exp.	Composto	T (°C)	Triacilglicerol (%)	Diacilglicerol (%)	Monoacilglicerol (%)	Ésteres (%)
20	Óleo	-	98,27 ± 1,20	0,00	0,00	0,00
21	Controle	Ref.	97,99 ± 0,62	0,00	0,00	0,87 ± 0,03
22	CaMGly	Ref.	14,45 ± 1,30	10,42 ± 0,12	9,08 ± 0,34	62,79 ± 2,17
23	CaDGly-1	Ref.	0,00	0,00	1,37 ± 0,01	98,63 ± 0,01
24	CaDGly-2	Ref.	0,00	0,00	0,00	99,9 ± 0,10
25	SrMGly	Ref.	0,00	0,00	0,8 ± 0,20	99,2 ± 0,20
26	BaMGly	Ref.	0,00	0,00	1,0 ± 0,10	99,0 ± 0,10
27	ZnMGly	Ref.	98,47 ± 0,26	0,00	0,00	0,79 ± 0,03
28	*HNbMoO <sub>6</sub>	Ref.	97,81 ± 0,47	0,00	0,00	0,83 ± 0,17
29	Controle	120	97,31 ± 1,35	0,00	0,00	2,69 ± 0,21
30	CaMGly	120	0,00	0,64 ± 0,01	1,46 ± 0,01	97,90 ± 0,01
31	*HNbMoO <sub>6</sub>	120	62,84 ± 1,92	20,24 ± 0,65	2,35 ± 0,41	14,59 ± 0,89

Ref.= Refluxos realizados em metanol. As reações a temperatura de 120 °C foram conduzidas em reator fechado, razão molar álcool:óleo igual a 50:1. A porcentagem de sólido utilizada em todos os experimentos foi a 2% em relação a massa de óleo de soja utilizada. \*Os sólidos foram inseridos nos testes para efeito de comparação entre os sólidos ácidos e os básicos.

O experimento 20 refere-se a análise do óleo de soja puro e foi realizada para analisar a quantidade em porcentagem de triacilgliceróis inicial no óleo utilizado para os experimentos.

O experimento 21 foi utilizado como controle e consistiu em uma reação que levou em conta apenas a influência da temperatura entre os reagentes nas condições estipuladas para os testes, sem a adição de qualquer sólido a ser testado como catalisador, assim estabelecendo um parâmetro de comparação para quando fosse utilizado o catalisador. Desta forma pôde ser verificada a contribuição de cada sólido testado, na conversão dos triacilgliceróis aos ésteres metílicos.

Nos experimentos 22, 23 e 24 temos os resultados obtidos para as transesterificações do óleo de soja nas quais foram utilizados os glicerolatos de cálcio, monoglicerolato (CaMGly), diglicerolatos em fases CaDGly-1 e CaDGly-2. Neles pode-se observar que o monoglicerolato apresentou conversão em ésteres metílicos parcial de 62,79 %, enquanto que as fases de diglicerolatos mostraram conversões totais de 98,63 e 99,9 %, respectivamente. Apesar de ter sido obtida apenas uma conversão parcial com o monoglicerolato de cálcio, observou-se a formação de mono e diacilgliceróis com valores de 9,08 e 10,42 %, respectivamente e a fração residual de triacilgliceróis foi de apenas 14,45 %. Assim pode-se analisar que ao final do tempo de 2 horas estabelecido para a reação, a mesma ainda estava ocorrendo.

A atividade dos diglicerolatos certamente é referente a basicidade desses sólidos conforme observado nas análises qualitativas de sítios básicos. Como os três compostos apresentaram basicidade na faixa de pH entre 8,2 e 11, concluiu-se que a disponibilidade dos sítios básicos, ou acesso do substratos aos mesmos, é maior nas fases do diglicerolato (CaDGly-1 e CaDGly-2) do que no monoglicerolato de cálcio (CaMGly) devido as conversões em um mesmo tempo terem sido diferentes entre o monoglicerolato e as fases do diglicerolato.

Em 25 e 26, têm-se os valores de conversões obtidas com os monoglicerolatos de estrôncio e bário, os quais mostraram resultados da ordem de 99 %, muito provavelmente devido a basicidade apresentada nos testes qualitativos para a análise da presença de sítios básicos, a qual revelou que os compostos possuem valores de pH entre 8,2 e 11, e que diferentemente do observado para o monoglicerolato de cálcio, os sítios básicos existentes nos monoglicerolatos de estrôncio e bário devem estar mais disponíveis para a reação, pois, mostraram conversão total e não apenas parcial nas mesmas condições experimentais, quando comparados ao composto de cálcio.

O experimento 27, realizado com o monoglicerolato de zinco não mostrou conversão apreciável dos triacilgliceróis em ésteres metílicos, como pode ser observado na Tabela 11. O valor de conversão obtido foi igual a 0,79 %, praticamente o mesmo observado para a

reação controle, experimento 21. A inatividade do composto nas condições experimentais testadas está relacionada com a menor basicidade do monoglicerolato de zinco, em comparação aos demais glicerolatos, pois, a análise qualitativa da presença dos sítios básicos mostrou que o composto não apresenta basicidade como os compostos de cálcio, estrôncio e bário. O pH obtido para este composto foi abaixo de 8,2.

O composto  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$ , chamado na Tabela 11 apenas de  $\text{HNbMoO}_6$ , é um sólido com características superácidas e foi testado nas condições do experimento 28 para estabelecer uma comparação com os sólidos básicos sintetizados (glicerolatos), pois, ele apresentou atividade frente a esterificação metílica do ácido láurico (como discutido no item 5.1.2, Tabela 10).

A ausência de atividade verificada para este sólido, pois o valor de conversão (0,83 %) foi próximo ao obtido com o controle no experimento 21, pode estar relacionada a dois fatores principais: O primeiro seria a acessibilidade do substrato aos sítios ácidos de Lewis ou Brønsted presentes na estrutura e o segundo pode ter sido que a temperatura da reação, a qual foi realizada sob refluxo em metanol, provavelmente não forneceu energia suficiente para ativar a superfície do sólido para que ocorresse a catálise, seja pela liberação dos prótons para o meio de reação, ou facilitando a exposição dos sítios de Lewis existentes.

As diferenças na atividade catalítica observadas entre os glicerolatos e o sólido superácido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$  testado, além do que foi discutido acima, certamente estão vinculadas aos diferentes mecanismos de transesterificação para as catálises em meio alcalino e ácido, como pode ser observado nas Figura 2B e 59, respectivamente.

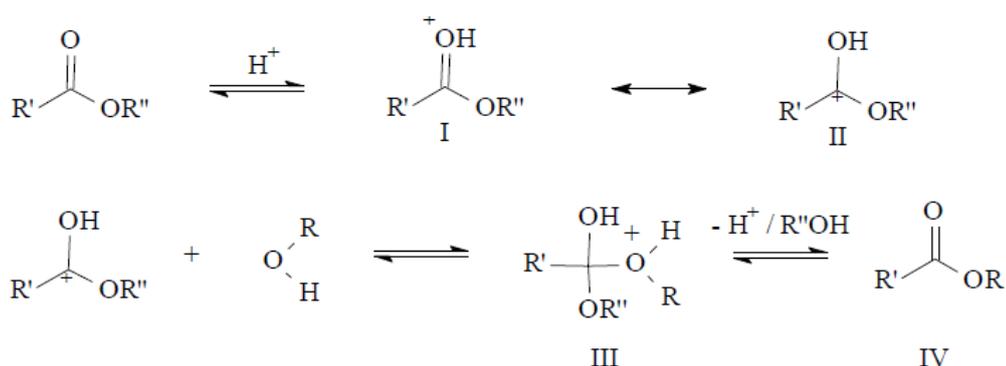


FIGURA 59 – MECANISMOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM MEIO ÁCIDO. (Schuchardt e colaboradores, 1998)

Na Tabela 11 ainda pode-se observar também os valores de conversão obtidos para os testes realizados em reator, conforme descrito no item 4.3.1, na temperatura de 120 °C para o monoglicerolato de cálcio e o para sólido superácido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$ ,

experimentos 29, 30 e 31, sendo que o experimento 29 refere-se ao controle térmico realizado para os testes em reator nessa temperatura.

O teste 30 foi realizado em reator devido ao monoglicerolato de cálcio (CaMGly) ter apresentado conversão parcial dos triacilgliceróis aos ésteres metílicos sob refluxo em metanol, conforme demonstrou o resultado obtido no experimento 22, visando dessa forma verificar se a conversão parcial em sistema aberto passaria a ser total em temperatura mais alta. O que se observou ocorrer a partir do valor igual a 97,90 % obtido no teste. Assim verificou-se que a temperatura e provavelmente também a pressão, visto que a reação em reator ocorreu em sistema fechado, influenciaram o aumento da atividade do monoglicerolato de cálcio. O teste 31 foi realizado a 120 °C para verificar se o composto  $\text{HNbMoO}_6 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2$ , também teria a sua atividade aumentada em relação ao experimento 28, realizado sob refluxo em metanol, na transesterificação metílica do óleo de soja.

Também foi observado para o sólido superácido um aumento na atividade catalítica para a reação realizada em reator. O valor obtido de conversão aos ésteres metílicos foi próximo a 15 % e ainda apresentou a produção de diacilgliceróis e monoacilgliceróis de 20,24 e 2,35 %, respectivamente, além de uma porcentagem residual de triacilgliceróis igual a 62,84 %.

Ao analisar os resultados de conversão dos triacilgliceróis aos respectivos ésteres metílicos obtidos na Tabela 11, especialmente os valores referentes aos experimentos de 23 até 26 e 30, os quais apresentaram conversões da ordem de 99 %, observou-se que a atividade apresentada pelos monoglicerolatos de cálcio, estrôncio, bário e as fases CaDGly-1 e CaDGly-2 do diglicerolato de cálcio, foi coerente com observado por outros autores como Silva (2009), que utilizou razões molares de 54:1 em reações de 3 horas na temperatura de 65 °C e obteve resultados entre 88 e 97 %, com os sólidos bismutato de sódio ( $\text{NaBiO}_3$ ) e óxido de bismuto contendo óxido de sódio ( $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ ).

Os valores de conversão em ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação do óleo de soja descritos na Tabela 11, também estão muito próximos aos observados por Kouzu e colaboradores (2009). Esses autores obtiveram valores com cerca de 95 a 98 % sob refluxo em metanol, utilizando o diglicerolato de cálcio sintetizados por eles, o qual é similar a fase CaDGly-1 obtida nesse trabalho.

No entanto, ao comparar os resultados obtidos por Cordeiro (2008<sup>b</sup>) que utilizou sólidos com características alcalinas, como os hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio ( $\text{ZnAl}/\text{Cl}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Cl}$  e  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{Cl}$ ) ou magnésio e alumínio ( $\text{Mg}_2\text{Al}/\text{NO}_3$ ), nas condições de razão molar igual a 48:1 no tempo de 2 horas, temperatura de 150 °C, nos quais ele obteve conversões entre 13 e 41 %, com os resultados obtidos para os glicerolatos

sintetizados nesse trabalho, verificou-se que estes últimos apresentaram maior atividade catalítica do que o hidróxidos duplos lamelares, pois apresentaram valores próximos a 99 %.

Como o monoglicerolato de zinco (ZnMGly) não apresentou atividade catalítica para a transesterificação metílica do óleo de soja nas condições sob refluxo em metanol, testes em reator fechado foram realizados para verificar se o composto seria ativo em temperaturas mais altas do que a atingida com o refluxo. As temperaturas utilizadas foram 80, 100 e 120 °C e nesse caso, também foi variada a razão molar entre álcool e óleo. As razões utilizadas foram iguais a 12:1 e 50:1, álcool:óleo.

Na Tabela 12 podem ser observados os resultados de conversão em ésteres metílicos obtidos com a utilização do monoglicerolato de zinco como catalisador em sistema fechado.

TABELA 12 – CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO O MONOGLICEROLATO DE ZINCO (ZnMGly) COMO CATALISADOR.

Exp		T (°C)	RM	Triacilglicerol (%)	Diacilglicerol (%)	Monoacilglicerol (%)	Ésteres (%)
32	Óleo	-	-	99,2 ± 0,7	0,00	0,00	0,00
33	Controle	120	50:1	97,3 ± 1,3	0,00	0,00	2,69 ± 0,2
34	ZnMGly	120	50:1	0,00	1,52 ± 0,5	0,00	98,4 ± 0,6
35	ZnMGly	100	50:1	16,7 ± 0,5	18,7 ± 0,9	0,00	64,6 ± 0,7
36	ZnMGly	80	50:1	85,4 ± 1,3	0,00	0,00	14,6 ± 0,3
37	ZnMGly	120	12:1	56,7 ± 0,5	0,00	0,00	43,3 ± 0,3
38	ZnMGly	100	12:1	78,7 ± 1,2	0,00	0,00	21,3 ± 0,5
39	ZnMGly	80	12:1	93,8 ± 0,3	0,00	0,00	6,21 ± 0,8

Ao serem comparados os resultados obtidos nos experimentos de 34 até 39 com o óleo puro e a reação controle (experimento 32 e 33, respectivamente), observou-se que o monoglicerolato de zinco (ZnMGly) em todos os testes realizados em reator mostrou atividade catalítica, diferente do obtido sob refluxo em metanol.

Dentre os experimentos realizados, o teste 34 foi o qual teve a maior conversão em ésteres metílicos. O valor de 98,4 % mostrou uma conversão praticamente total. Os demais experimentos, de 35 até 39, apresentaram valores de conversão parcial, como pode ser observado na Tabela 12, valores entre 6 e 64 %.

Foi observado também que comparando os experimentos 34, 35 e 36 entre si, os quais foram realizados com a mesma razão molar (50:1) e a temperatura foi variada de 80 a 120 °C e ao serem comparados os experimentos 34 e 37, nos quais a temperatura foi de 120 °C e as razões molares utilizadas foram 50:1 e 12:1, respectivamente, com o aumento da temperatura e da razão molar álcool:óleo, os valores de conversão tenderam a serem maiores.

A ativação do monoglicerolato de zinco nas reações realizadas em reator pode estar relacionada com a maior energia fornecida ao sistema pelo aumento da temperatura e

também pela pressão estabelecida no sistema pela volatilização do metanol. As pressões observadas no barômetro do reator, nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C, foram próximas a 1 bar, 2 bar e 6 bar, respectivamente.

O aumento da temperatura pode ter ativado os centros metálicos constituídos por  $Zn^{2+}$ , similarmente o que ocorre com o laurato de zinco, levando o sólido a atuar por um mecanismo via catálise ácida (Cordeiro, 2008<sup>b</sup>; Yan e colaboradores, 2009). Fato plausível haja vista que o ZnMGly não apresentou basicidade como os demais glicerolatos sintetizados.

A pressão exercida pelo componente mais volátil presente no meio de reação, no caso o metanol, pode ter favorecido a interação entre os reagentes e o catalisador, porque o aumento da pressão em maiores temperaturas pode interferir nas características físico-químicas do álcool como, por exemplo, sua densidade e miscibilidade do mesmo no óleo (Dabdoub e colaboradores, 2009; Gonzalez, 2012) e levando em consideração esses aspectos, pode-se explicar porque a razão molar entre o álcool e o óleo de 50:1 foi mais eficiente do que a 12:1.

#### *5.2.2.2 Testes de reutilização dos diglicerolatos de cálcio, fases CaDGly-1 e CaDGly-2 e dos monoglicerolatos de estrôncio e zinco frente a transesterificação metílica do óleo de soja*

A tabela 13 mostra os resultados de conversão aos ésteres metílicos obtidos a partir das reações de reuso dos sólidos: Diglicerolato de cálcio, fase CaDGly-1 e CaDGly-2 e monoglicerolato de estrôncio. Não foram realizados testes de reuso sob refluxo em metanol, para os sólidos monoglicerolato de cálcio, pois, este apresentou conversão parcial apenas, monoglicerolato de zinco, o qual não apresentou atividade catalítica nas condições de refluxo e para o monoglicerolato de bário, que apresentou alto grau de solubilização e decomposição após a primeira reação, sendo recuperada apenas uma pequena quantidade da massa inicial adicionada. No entanto, para o monoglicerolato de zinco, serão discutidos os testes de reuso realizados em reator.

A quantidade em massa recuperada dos sólidos após as reações para serem caracterizados e reutilizados ficou geralmente em torno de 60 a 70 % em relação a massa inicial. Observa-se nos experimentos de 40 até 44, que a fase CaDGly-1 do diglicerolato de cálcio foi a que melhor resultados apresentou, pois, pôde ser utilizado até 5 vezes, com atividade de conversão considerável até o terceiro reuso. A queda na atividade catalítica para o diglicerolato com a fase CaDGly-1 pode ser explicada a partir da observação do que ocorre com o sólido após cada reação, conforme observado pela caracterização por difração de raios X na Figura 60.

TABELA 13 – RESULTADOS PARA OS TESTES DE REUSO DOS GLICEROLATOS DE CÁLCIO CaDGly-1 E CaDGly-2, E ESTRÔNCIO (SrMGly) EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA.

Exp	T (°C)	Triacilglicerol (%)	Diacilglicerol (%)	Monoacilglicerol (%)	Ésteres (%)	
<b>CaDGly-1</b>						
40	1ª reação	Refluxo	0,00	0,00	0,72 ± 0,40	99,28 ± 0,40
41	1º reuso	Refluxo	0,00	0,00	1,34 ± 0,15	98,66 ± 0,15
42	2º reuso	Refluxo	1,05 ± 0,27	0,00	2,52 ± 0,22	96,43 ± 0,49
43	3º reuso	Refluxo	9,32 ± 0,10	7,18 ± 0,65	0,00	82,84 ± 0,60
44	4º reuso	Refluxo	99,7 ± 0,3	0,00	0,00	0,00
<b>CaDGly-2</b>						
45	1ª reação	Refluxo	0,00	0,00	0,00	99,3 ± 0,10
46	1º reuso	Refluxo	99,8 ± 0,10	0,00	0,00	0,00
<b>SrMGly</b>						
47	1ª reação	Refluxo	0,00	0,00	0,8 ± 0,20	99,8 ± 0,20
48	1º reuso	Refluxo	30,8 ± 0,50	17,3 ± 0,10	6,8 ± 0,10	45,0 ± 0,10

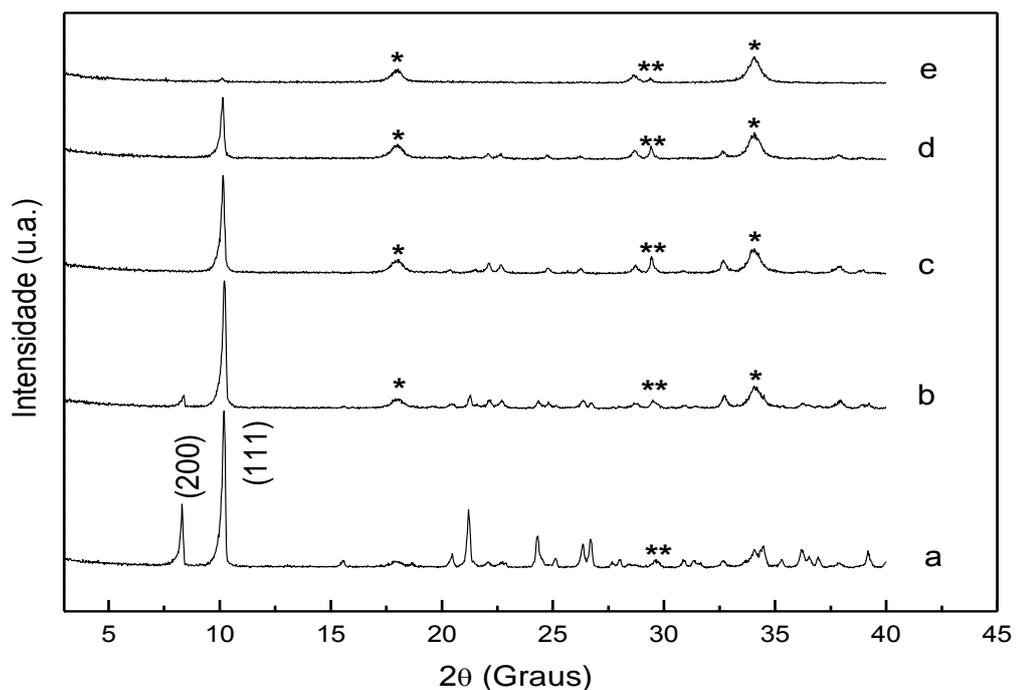


FIGURA 60 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA O DIGLICEROLATO DE CÁLCIO DE FASE CaDGly-1 APÓS CADA REAÇÃO. (a) PRIMEIRA REAÇÃO, (b) PRIMEIRO (c) SEGUNDO (d) TERCEIRO e (e) QUARTO REUSOS. (\*)  $\text{Ca(OH)}_2$  E (\*\*)  $\text{CaCO}_3$ .

Observa-se que após cada reação ocorreu uma decomposição do sólido, segregando gradativamente fases referentes ao hidróxido e ao carbonato de cálcio que são inativas como será descrito em seguida.

Após a primeira reação e primeiro reuso, observa-se o desaparecimento do pico (200) e a manutenção do pico (111) presentes na fase CaDGly-1 até o terceiro reuso. Isso mostra que boa parte da atividade catalítica dessa fase é relativa a face que contém os

planos (111) e a maior estabilidade em relação a fase CaDGly-2, deve ser ocasionada pela morfologia e tamanho dos cristais, conforme observado na Figura 44, pois, como são os cantos dos cristais que possuem a face (111), provavelmente os ataques prejudiciais à estrutura acontecem menos intensamente nessa região do cristal, enquanto que para a fase CaDGly-2, a qual possui uma orientação dos cristais maior ao longo do eixo “c” segundo os planos (200) e por consequência um crescimento preferencial desses cristais no plano “xy”, conforme pode ser observado na Figura 51, os ataques danosos à estrutura devem ser mais pronunciados na superfície que contem os planos (200), porque após a primeira reação já ocorre a total decomposição da fase CaDGly-2 (ver Figura 61a), mesmo que estes planos sejam referentes ao topo ou base das lamelas, que geralmente são regiões inativas ou de baixa atividade em sólidos lamelares.

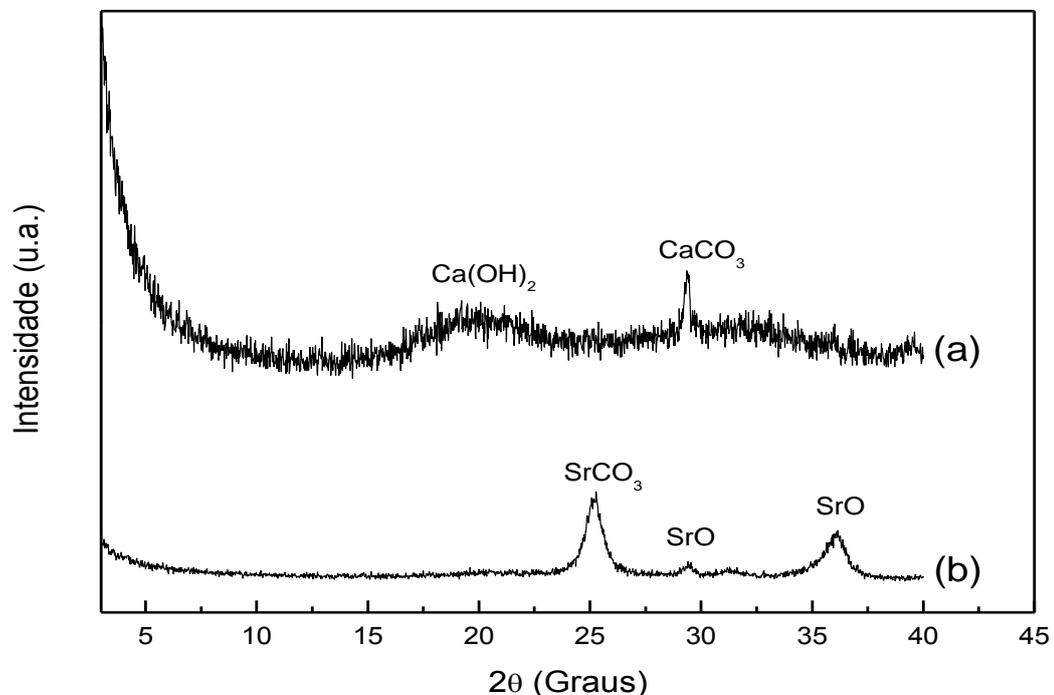


FIGURA 61 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA OS COMPOSTOS: DIGLICEROLATO DE CÁLCIO EM FASE CaDGly-2 E MONOGLICEROLATO DE ESTRÔNCIO, APÓS CADA REAÇÃO. EM (a) DECOMPOSIÇÃO DA FASE CaDGly-2 EM HIDRÓXIDO E CARBONATO DE CÁLCIO E EM (b) DECOMPOSIÇÃO DO SrMGly EM CARBONATO E ÓXIDO DE ESTRÔNCIO.

A partir dos experimentos 45 e 46, observou-se que a fase CaDGly-2 do diglicerolato de cálcio mostrou uma boa atividade somente para a primeira reação, conversão próxima a 99 % e perda total de atividade já no primeiro reuso, pois, se decompôs na mistura inativa de hidróxido e carbonato de cálcio após a primeira reação.

Uma possibilidade para esse fato é que os oxigênios presentes na estrutura estariam voltados para a superfície da lamela, expondo assim uma grande quantidade de sítios básicos, como poder ser observado na Figura 48.

Os resultados dos experimentos 47 e 48 (tabela 13) mostraram que o monoglicerolato de estrôncio, apesar de apresentar uma excelente atividade para a primeira reação, 99,8 % de conversão, teve sua atividade reduzida substancialmente após o primeiro reuso para 45 %, pois, ocorreu a decomposição do monoglicerolato de estrôncio a uma mistura de carbonato e óxido de estrôncio como pode ser observado na Figura 61b.

A atividade observada para o monoglicerolato de estrôncio para o primeiro reuso, provavelmente é devido a presença do óxido de estrôncio gerado pela decomposição do composto SrMGly após a primeira reação, porque conforme observado na Tabela 14, nas condições de reação utilizadas o óxido de estrôncio, devido a sua alta basicidade, apresentou elevado valor de conversão, enquanto que o carbonato de estrôncio não apresentou atividade, experimentos 53 e 54 (Hattori, 2004; Kouzu, 2008b).

Em relação a atividade das fases do diglicerolato de cálcio, CaDGly-1 e CaDGly-2, observou-se que a primeira além de apresentar alta atividade em mais de um ciclo de reação, também foi a mais estável das duas.

No entanto, como pode ser observado a partir dos dados reportados na Tabela 14, as fases segregadas após a primeira reação não influenciaram nos valores de conversão obtidos a partir do primeiro reuso, pois, os testes realizados com carbonato e hidróxido de cálcio comerciais, não apresentaram atividade nas condições de reação utilizadas, experimentos 49 e 50.

Assim, no quarto reuso a atividade do sólido cessou devido a existir apenas uma mistura inativa entre hidróxido e carbonato de cálcio.

TABELA 14 – RESULTADOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL UTILIZANDO COMPOSTOS CONTENDO CÁLCIO E ESTRÔNCIO.

Exp.	Composto	T (°C)	Triacilglicerol (%)	Diacilglicerol (%)	Monoacilglicerol (%)	Ésteres (%)
20	Óleo	-	98,27 ± 1,20	0,00	0,00	0,00
21	Controle	-	97,99 ± 0,62	0,00	0,00	0,87 ± 0,03
49	CaCO <sub>3</sub>	Refluxo	98,58 ± 0,01	0,00	0,00	0,95 ± 0,00
50	Ca(OH) <sub>2</sub>	Refluxo	98,60 ± 0,01	0,00	0,00	0,91 ± 0,00
51	CaCl <sub>2</sub>	Refluxo	98,71 ± 0,03	0,00	0,00	0,91 ± 0,03
52	CaO	Refluxo	98,58 ± 0,03	0,00	0,00	0,80 ± 0,03
53	SrO	Refluxo	0,00	0,00	0,9 ± 0,10	99,1 ± 0,10
54	SrCO <sub>3</sub>	Refluxo	98,4 ± 0,10	0,00	0,00	0,8 ± 0,10
55	SrCl <sub>2</sub>	Refluxo	98,3 ± 0,20	0,00	0,00	0,0 ± 0,10

Reações conduzidas sob refluxo de metanol. Razão molar álcool:óleo igual a 50:1 e 2% de sólido adicionado em relação a massa de óleo utilizada.

A Tabela 14 é constituída por resultados de conversão oriundos de testes com compostos comerciais de cálcio e estrôncio, como hidróxido, carbonato, óxido e cloreto,

pois, excetuando-se os cloretos, os demais podem ser prováveis produtos de decomposição dos glicerolatos sintetizados nesse trabalho. Desta forma, os resultados presentes na Tabela 14 serão utilizados para verificar a influência da possível presença de óxido, hidróxido ou carbonato na composição dos glicerolatos sintetizados e testados como catalisadores.

O experimento 52, realizado com o óxido de cálcio sem tratamento, o qual também poderia ser um produto de decomposição dos glicerolatos de cálcio, não apresentou valores de conversão nas condições experimentais testadas, diferente do observado por Granados e colaboradores (2010). No entanto, não foi observado óxido de cálcio como fase segregada entre os glicerolatos de cálcio nas Figuras 60 e 61.

Os experimentos 51 e 55, foram conduzidos devido a solubilidade desses cloretos em metanol, para dessa forma avaliar a influência dos centros metálicos  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  livres no meio de reação e como não foram observadas conversões para esses testes, pode-se inferir que a atividade dos glicerolatos sintetizados não advém somente dos sítios metálicos, mostrando dependência da coordenação do ligante aos centros metálicos.

Na tabela 15 são apresentados os resultados obtidos para os testes de reuso do monoglicerolato de zinco em reator. Para esses testes foi utilizada a condição na qual o monoglicerolato de zinco apresentou maior conversão. Experimento 34 conforme descrito na Tabela 12. As condições foram: Razão molar álcool:óleo igual a 50:1, temperatura de 120 °C, tempo de duas horas para as reações e porcentagem de catalisador de 2 % em relação a massa de óleo de soja utilizada.

A massa recuperada após cada reação foi em torno de 65 a 70 % da massa inicial adicionada no reator e as quantidades dos reagentes foram sempre corrigidas para manter as proporções das condições. Pode-se observar que a atividade do sólido foi mantida pelo menos até o 3º reuso com conversões acima de 90 %. Em relação a primeira reação, cuja conversão foi de 98,4 %, os reusos 1º, 2º e 3º apresentaram leves quedas para 95, 94 e 89 %, respectivamente.

TABELA 15 – RESULTADOS PARA OS TESTES DE REUSO DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO (ZnMGly) EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA.

Exp.	T (°C)	Triacilglicerol (%)	Diacilglicerol (%)	Monoacilglicerol (%)	Ésteres (%)
<b>ZnMGly</b>					
58	1ª reação*	0,00	1,52 ± 0,5	0,00	98,4 ± 0,6
59	1º reuso	1,44 ± 0,1	3,43 ± 0,6	0,00	95,1 ± 0,6
60	2º reuso	1,57 ± 0,2	3,57 ± 0,3	0,00	94,9 ± 0,2
61	3º reuso	6,43 ± 0,5	4,43 ± 0,5	0,00	89,1 ± 0,3

\*O EXPERIMENTO 58 É REFERENTE AO MESMO VALOR DE CONVERSÃO OBTIDO NO EXPERIMENTO 34 PRESENTE NA TABELA 12.

Essas quedas podem estar relacionadas mais as correções nas quantidades dos reagentes em função da massa de catalisador recuperada, que tem influência nas condições de reação em relação ao ambiente do reator, do que na desativação do sólido propriamente, porque pelo menos estruturalmente não foi observada nenhuma alteração na estrutura do monoglicerolato de zinco, como pode ser observado pelas caracterizações do sólido após as reações, por difração de raios X (Figura 62) e FTIR (Figura 63).

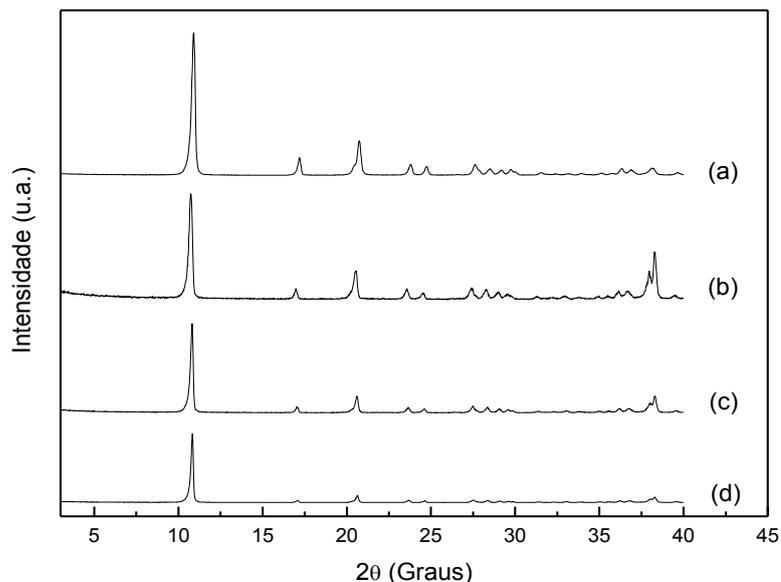


FIGURA 62 – PERFIL DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO ZnMGly OBTIDOS APÓS CADA REAÇÃO. (a) ZnMGly INICIAL E SÓLIDOS RECUPERADOS APÓS O (b) PRIMEIRO (c) SEGUNDO E (d) TERCEIRO REUSO.

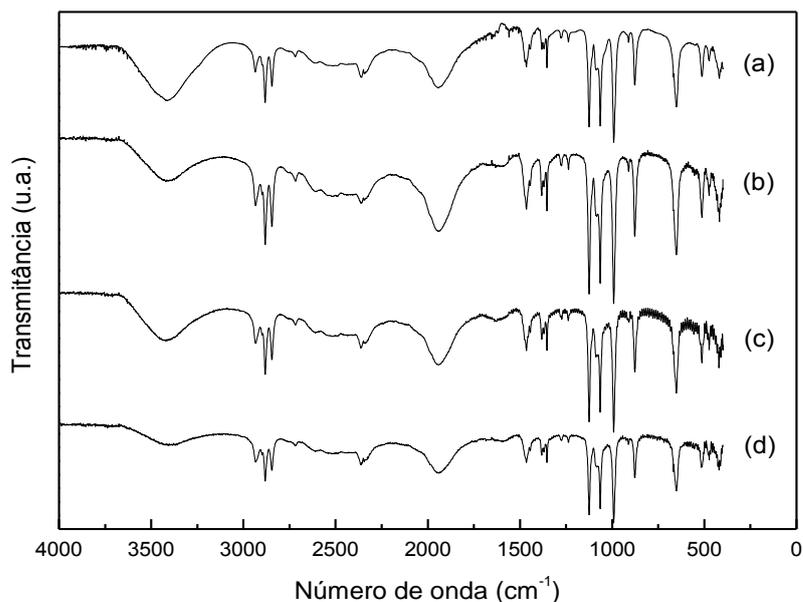


FIGURA 63 – ESPECTROS DE FTIR DO ZnMGly OBTIDOS APÓS CADA REAÇÃO. (a) ZnMGly INICIAL E SÓLIDOS RECUPERADOS APÓS O (b) PRIMEIRO (c) SEGUNDO E (d) TERCEIRO REUSO.

### 5.2.2.3 Transesterificação etílica

A transesterificação do óleo de soja com etanol apresentou valores mais baixos de conversão nas condições de reação utilizadas, quando comparados aos resultados obtidos nas reações com metanol, como pode ser observado na Tabela 16.

TABELA 16 – RESULTADOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ETANOL.\*\*\*

Exp.	Composto	T (°C)	Triacilglicerol (%)	Diacilglicerol (%)	Monoacilglicerol (%)	Monoésteres (%)
62	CaMGly	Refluxo	94,0 ± 1,1	0,00	0,00	6,00 ± 0,6
63	CaDGly-1	Refluxo	60,9 ± 0,8	0,00	0,00	39,1 ± 0,9
64	CaDGly-2	Refluxo	91,9 ± 1,2	0,00	0,00	8,11 ± 0,8
65	SrMGly	Refluxo	82,3 ± 0,9	0,00	0,00	17,7 ± 0,2
66	BaMGly	Refluxo	76,1 ± 1,2	0,00	0,00	23,9 ± 0,8
67	ZnMGly*	120	72,4 ± 2,38	16,0 ± 1,67	1,31 ± 0,21	10,3 ± 0,96
68	ZnMGly**	120	95,2 ± 1,41	3,39 ± 0,64	0,14 ± 0,06	1,26 ± 0,73

NOTA: \*Reação conduzida em reator fechado com razão molar álcool:óleo igual a 50:1. \*\*Reação conduzida em reator fechado com razão molar álcool:óleo igual a 12:1. \*\*\*A porcentagem de sólido utilizada em todos os experimentos foi a 2% em relação a massa de óleo de soja utilizada.

Muito provavelmente a baixa atividade dos sólidos na etanólise do óleo de soja, está relacionada à menor reatividade do etanol em relação ao metanol em reações de transesterificação do óleo de soja, como relatado por Silva e colaboradores (2013). Os resultados obtidos a partir das condições de razão molar (RM) álcool:óleo igual a 50:1, porcentagem de sólido adicionada em relação a massa de óleo igual a 2 % e temperatura de refluxo do etanol, experimentos de 62 a 66, mostraram que os monoglicerolatos de cálcio, bário e estrôncio apresentaram conversões de 6,00, 23,9 e 17,7 %, enquanto que as fases do diglicerolato de cálcio, CaDGly-1 e CaDGly-2, mostraram resultados iguais a 39,1 e 8,11 %, respectivamente. Esses dois últimos resultados novamente evidenciam a maior atividade do composto CaDGly-1, o qual contém a face (111) preferencialmente orientada, cujos cristais cresceram ao longo da direção perpendicular a esse plano. O monoglicerolato de zinco foi testado em reações de etanólise do óleo de soja em reator na temperatura de 120 ° e razões molares entre o álcool e o óleo, iguais a 50:1 e 12:1, experimentos 67 e 68, respectivamente. Assim como os demais sólidos citados acima, o composto também apresentou baixa atividade frente a este tipo de reação, com conversões para os testes 67 e 68 iguais a 10,3 e 1,26 %, respectivamente.

### 5.2.3 Conclusões parciais

Os glicerolatos de cálcio foram obtidos como monoglicerolato e diglicerolato, este último apresentou-se na forma de duas fases, no que se refere a orientações preferenciais

de crescimento dos cristais, uma ao longo perpendicular à direção (111) chamada de CaDGly-1 e outra perpendicular à direção (200) denominada CaDGly-2.

A atividade dos glicerolatos de cálcio e estabilidade estrutural foi diferente para cada caso. O monoglicerolato de cálcio (CaMGly) apresentou conversões parciais em reações de transesterificação metílica do óleo de soja na condição de refluxo em metanol, valores próximos a 65 %, mas quando utilizado nas reações em reator e com temperatura mais elevada, a sua atividade foi perto de 99 %, uma conversão praticamente total.

Os diglicerolatos nas fases CaDGly-1 e CaDGly-2, tiveram comportamentos de conversão em uma primeira reação muito parecidos, valores próximos a 99 %, no entanto em uma primeira reutilização dos sólidos, apenas a fase CaDGly-1 mostrou-se ativa. Embora apresentem estabilidades térmicas semelhantes como atestado por TGA/DTA, a fase CaDGly-2 se decompôs em uma mistura entre carbonato e hidróxido de cálcio logo na primeira reação, enquanto que a fase CaDGly-1, apesar de também segregar fases referentes a carbonato e hidróxido de cálcio, manteve a atividade até um 3º reuso e inativação no 4º reuso, devido a sua decomposição total aos outros dois compostos de cálcio.

Muito provavelmente a diferença na atividade entre as fases está ligada a exposição da superfície mais ativa, pois, a partir dos resultados de conversão e caracterizações antes e após as reações, observados para ambas as fases está ligada à face 111 dos cristais.

Os monoglicerolatos de estrôncio (SrMGly) e bário (BaMGly), embora possuam estabilidades térmicas semelhantes aos diglicerolatos de cálcio, foram ativos somente na primeira reação, com conversões de cerca de 99 %, no entanto, a atividade parcial (cerca de 45 %) para o sólido recuperado após os testes com o SrMGly não foi referente somente ao composto sintetizado, mas sim a fase de óxido de estrôncio segregada pela decomposição do monoglicerolato de estrôncio. O composto BaMGly foi recuperado com uma quantidade em massa bem abaixo da inserida no meio de reação após a primeira reação e também apresentou decomposição, desta forma não foram realizados testes de reuso para este sólido.

O monoglicerolato de zinco sintetizado, apesar de não ter apresentado atividade catalítica em reações conduzidas sob refluxo em metanol, teve alta atividade nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja realizadas em reator, onde a melhor conversão foi próxima a 98 %. O aumento da atividade deste sólido teve influência significativa principalmente da temperatura. Este composto ainda apresentou estabilidade estrutural mesmo após o 3º reuso, mostrando-se bastante promissor como catalisador em reações de transesterificação metílica do óleo de soja.

Os testes para a transesterificação etílica do óleo de soja tiveram resultados bem abaixo daqueles obtidos para os testes realizados metanol. A melhor conversão dos

triacilgliceróis aos ésteres etílicos foi obtida com a fase CaDGly-1 do diglicerolato de cálcio, evidenciando mais uma vez a maior atividade catalítica dos cristais nos quais a face exposta é a direção 111.

Os resultados obtidos para os testes de transesterificação metílica do óleo de soja realizados com o sólido superácido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2M}$ , nas condições de refluxo em metanol e reator, 0,83 e 14,59 %, respectivamente, foram abaixo dos observados para os glicerolatos sintetizados. Isso mostrou que os sólidos básicos e, portanto o mecanismo via catálise básica foi mais eficiente nas condições realizadas. Com exceção do provável mecanismo de atuação do monoglicerolato de zinco, o qual mostrou ser menos básico, mas que nas condições em reator teve a suas propriedades catalíticas aumentadas provavelmente por fatores de temperatura e pressão. Assim justificando o uso dos glicerolatos e não dos sólidos superácidos em reações de transesterificação metílica do óleo de soja.

## 6.CONCLUSÃO

Os sólidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-HNO}_3\text{-X}$ ,  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-X}$  e  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-X}$  (onde  $X= 2, 4$  ou  $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram obtidos em suas formas hidratadas e algumas amostras quando aquecidas sob vácuo a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  deram origem as formas anidras.

Todos os compostos sintetizados apresentaram semelhanças estruturais, como observado pelas técnicas de caracterização utilizadas, assim como os resultados para os testes catalíticos foram também muito semelhantes entre si para todos os casos.

A utilização de diferentes ácidos na síntese dos compostos não teve o efeito esperado para gerar diferenças estruturais, de forma que fossem obtidas atividades catalíticas diferenciadas para cada composto sintetizado. No entanto, na esterificação metílica de ácido láurico, todos os sólidos sintetizados apresentaram valores de conversão acima do verificado para a reação controle, de forma geral se mantiveram na faixa entre 60 e 65 %, o que representa em media um aumento em pontos percentuais próximo a 20 p.p. em relação à conversão térmica.

Desta forma, os sólidos possuíram influencia significativamente positiva na cinética da reação, atuando como catalisadores.

Como ocorreram semelhanças estruturais e de atividade entre todos os sólidos superácidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-ÁCIDO-X}$  sintetizados, os testes em reações de transesterificação metílica do óleo de soja foram realizados apenas com um destes compostos, o sólido  $\text{HNbMoO}_6\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-2}$ , no entanto o mesmo não apresentou atividade apreciável em condições de refluxo e baixa atividade nas condições em reator, valores iguais a 0,83 e 14,59 %, respectivamente.

Os glicerolatos de cálcio foram obtidos como monoglicerolatos e diglicerolatos e os de estrôncio, bário e zinco foram obtidos na forma de seus monoglicerolatos. Com exceção do monoglicerolato de zinco, todos os demais apresentaram basicidade entre 8,2 e 11 em valores de pH e isso influenciou diretamente na atividade desses sólidos nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja.

Em testes sob refluxo em metanol e também em reator fechado, as melhores conversões obtidas foram em torno de 99 %. No entanto, somente os compostos monoglicerolato de zinco ( $\text{ZnMGly}$ ) e o diglicerolato de cálcio em fase  $\text{CaDGly-1}$ , foram passíveis de reutilização, o primeiro sendo muito ativo e estável em testes utilizando o reator, mostrando-se muito promissor como catalisador para a produção de biodiesel e o segundo com atividade até um 3º reuso.

Com base nos testes de esterificação metílica do ácido láurico e transesterificação metílica do óleo de soja realizados para os compostos superácidos  $\text{HNbMoO}_6\text{-ÁCIDO-X}$  e para os sólidos com propriedades alcalinas, os glicerolatos de cálcio, estrôncio, bário e

zinc, foi possível concluir que se justifica a utilização dos glicerolatos em reações de transesterificação do óleo de soja, pois estes apresentaram melhores resultados do que os observados para o sólido superácido testado nas mesmas reações e como os glicerolatos apresentam características alcalinas, o que impede o uso destes em reações de esterificação de ácidos graxos, os sólidos superácidos podem suprir essa lacuna na produção de ésteres metílicos.

Devido a facilidade de obtenção e uso de materiais baratos (inclusive o glicerol que é coproduto da produção de biodiesel), o monogliceroalto de zinco possui grande potencial de ser utilizado em reações de esterificação metílica de óleo de soja em larga escala, na obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos.

## 7. ETAPAS FUTURAS

Como etapas de um trabalho futuro, a partir do observado nessa tese, pode-se sugerir as seguintes ações:

- Para os sólidos  $\text{HNbMoO}_6$ -ÁCIDO-X

Averiguação de possíveis alterações de estados de oxidação nos metais presentes na estrutura dos sólidos  $\text{HNbMoO}_6$ , assim como novas condições de reação, nas quais os sólidos possam atuar com maior eficiência e inserção de outros cations metálicos com o objetivo de aumentar a acidez e por consequência a atividade do sólido.

- Para os glicerolatos, Monoglicerolato de zinco e diglicerolato de cálcio em fase CaDGly-1

Para o monoglicerolato de zinco, averiguar a lixiviação de cations  $\text{Zn}^{2+}$  para o meio de reação, buscar propor um mecanismo de atuação catalítica mais preciso do mesmo, minimizar a perda de massa nas operações unitárias, utilizá-lo em reações de transesterificação de outros óleos vegetais e tentar montar um processo em maior escala.

Para o diglicerolato de cálcio em fase CaDGly-1, estabelecer testes de reatividade em condições que minimizem a decomposição do sólido à mistura entre carbonato e hidróxido de cálcio ou mesmo montar um processo de recuperação do diglicerolato a partir dos produtos de decomposição, haja vista que eles podem ser utilizados para a síntese da fase CaDGly-1 em reações com o próprio glicerol gerado como coproduto da transesterificação dos triacilgliceróis.

## 8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKANNI, M. S.; OKOH, E. K.; BURROWS, H. D.; ELLIS, H. A. The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review. **Thermochimica Acta**, 208, 1- 41, 1992. American Chemical Society Report, Technology Vision 2020: The Chemical Industry, December 1996.
- ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, 133-135, 548-554, 2008.
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, 163, 3-9, 2011.
- ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. Metodologia Para Estudo da Porosidade de Dolomita em Ensaio de Sulfatação Interrompida. **Química Nova**, 33, N° 8, 1732 – 1738, 2010.
- BAIK, S. M.; HAN, J.; KIM, J.; KWON, Y. Effect of deactivation and reactivation of palladium anode catalyst on performance of direct formic acid fuel cell (DFAFC). **International Journal of Hydrogen Energy**. 36, 14719-16724, 2011.
- BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais**. Curitiba, 2012. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Paraná.
- BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, 212, 17–60, 2001.
- BENESI, H. A. Acidity of catalyst surfaces. I. Acid strength from colors adsorbed indicators. Contribution from the shell development company. 78, 5490 – 5494, 1956.
- BHUVANESH, N. S. P.; GOPALAKRISHNAN, J. Synthesis of Rutile-Related Oxides,  $\text{LiMMoO}_6$  (M= Nb, Ta), and Their Proton Derivates. Intercalation Chemistry of Novel Bronsted Acids,  $\text{HMMoO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . **Inorganic Chemistry**, 34, 3760-3764, 1995.
- BHUVANESH, N. S. P.; PRASAD, R. B.; SUBRAMANIANB, C. K.; GOPALAKRISHNAN, J. Non-linear optical response of rutile-related oxides,  $\text{LiM}^{\text{V}}\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6$ , and their derivatives obtained by ion-exchange and intercalation. **Chemical Communications**, 289-290, 1996.
- CANACKI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of agricultural engineers**. 42, 1203-1210, 1999.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry**. Fifth Edition. USA: Springer, 2007.
- CENTI G.; PERATHONER S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**. 107, 3-15, 2008.
- CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**, 1-21. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. ISBN: 3-527-30574-2.
- CID, R.; PECCHI, G. Potentiometric Method for Determining the Number of and Relative Strength of Acid Sites in Colored Catalysts. **Applied Catalysis**, 14, 15 – 21, 1985.

CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogeneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica**. Curitiba, 2008<sup>b</sup>. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Paraná.

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

CORMA, A. Solid Acid Catalysts. **Solid State & Materials Science**, 2, 63-75, 1997.

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

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quimica Nova*, 32, 3, 776-792, 2009.

DAS, J.; KHUSHALANI, D. Nonhydrolytic route for synthesis of ZnO and its use as a recyclable photocatalyst. **Journal of Physical Chemistry C**, 114, 2544-2550, 2010.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. **Energy Conversion and management**, 48, 937–941, 2007.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, 22, 207-2017, 2008.

DONG, H., FELDMANN, C. Porous ZnO platelets via controlled thermal decomposition of zinc glycerolate. **Journal of Alloys and Compounds**, 513, 125– 129, 2012.

EI-AMIN, M. **Mass transfer in multiphase systems and its application**. InTech: Rijeka, 433-458, 2011.

EVORA, M. C.; GONÇALES, O. L.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; SILVA, L. G. A. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 12, nº 1, 60-68, 2002.

FECHETE, I.; WANG, YE; VÉDRINE, J. C. The past, present and the future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, 189, 2-27, 2012.

FRASSARD, J.; PETRAKIS, L. **The Acidity and Basicity of solids: Intrinsic Properties of the Surface, its Structure and Composition**, pg. 237–253. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994. ISBN: 0-7923-3110-9.

FUJII, K.; KONDO, W. Calcium Gliceroxides Formed in System os Calcium Oxide-Glycerol. **Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 359, 296-304, 1968.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Catalytic Action of Sulfated Tin Oxide for Etherification and Esterification in Comparison with Sulfated Zirconia. **Applied Catalysis A: General**, 269, 187 -191, 2004.

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

GERHARD ERTL. Heterogeneous catalysis on atomic scale. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 182-183, 5-16, 2002.

GILLESPIE, R. J.; PEEL, T. E. The Hammett Acidity Function for Some Superacid Systems II. The Systems  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HSO}_3\text{F}$ ,  $\text{KSO}_3\text{F-HSO}_3\text{F}$ ,  $\text{HSO}_3\text{F-SO}_3$ ,  $\text{HSO}_3\text{F-AsF}_5$ ,  $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$  and  $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5\text{-SO}_3$ . **Journal of American Chemical Society**, 95, 5173-5178, 1973.

GONZALEZ, S. L. **Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo do fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico**. Florianópolis, 2012. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

GRANADOS, M. L.; ALBA-RUBIO, A. C.; VILA, F.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R. Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. **Journal of Catalysis**, 276, 229–236, 2010.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements (2<sup>th</sup> ed.)**, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.

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

HAMBLEY, T. W.; SNOW, M. R. The Crystal and Molecular Structure of Zinc (II) Monoglycerolate. **Australian Journal of Chemistry**, 36, 1249-1253, 1983.

HAMMETT, L. P.; DEYRUP, A. J. A series of simple basic indicators . I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water. Contribution from the department of chemistry, 54, 2721 – 2738, Columbia University, 1932.

HATTORI, H. Solid base catalysts: Generation, characterization and catalytic behavior of basic sites. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, 47, 2, 67 – 81, 2004.

HAZIMAH, A. H.; BADRI, M.; CROUSE, K. A.; MANAS, A. R. Some Complexes of Glycerol and Their Applications. **Palm Oil Development**, 35, 8-10, 2001.

HE, J.; LI, Q. J.; TANG, Y.; YANG, P.; LI, A.; LI, R.; LI, H. Z. Characterization of  $\text{HNbMoO}_6$ ,  $\text{HNbWO}_6$  and  $\text{HTiNbO}_5$  as Solid Acids and Their Catalytic Properties for Esterification Reaction. **Applied Catalysis A: General**, 443 – 444, 145 – 152, 2012.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**, 86–89. Giz, Editorial, Brasil, 2004.

ISSOPOULUS, P. B. Colorimetric Determination of Dihydralazine Sulfate Using Paramolybdate Anion as an Oxidizing Agent. **International Journal of Pharmaceutics**, 61, 261-264, 1990.

JIANG, P.; SONG, Y.; DONG, Y.; YAN, C.; LIU, P. Zinc glycerolate with lanthanum stearate to inhibit the thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, 127, 3681-3686, 2013.

KHDER, A. S.; EL-SHARKAWY, E. A.; EL-HAKAM, S. A.; AHMED, A. I. Surface Characterization and catalytic Activity of Sulfated Tin Oxide Catalyst. **Catalysis Communications**, 9, 769-777, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel Handbook**. Champaign, Illinois, 2005.

KONG, L.; YANG, J. X.; CHENG, L. J.; WANG, P.; ZHOU, H. P.; WU, J. Y.; TIAN, Y. P.; JIN, B. K.; TAO, X. T. Time-Dependent Morphology Evolution and Density Functional Theory Calculations to Study Crystal Growth Process of a Triphenylamine Nanorod. **Journal of Molecular Structure**, 1059,144–149, 2014.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and Its Application to Biodiesel Production. **Fuel**, 87, 2798 – 2806, 2008<sup>b</sup>.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, 334, 357-365, 2008<sup>a</sup>.

KOUZU, M.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J.; TSUNOMORI, M. Heterogeneous Catalysis of Calcium Oxide Used for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol. **Applied Catalysis A: General**, 355, 94 – 99, 2009.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. S.; WAKABAYASHI, K.; TSUNOMORI, M. Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters. **Applied Catalysis A: General**, 390, 11–18, 2010.

KRISHNA S. H. Developments and trends in enzyme catalysis in nonconventional media. **Biotechnology advances**, 20, 239-267, 2002.

KUMAR, P.; JASRA, R. V.; BHAT, T. S. G. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 34, 1440 – 1448, 1995.

LI, J.; LI, H.; WANG, Z.; CHEN, L.; HUANG, X. The Study of Surface Films Formed on SnO Anode in Lithium Rechargeable Batteries by FTIR Spectroscopy. **Journal of Power Sources**, 107, 1-4, 2002.

LI, J.; LI, J.; Effects of Solidification Rate and Temperature Gradient on Microstructure and Crystal Orientation of Co<sub>32</sub>Ni<sub>40</sub>Al<sub>28</sub> Alloys. **Materials Letters**, 68, 40–43, 2012.

LISBOA, F. S.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Esterification of Free Fatty Acids Using Layered Carboxylates and Hydroxide Salts as Catalysts. **Topics in Catalysis**, 54, 474-481, 2011.

LOTERO, E.; GOODWIN, J. G., JR.; BRUCE, D. A.; SUWANNAKARN, K.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E. **Catalysis: A Specialist Periodical Report – The Royal Society of Chemistry**. 19, 41 – 84, 2006.

LUO, J. Y.; GONG, L.; TAN, H. D.; DENG, S. Z.; XU, N. S.; ZENG, Q. G.; WANG, Y. Study of the catalyst poisoning and reactivation of Pt nanoparticles on the surface of WO<sub>3</sub> nanowire in gasochromic coloration. **Sensors and Actuators B**, 171–172, 1117–1124, 2012.

MA, F.; HANNA, A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, 70, 1 – 15, 1999.

MACHADO, G. S.; UCOSKI, G. M.; LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. Cationic and anionic metalloporphyrins simultaneously immobilized onto raw halloysite nanoscrolls catalyze oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General**, 460–461, 124–131, 2013.

MACHADO, G. S.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General**, 413–414, 94–102, 2012.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, 29, No. 2, 358–364, 2006.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno. **Química Nova**, 28, No. 2, 264-273, 2005.

MARUYAMA, S. A. **Benzoatos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Benzoato de Metila**. Curitiba, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná.

MOLESKI, R.; LEONTIDIS, E.; KRUMEICH, F. Controlled production of ZnO nanoparticles from zinc glycerolate in a sol–gel silica matrix. **Journal of Colloid and Interface Science**, 302, 246–253, 2006.

MONJE, I. E.; SÁNCHEZ, A. E.; MONDRAGÓN, F. Glicerolatos de metales alcalinos y sus posibles aplicaciones para el almacenamiento de hidrógeno. **Energética**, 38, 21–26, 2007.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da Acidez na Catálise em Estado Sólido. **Química Nova**, 32, No 2, 538-542, 2009.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. Hand Book of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, United States of American, 1995.

MUDALIGE, A.; PEMBERTON, J. E. Raman Spectroscopy of Glycerol/D<sub>2</sub>O Solutions. **Vibrational Spectroscopy**, 45, 27-35, 2007.

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

NAM, H-JIM.; KIM, H.; CHANG, S. H.; KANG, S-GU.; BYEON, S-HO. Polymerization of aniline in the galleries of layered HNbMoO<sub>6</sub>. **Solid State Ionics**, 120, 189–195, 1999.  
NEFEDOV, V. I. X-Ray **Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces (1<sup>th</sup> ed.)**. VSP BV, Utrecht, Netherlands, 1988.

NODA, L. K. Superácidos: uma breve revisão. **Química Nova**, 19, No 2, 135-147, 1996.

OLAH, G. A.; PRAKASH, G. K. S.; MOLNÁR, A.; SOMMER, J. **Superacid Chemistry**, (2<sup>th</sup> ed.). John Wiley & Sons, Inc. New Jersey. 2009.

OLAH, G. A.; PRAKASH, G. K. S.; SOMMER, J. Superacids. **Science**, 206, 13 – 20, 1979.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: **Uma Aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza, Unigráfica, 2003.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials (2<sup>th</sup> ed.)**, Springer Science + Business Media, New York, 2009.

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

PETERS, T. A.; BENES, N. E.; HOLMEN, A.; KEURENTJES, J. T. F. Comparasion of Commercial Solid Acid Catalyst for the Esterification of Acetic Acid with Butanol. **Applied Catalysis A: General**, 297, 182 – 188, 2006.

PICHETH, G. F.; SIERAKOWSKI, M. R.; WOEHL, M. A.; PIRICH, C. L.; SCHREINER, W. H.; PONTAROLO, R.; FREITAS, R. A. Characterisation of Ultra-Thin Films of Oxidised Bacterial Cellulose for Enhanced Anchoring and Build-up of Polyelectrolyte Multilayers. *Colloid Polymer Science*, 292, 1, 97 – 105, 2014.

PIZZIO, L. R.; VÁSQUEZ, P. G.; CÁCERES, C. V.; BLANCO, M. N. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. **Applied Catalysis A: General**, 256, 125–139, 2003.

PUSHPALETHA, P.; RUGMINI, S.; LATITHAMBIKA, M. Correlation Between surface properties and catalytic activity of clays catalysts. **Applied Clay Science**, 30, 141 – 153, 2005.

QUIROZ, J. L. M.; GUARENO, E. O.; MANRÍQUEZ, R.; ARIZAGA, G. G. C.; CRUZ, W.; SALAZAR, S. G. Polymeric Hydrogels Obtained Using a Redox Initiator: Application in Cu(II) Ions Removal from Aqueous Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, 39933, 1 – 11, 2013.

RADOSLOVICH, E. W.; RAUPACH, M.; SLADE, P. G.; TAYLOR, R. M. Crystalline Cobalt, Zinc, Manganese and Iron Alkoxides of Glicerol. **Australian Journal of Chemistry**, 23, 1963-1971, 1970.

RAO, K. N.; REDDY, K. M.; LINGAIAH, N.; SURYANARAYANA, I.; PRASAD, P. S. S. Structure and Reactivity of Zirconium Oxide-Supported Ammonium Salt of 12-Molybdophosphoric Acid Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 300, 139 – 146, 2006.

REINA, L. L.; CABEZA, A.; RIUS, J.; TORRES, P. M.; RUBIO, A. C. A.; GRANADOS, L. M. Structural and Surface Study of Calcium Glyceroxide, an Active Phase for Biodiesel Production Under Heterogeneous Catalysis. **Journal of Catalysis**, 300, 30–36, 2013.

RÉMIÁS, R.; KUKOVECZ, Á.; DARÁNYI, M.; KOZMA, G.; VARGA, S.; KÓNYA, Z.; KIRICSI, I. Synthesis of Zinc Glycerolate Microstacks from a ZnO Nanorod Sacrificial Template. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 3622–3627, 2009.

RODRÍGUEZ, J. C.; SANTAMARÍA, J.; MONZÓN, A. Hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd/SiO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>S Deactivation and reactivation of the catalyst. **Applied Catalysis A: General**, 165, 147-157, 1997.

SATO, C. A. **Síntese e Heterogeneização de Complexos de Paládio. Aplicação em Reações de Acoplamento C-C**. Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

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

SHARMA, P.; VYAS, S.; PATEL, A. Heteropolyacid Supported Onto Neutral Alumina: Characterization and Esterification of 1° and 2° Alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 214, 281 – 286, 2004.

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

SILVA, F. **Avaliação da atividade catalítica de compostos lamelares na síntese de ésteres etílicos para a produção de biodiesel**. Curitiba, 2013. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná.

SILVA, F. **Produção de ésteres metílicos utilizando catalisadores à base de bismuto**. Curitiba, 2009. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Paraná.

SILVA, J. B.; HOTZA, D.; SEGADÃES, A. M.; ACCHAR, W. Incorporação de Lama de Mármore e Granito em Massas Argilosas. **Cerâmica**, 51, 325-330, 2005.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, 57, 603 – 619, 1985.

SLADE, P. G.; RADOSLOVICH, E. W.; RAUPACH, M. Crystal and molecular structure of cobalt(II) monoglycerolate. **Acta Crystallographica Section B**, 27, 2436, 1971.

SMITH, G. V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry**, pg. 1-28. Elsevier Inc. 2000. ISBN: 978-0-12-651645-6.

SMITH, M. B.; MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure**. John Wiley & Sons, Inc. (6<sup>th</sup> Ed.) United States of American, 2007.

STOYANOV, E. S.; KIM, K. C.; REED, C. A. The Nature of the H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Hydronium Ion in Benzene and Chlorinated Hydrocarbon Solvents. Conditions of Existence and Reinterpretation of Infrared Data. **Journal of American Chemical Society**, 128, 1948-1958, 2006.

TAGUSAGAWA, C.; TAKAGAKI, A.; HAYASHI, S.; DOMEN, K. Efficient Utilization of Nanospace of Layered Transition Metal Oxide HNbMoO<sub>6</sub> as a Strong, Water-Tolerant Solid Acid Catalyst. **Journal of American Chemical Society**, 130, 7230-7231, 2008.

TAGUSAGAWA, C.; TAKAGAKI, A.; HAYASHI, S.; DOMEN, K. Evaluation of Strong acid properties of layered HNbMoO<sub>6</sub> and Catalytic Activity for Friedel-Crafts Alkylation. **Catalysis Today**, 142, 267-271, 2009<sup>a</sup>.

TAGUSAGAWA, C.; TAKAGAKI, A.; TAKANABE, K.; EBITANI, K.; HAYASHI, S.; DOMEN, K. Effects of Transition-Metal Composition of Protonated, Layered Nonstoichiometric Oxides H<sub>1-x</sub>Nb<sub>1-x</sub>Mo<sub>1+x</sub>O<sub>6</sub> on Heterogeneous Acid Catalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, 113, 17421 – 17427, 2009<sup>b</sup>.

TAKAGAKI, A.; SASAKI, R.; TAGUSAGAWA, C.; DOMEN, K. Intercalation-Induced Esterification Over a Layered Transition Metal Oxide. **Topics in Catalysis**, 52, 592 – 596, 2009.

TAYLOR, R. M.; SLADE, P. G.; ALDOUS, G. L.; WILDING, I. R.; SIDDIQUI, O.; WHITEHOUSE, M. W. Preparation and properties of a glycerolocalcium complex. **Australian Journal of Chemistry**, 45, 1179-1185, 1992.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, 24, N° 6, 808 – 818, 2001.

TUROVA, N. Y.; TUREVSKAYA, E. P.; KESSLER, V. G.; YANOVSKA, M. I. **Metal Alkoxides Chemistry Handbook**, Kluwer Academic Publishers, Moscow, 2001.

VARADWAJ, G., B., B.; RANA, S.; PARIDA, K. Cs salt of Co Substituted Lacunary Phosphotungstate Supported K10 Montmorillonite Showing Binary Catalytic Activity. **Chemical Engineering Journal**, 215–216, 849–858, 2013.

WALLING, C. The acid strength of surfaces. Contribution from the general laboratories of the United States rubber company, 72, 1164 – 1168, Passaic, New Jersey, 1950.

WANG, L.; ZHOU, J.; HUI, D.; ZHANG, S. Micromechanics Model for Nanovoid Growth and Coalescence by Dislocation Emission: Loading and Lattice Orientation Effects. **International Journal of Mechanical Sciences**, 79, 168–175, 2014.

WANG, M.; KIM, E. J.; HAHN, S. H.; PARK, C.; KOO, K. K. Controlled Crystal Growth and Crystallite Orientation in ZnO films/nanorods Prepared by Chemical Bath Deposition: Effects of Solvent. **Crystal Growth & Design**, No2, Vol. 8, 501-506, 2008.

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

World Catalysts Industry with forecasts for 2012 & 2017, Outubro de 2008.

WYPYCH, F.; ADAD, L. B.; GROTHE, M. C. Síntese e caracterização dos nanocompósitos  $K_{0,1}(PEO)_xMoS_2$  ( $x= 0,5; 1,2$ ). **Química Nova**, 21, 6, 687 – 692, 1998.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON, Ng. K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis General: A**, 353, 203 – 212, 2009.

YOOSUK, B.; KRASAE, P.; PUTTASAWAT, B.; UDOMSAP, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. **Chemical Engineering Journal**, 162, 58–66, 2010.

## 9. ANEXOS

- Artigos publicados em periódicos entre 2010 e 2014.

**Fábio S. Lisboa**, Fabiano R. Silva, Claudiney S. Cordeiro, Luiz P. Ramos and Fernando Wypych. Metal Glycerolates as Catalysts in the Transesterification of Refined Soybean Oil With Methanol Under Reflux System. Submetido para o Journal of Brazilian Chemical Society, v25, p. 1592 – 1600, 2014.

Donnadio, Anna; Nochetti, Morena; Costantino, Ferdinando; Taddei, Marco; Casciola, Mario; **Da Silva Lisboa, Fábio**; Vivani, Riccardo. A Layered Mixed Zirconium Phosphate/Phosphonate with Exposed Carboxylic and Phosphonic Groups: X-ray Powder Structure and Proton Conductivity Properties. Inorganic Chemistry <sup>JCR</sup>, v. xxxxxx, p. 141126065853001-xxxxx, 2014.

Martínez Vargas, David Ricardo; Oviedo, Mariana J.; **Da Silva Lisboa, Fábio**; Wypych, Fernando; Hirata, Gustavo A.; Carbajal Arizaga, Gregório Guadalupe . Phosphor Dysprosium-Doped Layered Double Hydroxides Exchanged with Different Organic Functional Groups. Journal of Nanomaterials (Print), v. 2013, p. 1-8, 2013.

**Fabio Lisboa**; Fabiano Rosa da Silva; Luiz Pereira Ramos; Fernando Wypych. Zinc monoglycerolate as highly active and reusable catalyst in the methyl transesterification of refined soybean oil. Catalysis Letters, v 143, 11, 1253 – 1239, 2013.

Ana Cristina Trindade Cursino; **Fabio da Silva Lisboa**; Alexandre dos Santos Pyrrho; Valeria Pereira de Sousa; Fernando Wypych. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. Journal of Colloid and Interface Science, v. 397, p. 88-95, 2013.

Ketlin Cristine Batista Mancinelli; **Fabio da Silva Lisboa**; Jaísa Soares Fernandes; Sonia Faria Zawadzki; Fernando Wypych. Poly(vinyl alcohol) nanocomposite films containing chemically exfoliated molybdenum disulfide. Materials Chemistry and Physics, v. 139, p. 1023, 2013.

Maruyama, Swamy Arêa; **Lisboa, Fabio da Silva**; Ramos, Luiz Pereira; Wypych, Fernando. Alkaline earth layered benzoates as reusable heterogeneous catalysts for the methyl esterification of benzoic acid. Química Nova, v. 35, p. 1510-1516, 2012.

**Fabio da Silva Lisboa**; José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski; Claudiney S. Cordeiro; Fernando Wypych. Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, p. 46-56, 2012.

**Fabio da Silva Lisboa**; Gregório Guadalupe Carbajal Arizaga; Fernando Wypych. Esterification of Free Fatty Acids Using Layered Carboxylates and Hydroxide Salts as Catalysts. Topics in Catalysis, v. 54, p. 474-481, 2011.

Clóvis Piovezan; **Fábio da Silva Lisboa**; Fábio Souza Nunes; Sueli Maria Drechsel. Phosphodiester hydrolysis promoted by dinuclear iron(III) complexes. Transition Metal Chemistry (Weinheim), v. 36, p. 79-85, 2011.