

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Guilherme Carvalho Tremiliosi

Estudo Comparativo de Catalisadores Ácidos para a Produção de Biodiesel

São Carlos
2009

Guilherme Carvalho Tremiliosi

Estudo Comparativo de Catalisadores Ácidos para a Produção de Biodiesel

Dissertação Apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Mestre em
Química

Área de Concentração: Físico-Química
Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira
Rodrigues Filho

São Carlos

2009

"É melhor tentar e falhar,
que se preocupar e ver a vida passar;
é melhor tentar, ainda que em vão,
que se sentar fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver..."

Martin Luther King

A Carmen Lúcia, minha esposa, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

*Aos meus amados pais por sempre me servirem de modelo, pelo apoio incondicional e amor e a toda minha família, em especial meus irmãos, que com compreensão, sempre entenderam a minha ausência física e me incentivaram nesta jornada com muito amor.
Ao Rafinha, que sempre poderá contar comigo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas infinitas graças recebidas durante toda a minha vida.

Agradeço também ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho que, com sua valiosa orientação, propiciou a realização deste trabalho científico; e com sua amizade, confiança e incentivo, concedeu-me diversas oportunidades de crescer em todos os sentidos.

Ao meu Pai por sempre servir de modelo e estar presente.

Ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP, ao Grupo de Química Inorgânica e Eletroquímica pelo apoio oferecido.

A CAPES pela concessão da bolsa de pós-graduação.

Aos técnicos: Paulo e Mauro pelas análises na Central de Análises Químicas Instrumentais – CAQI e Paulinho e Valdecir na Eletroquímica.

Ao Ednelson pelos serviços realizados na Oficina Mecânica.

Ao Edson pelos serviços realizados na Oficina de Vidro.

Aos meus amigos do laboratório.

Aos parentes e familiares que sempre ficaram na torcida.

A todos que contribuíram de alguma forma com esse trabalho.

RESUMO

Para que o processo de produção de biodiesel se torne auto-sustentado, ou seja, socialmente, ecologicamente e economicamente viáveis, alguns aspectos químicos ainda precisam ser estudados e aprimorados. Dentre estes, dois são relevantes: alta eficiência no rendimento da reação e o uso de catalisadores de maneira ecologicamente responsável. Para atendê-los é necessário o uso de catalisadores eficientes, robustos, e facilmente manipuláveis com baixo impacto ao meio ambiente. Para atingir tais objetivos, foi estudado o uso de diferentes catalisadores heterogêneos e métodos analíticos para a determinação do rendimento e caracterização dos produtos formados pela reação de esterificação do ácido oléico, principal componente do óleo de soja, utilizando-se o Etanol e um catalisador heterogêneo à base de sílica, o ormosil. A reação de transesterificação do óleo de soja também foi estudada utilizando-se o Etanol e catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos.

Palavras-chave: Biodiesel, Catalisador Heterogêneo, Ormosil, Superácidos, Fosfotungstato.

ABSTRACT

For the biodiesel production process to become self-sustaining, namely, sociably, environmentally and economically viable some chemical aspects have to be studied and improved. Among all of its aspects, two of them are relevant: high efficiency on the reaction yield and the use of catalysts in an environmentally responsible way. To attend to these, the use of, robust and easily manipulated with low environmental impact efficient catalysts is necessary. In order to attain to these objectives, the use of different heterogeneous catalysts and analytical methods for the determination of the yield and characterization of the products formed by the esterification reaction of oleic acid, the main component of soy bean oil, using ethanol and a silica based heterogeneous catalyst, the ormosil, was be studied. The transesterification reaction of the soy oil was also studied, making use of ethanol and homogeneous and heterogeneous acid catalysts.

Key-words: Biodiesel. Heterogeneous catalysis. Ormosil, Superacids, Phosphotungstate

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de uma transesterificação genérica entre uma molécula de triacilglicerídeo (TAG) e três moléculas de etanol (EtOH) (relação estequiométrica) para formar três moléculas de éster etílico (biodiesel) e uma molécula de glicerol, na presença de um catalisador	6
Figura 2	Estruturas do hexadecano [A] e do palmitato de etila [B], componentes de referência para o diesel e biodiesel, respectivamente	7
Figura 3	Início da catálise ácida de um triacilglicerídeo	10
Figura 4	Primeira etapa da transesterificação utilizando catálise ácida	10
Figura 5	Transesterificação	11
Figura 6	Início da catálise alcalina	11
Figura 7	Transesterificação catalisada por via alcalina	12
Figura 8	Hidrólise de éster promovida por base	13
Figura 9	Exemplo de heteropoliânion	18
Figura 10	Estrutura de Keggin, M é um metal e X um não-metal	19
Figura 11	(A) Representação esquemática da estrutura do polioxoânio fosfotungstato mostrando a posição do íons W_6^{6+} (M) e dos óxidos em ponte (O _{2c1} e O _{2c2}) e dos íons óxido terminais (Ot)[i]. Em (B) e (C) são mostradas as estruturas cristalinas do HPW.6H ₂ O visão ao longo dos eixos c e a, respectivamente ⁶⁸	20
Figura 12	Comparação entre a acidez de alguns heteropoliácidos	21
Figura 13	Transição sol-gel: (a) formação do gel particulado e (b) formação do gel polimérico	22
Figura 14	Equações esquemáticas da hidrólise e condensação no processo sol-gel	23
Figura 15	Mecanismo proposto para as reações de catálise ácida e básica	24
Figura 16	Diagrama esquemático dos tipos mais comuns de oligômeros cíclicos de unidades estruturais, SiO ₄ , nos xerogéis: A) Anel de 4 membros (SiO) ₄ e B) Anel de 6 membros (SiO) ₆ siloxanos	25
Figura 17	Ajuste de curva da banda referente à carbonila do produto de transesterificação com ácido sulfúrico utilizando 3 picos	34
Figura 18	de curva da banda referente à carbonila do produto de transesterificação com ácido sulfúrico utilizando 4 picos	35
Figura 19	Ajuste de curva da banda referente à carbonila do produto de transesterificação com ácido sulfúrico utilizando 5 picos	35
Figura 20	Espectro de infravermelho do HPW, com vibrações atribuídas segundo Bridgeman	37

Figura 21	Representação dos oxigênios na estrutura do ácido	38
Figura 22	Espectro de FTIR normalizado de infravermelho da SiO ₂	38
Figura 23	Espectro de FTIR normalizado da Al ₂ O ₃	39
Figura 24	Espectro de FTIR normalizado infravermelho do xerogel	39
Figura 25	Arranjos de grupos silicatos formados no xerogel, A) grupo Q4 e B) grupo DOR.	41
Figura 26	Figura 26. Espectros de infravermelho normalizados do HPW, sílica e HPW em sílica.	41
Figura 27	Espectros de infravermelho normalizados da alumina (Al ₂ O ₃) e HPW/Al ₂ O ₃ e também do HPW e Lac	42
Figura 28	Espectros de infravermelho do HPW (A), xerogel (B) e HPW no xerogel (C) e espectro de diferença HPW/xerogel – xerogel (D)	43
Figura 29	Espectro de Raman do HPW	44
Figura 30	Espectro de Raman da Alumina	44
Figura 31	Espectro de Raman para a sílica	45
Figura 32	Espectro de Raman para o xerogel	45
Figura 33	Comparação entre os espectros de Raman da sílica (SiO ₂) e HPW em sílica (HPW/SiO ₂)	46
Figura 34	Comparação entre os espectros de Raman para o HPW, Al ₂ O ₃ e HPW em Al ₂ O ₃	47
Figura 35	Espectros de Raman do xerogel, HPW e HPW em xerogel	47
Figura 36	Espectro Raman dos ormosis CAT1, CAT2, CAT3, CAT4 e CAT5	48
Figura 37	Espectro Raman das áreas abaixo do pico do HPW (vermelho), PhTS (verde) e oxônio (azul).	50
Figura 38	Espectros de infravermelho da alumina com HPW e a alumina com HPW recuperada (HPW/Al ₂ O ₃ R.)	51
Figura 39	Espectros de Raman para alumina e HPW em alumina	52
Figura 40	Espectros de Raman do Xerogel impregnado com HPW (HPW/xerogel) e recuperado após reação.	53
Figura 41	Espectro FTIR-ATR do Ácido Oléico puro.	54
Figura 42	Espectro FTIR-ATR normalizado do produto da reação de esterificação do ácido oléico, utilizando etanol e ácido sulfúrico.	55

Figura 43	Espectro de infravermelho do linolenato de etila.	55
Figura 44	<i>Espectro de infravermelho do óleo de soja.</i>	57
Figura 45	Comparação entre os rendimentos dos catalisadores homogêneos e o intervalo de confiança.	59
Figura 46	Rendimentos dos catalisadores heterogêneos e seus intervalos de confiança.	64
Figura 47	Rendimentos e intervalos de confiança para as reações com HPW em alumina	65
Figura 48	Rendimentos e intervalos de confiança para as reações catalisadas por HPW em xerogel e HPW em xerogel recuperado (HPW/Xerogel r.)	66
Figura 49	Rendimentos das reações com catalisadores reutilizados	66
Figura 50	Rendimentos das reações homogêneas e heterogêneas	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras	9
Tabela 2	Concentrações das diferentes formulações de ormosis	30
Tabela 3	Coefficientes dos ajustes realizados com diferente número de picos	36
Tabela 4	Atribuição dos picos do espectro da figura 24	40
Tabela 5	Número de onda do estiramento simétrico da carbonila de ácidos graxos	54
Tabela 6	Números de onda do estiramento simétrico da carbonila de etil-ésteres	56
Tabela 7	Triacilglicerídeos e seus respectivos números de onda para a banda de estiramento simétrico da carbonila.	57
Tabela 8	Regiões do espectro e as atribuições utilizadas para a ajuste de curvas	58
Tabela 9	Rendimentos da transesterificação realizada com HPW	58
Tabela 10	Rendimentos da transesterificação realizada com ácido sulfúrico.	58
Tabela 11	Rendimentos de transesterificação via catálise ácida homogênea com ácido sulfúrico e ácido fosfotungstico como catalisadores.	60
Tabela 12	Rendimentos da esterificação do ácido oléico realizada com o catalisador Ormosil com HPW (HPW/ormosil) e etanol.	61
Tabela 13	Rendimentos da transesterificação realizada com HPW impregnado em Sílica	62
Tabela 14	Rendimentos da transesterificação realizada com HPW em alumina	62
Tabela 15	Rendimentos da transesterificação realizada com HPW em xerogel	63
Tabela 16	Rendimentos das reações realizadas com catalisador suportado em alumina recuperado	64
Tabela 17	Rendimentos das reações realizadas com catalisador HPW suportado em xerogel recuperado.	65

LISTA DE ABREVIATURAS

ORMOSIL – Silicatos Organicamente Modificados

TEOS - Tetraetilortosilicato

HPW – Ácido Fosfotungstico

PhTS - Feniltrietóxissilano

Lac - Sal de Potássio do Lacunar do Ácido Fosfotungstico

FTIR – Fourier Transformed Infrared

IV – Infravermelho

OPEC - Organization of the Petroleum Exporting Countries

PROBIODIESEL – Programa Brasileiro de Biocombustíveis

CEI - Comissão Executiva Interministerial

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

PNPB - Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Inmetro - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Única - União da Indústria de Cana-de-açúcar

B100 - 100% de biodiesel

TAC - Triacilglicerídeos

HPA - Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleados

HPAs- Heteropoly Acids

GSC – Green/Sustainable Chemistry

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIACÕES.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Histórico.....	1
1.2. O Biodiesel.....	5
1.3. Transesterificação.....	8
1.4. Catálise Homogênea.....	14
1.5. Catálise Heterogênea.....	16
1.6. Heteropoliácidos.....	17
1.7. Processo Sol-Gel.....	21
1.8. Xerogéis e Ormosis.....	25
2. OBJETIVOS.....	27
2.1. Principal.....	27
2.2. Secundários.....	27
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1. Materiais.....	28
3.2. Preparo dos catalisadores heterogêneos.....	28

3.3.	Preparo do catalisador heterogêneo Xerogel pelo método sol-gel.....	29
3.4.	Preparo do catalisador heterogêneo Ormosil pelo método sol-gel.....	29
3.5.	Caracterização dos catalisadores por Espectroscopia Vibracional.....	30
3.6.	Esterificação do ácido oléico utilizando catalisadores homogêneos....	31
3.7.	Esterificação do ácido oléico utilizando catalisadores heterogêneos...	31
3.8.	Transesterificação utilizando catalisadores homogêneos.....	32
3.9.	Transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos.....	32
3.10.	Análise das reações por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	33
4.	Resultados e Discussões.....	37
4.1.	Caracterização dos catalisadores heterogêneos.....	37
4.1.1.	Espectroscopia Vibracional.....	37
4.1.1.1.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio.....	37
4.1.1.2.	Espectroscopia Raman.....	43
4.2.	Análise dos catalisadores recuperados.....	50
4.3.	Utilização da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho no modo de Refletância Total Atenuada da reação de esterificação e transesterificação.....	53
4.4.	Reações de transesterificação com catálise homogênea.....	58
4.5.	Reações de esterificação com catálise heterogênea.....	61
4.6.	Reações de transesterificação com catálise heterogênea.....	62

4.7. Reações de transesterificação com o uso de catalisadores recuperados.....	64
4.8. Comparações entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos.....	67
5.0. CONCLUSÕES.....	68
6.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

1. INTRODUÇÃO.

1.1. Histórico.

O uso de óleos vegetais como combustível é conhecido desde a Exposição de Paris (Paris Exposition) em 1900, quando Rudolph Diesel apresentou o motor de ignição por compressão, usando na época óleo de amendoim como combustível. A possibilidade de uso de óleos vegetais como combustível foi reconhecida desde o começo do uso desses motores, já que na época de lançamento, não havia um combustível específico. No prefácio do livro *Thermodynamics*, (Chalkey, 1911)¹ Rudolph Diesel escreveu que o motor a diesel poderia ser alimentado com óleos vegetais, e que essa possibilidade poderia ajudar o desenvolvimento da agricultura nos países onde o motor seria usado.

Este motor possuía injetores volumosos indiretos, para prevenir a formação de depósitos de carbono oriundos dos combustíveis “pesados” usados na época, os óleos vegetais e também o petróleo não refinado (petróleo filtrado). No entanto, vários problemas são constatados quando se usa óleo vegetal ou petróleo não refinado como combustível diretamente no motor, mas dentre todos eles, os que devem ser salientados é o da viscosidade (de 11 a 17 vezes maior que a do diesel) e a baixa volatilidade que resulta em depósitos de carbono nos motores devido à queima incompleta².

Porém, com mudanças tecnológicas feitas no motor de Diesel, principalmente a introdução da injeção direta, sem a pré-câmara, foi possível o desenvolvimento de motores muito menores que necessitavam de combustíveis menos viscosos, com a forte motivação de rendimento muito maior, resultando em baixos níveis de consumo de combustível. Então, a indústria petrolífera começou a produzir um combustível

Introdução

barato, o diesel de peso-médio, que nada mais é que resíduos baratos e de baixa viscosidade do petróleo³.

Com o fim da 2ª Guerra Mundial, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, praticamente paralisando o mercado de biocombustíveis, mesmo tendo países como Bélgica e França, que iniciaram o estudo da reação para obtenção do biodiesel, em 1937 e 1940, respectivamente⁴.

Contudo, o biodiesel somente retornou como principal alternativa ao diesel a partir do final da década de 70, durante o embargo de petróleo da OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries). Outros fatores que também contribuíram para um redirecionamento das pesquisas para combustíveis oriundos de alternativas renováveis a fim de suprir a demanda de petróleo foram as sucessivas guerras e crises políticas no Oriente Médio, o maior produtor de petróleo do mundo, ou ainda as greves dos petroleiros da Venezuela e Nigéria. Fatos estes, que contribuíram para o aumento demasiado do preço do barril de petróleo⁵.

No Brasil, no final do século XX, o Governo Federal voltou a discutir o uso do biodiesel, sendo realizados vários estudos por comissões interministeriais, em parceria com universidades e centros de pesquisa. Em 2002, a etanólise de óleos vegetais foi considerada como a rota principal para um programa de substituição do diesel de petróleo – o PROBIODIESEL⁶. Embora possua limitações quando comparada a metanólise^{7,8}, a etanólise⁹ do óleo de soja foi a rota escolhida devido à grande produção nacional de etanol e óleo de soja, as duas principais matérias primas necessárias para a etanólise.

A Comissão Executiva Interministerial (CEI), coordenada pelo Ministério de Minas e Energia, formada por 10 ministérios, além de membros provenientes da Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), ANP (Agência Nacional

Introdução

do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social) e Petrobrás lançou, em 2004, o Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB)¹⁰.

A principal ação legal do PNPB foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº11.097 de 13 de janeiro de 2005. Esta lei previa o uso opcional de 2% em volume de biodiesel misturado ao diesel de petróleo até o início de 2008, ano quando esta mistura passou a ser obrigatória¹⁰. O Conselho Nacional de Política Energética publicou na edição de 18 de maio de 2009 do *Diário Oficial da União* a norma que estabelece em 4% o volume mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado. Até então, o percentual de acréscimo era de 3%. De acordo com esta Resolução, a medida vale a partir de 1º de julho de 2009. O texto ressalta ainda que o maior uso de biodiesel estimula o desenvolvimento da indústria nacional de bens e serviços, além de possibilitar a redução da importação de diesel de petróleo, com efetivos ganhos na Balança Comercial¹¹.

No artigo 4º, da lei 11.097 define o biodiesel como: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Por esta definição, não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica. No entanto a ANP, na resolução ANP nº42 de 24 de novembro de 2004, regulamentou apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, sejam obtidos por esterificação ou transesterificação. A Resolução ANP nº42 de 24 de novembro de 2004 regulamentou ainda, que, para funcionar em nível comercial, as indústrias devem

receber autorização dessa agência, de acordo com a mais recente Resolução, a ANP nº25 de 02 de setembro de 2008¹².

Ainda, em fevereiro de 2007, a ANP participou do grupo de tarefa brasileiro composto por integrantes da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), do Inmetro (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial), do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), da Petrobras e da Única (União da Indústria de Cana-de-açúcar), sob a coordenação do Ministério de Relações Exteriores, em esforço que reuniu, além do grupo brasileiro, equipes da União Europeia e dos Estados Unidos. O resultado foi o documento "White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards"¹³ e em 19 de março de 2008, na resolução ANP nº7, algumas alterações (com prazo máximo até 30 de junho de 2008 para atendimento às normas estipuladas) foram realizadas nas especificações para controle de qualidade do biodiesel B100 (100% de biodiesel)¹².

O White Paper identifica os itens semelhantes nas especificações do biodiesel e do etanol, bem como aqueles que demandariam trabalho futuro para a compatibilização.

O trabalho, apoiado pelos respectivos governos, visa estimular o comércio internacional de biocombustíveis. As regiões envolvidas participam do Fórum Internacional de Biocombustíveis e buscarão adesão dos demais países integrantes - África do Sul, China e Índia - para que se engajem na busca da harmonização internacional dos biocombustíveis¹³.

1.2. O Biodiesel

O biodiesel, por definição, é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para a cocção de alimentos (fritura). Quimicamente ele é definido como um composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos derivados de lípidos de ocorrência natural. É um combustível com propriedades similares às do diesel derivado de petróleo (número de cetano, viscosidade, massa molecular, densidade, etc.)¹⁴⁻¹⁷ o que elimina a necessidade de adaptações nos motores a diesel atuais.

A esterificação ou transesterificação (Figura 1) é o único método que leva ao produto final definido como Biodiesel (Combustível composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos). Na transesterificação as moléculas de triacilglicerídeo (TAG) (ou ácidos graxos livres, no caso da esterificação) encontradas em gorduras animais e óleos vegetais, por exemplo, os óleos de soja¹⁸⁻²⁰ e amendoim¹⁸, reagem com álcoois, como etanol¹⁸⁻²⁰ e metanol¹⁸, na presença de um catalisador, por exemplo, o NaOH¹⁸⁻²⁰ e o H₂SO₄¹⁸, para formar os mono-alkilésteres e glicerol (na transesterificação, no caso da esterificação, forma-se mono-alkilésteres e água). A Transesterificação reduz o peso molecular em até 1/3 em relação aos triglicéridos, e também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade.

Por isso ele tem sido considerado um combustível alternativo para a redução no consumo do diesel derivado do petróleo e sua eventual substituição. Resulta que extensa pesquisa venha sendo feita para a otimização de processo e custo para fazer com que ele seja economicamente competitivo para os padrões de mercados atuais².

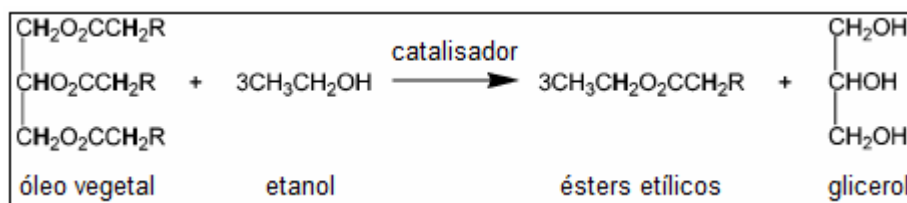


Figura 1. Esquema de uma transesterificação genérica entre uma molécula de triacilglicerídeo (TAG) e três moléculas de etanol (EtOH) (relação estequiométrica) para formar três moléculas de éster etílico (biodiesel) e uma molécula de glicerol, na presença de um catalisador.

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é composto de uma mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto²¹.

A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é muito variável, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de carbono que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A distribuição dos hidrocarbonetos esta intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas que conferem ao óleo diesel propriedades combustíveis. Assim, a relação carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos²¹.

O hexadecano, um cetano – $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, representa o componente de referência para o diesel do petróleo, enquanto que o palmitato de etila, um éster derivado de um ácido graxo – $\text{H}_{31}\text{C}_{16}\text{OOC}_2\text{H}_5$, representa o composto de referência para o biodiesel. Através dessas estruturas (vide Figura 2), pode-se facilmente observar a complementaridade entre a composição química de ambas, com uma pequena vantagem para o éster (biodiesel), o qual por ser um composto oxigenado, apresentará melhor comportamento frente ao processo de combustão^{22, 23}.

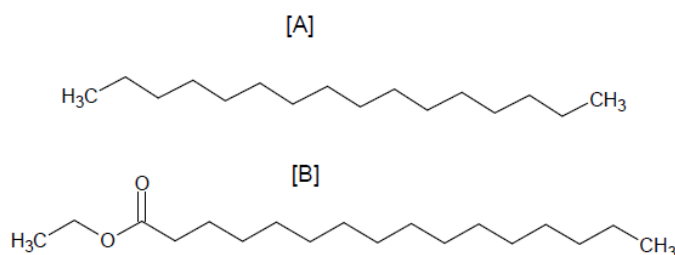


Figura 2. Estruturas do hexadecano [A] e do palmitato de etila [B], componentes de referência para o diesel e biodiesel, respectivamente.

Os subprodutos gerados pela combustão incompleta do diesel e outros derivados do petróleo (hidrocarbonetos aromáticos polinucleados (HPA), monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e material particulado), associado às mudanças climáticas tem modificado de maneira grosseira a qualidade do meio ambiente e a qualidade de vida^{24, 25}.

De acordo com a literatura²⁶, as emissões de poluentes atmosféricos (os subprodutos gerados pela combustão incompleta do diesel e outros derivados de petróleo) são bem menores para o biodiesel em comparação ao petrodiesel, mesmo que as emissões de óxido de nitrogênio sejam consideradas maiores. Além disso, o biodiesel é biodegradável e proveniente de fontes renováveis²⁷⁻²⁹, demonstrando que o uso deste em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente³⁰.

Diferentes maneiras de minimizar o impacto causado por esta poluição atmosférica tem sido propostos^{31, 32}, a utilização parcial ou completa do biodiesel vem ganhando espaço e grande popularidade entre as pesquisas².

Também foram realizados estudos³³⁻³⁸ onde óleos vegetais *in natura* foram utilizados como combustíveis e misturados ao diesel do petróleo em diversas proporções. Estes estudos demonstram que em curto prazo, a solução é aprazível, mas em longo prazo (cerca de 200 horas) os testes demonstram depósito de carbono, cinzas, desgaste da câmara de combustão³⁹, decréscimo do rendimento e

eficiência térmica do motor, adesão do óleo, diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de reações de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados), a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção, entre outros, decorrentes da baixa volatilidade, alta viscosidade, caráter poli-insaturado dos triglicerídeos e teor dos ácidos graxos livres que algumas matérias graxas possam apresentar.

Portanto, alguns métodos químicos e físicos tem sido testados para desenvolver uma metodologia de transformação do óleo mediante a qual suas propriedades se tornam mais adequadas ao uso como combustível e assim, superar os problemas acima mencionados. Dentre esses possíveis métodos, podemos destacar: pirólise (ou craqueamento), microemulsão ou diluição com etanol ou metanol e transesterificação e/ou esterificação com etanol^{40, 41} ou metanol^{2, 33}.

Dentre as diferentes alternativas, a esterificação e/ou transesterificação tem se apresentado como a melhor opção^{33, 42}, visto que o processo é relativamente simples⁴³, sendo este o único método que leva à formação do produto final denominado de biodiesel, cujas características enquanto combustível são similares às do óleo diesel do petróleo^{34, 44, 45}.

No processo de produção, costuma-se empregar a transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos livres com Metanol (no Brasil se usa o Etanol, por razões de custo) usando NaOH como catalisador alcalino⁴⁶, mas a transesterificação e/ou esterificação pode ser realizada tanto por catálise ácida como básica, utilizando-se catalisadores homogêneos ou heterogêneos.

1.3. Transesterificação

Os óleos vegetais são predominantemente constituídos de triacilglicerídeos (também conhecidos como: triglicerídeos ou triacilgliceróis), que são ésteres

Introdução

formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) e glicerol (Tabela 1), além de apresentarem outros componentes: ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis (vitamina lipossolúvel).

Tabela 1 - Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras⁴⁶.

Óleo ou gordura	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Laúrico C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Mirístico C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Palmítico C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Estearico C ₁₆ H ₃₄ O ₂	Oléico C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Linoléico C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Linolênico C ₁₈ H ₂₈ O ₂
Algodão	-	1,5	22	5	19	50	-
Amendoim	-	0,5	6-11,4	3-6	42,3-61	13-33,5	-
Babaçu	44-45	15-16,5	5,8-8,5	2,5-5,5	12-16	1,4-2,8	-
Coco	44-51	13-18,5	7,5-11	1-3	5-8,2	1-2,6	-
Dendê	-	0,6-2,4	32-45	4-6,3	38-53	6-12	-
Girassol	-	-	3,6-6,5	1,3-3	14-43	44-68	-
Linhaça	-	-	6	4	13-37	5-23	26-58
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Oliva	-	1,3	7-16	1,4-3,3	64-84	4-15	-
Soja	-	-	2,3-11	2,4-6	23,5-31	49-51,5	2-10,5
Sebo	-	3-6	25-37	14-29	26-50	1-2,5	-

Na transesterificação (também conhecida como alcoólise) as moléculas de triacilglicerídeo reagem com alcoóis, geralmente metanol ou etanol (podendo haver misturas⁴⁷) convertendo-os gradualmente em diglicerídeos, monoglicerídeos e por fim em glicerol. Uma molécula de éster é liberada a cada passo. As reações são reversíveis, apesar de o equilíbrio estar deslocado para a produção de ésteres de ácidos graxos e glicerol. A estequiometria é de 3:1 de álcool para triacilglicerídeos, na prática o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso contribuindo para o aumento do rendimento do éster e permitindo a sua separação do glicerol formado⁴⁶.

Na catálise ácida inicialmente o triacilglicerídeo (Figura 3) ou o ácido graxo livre é protonado, ativando a carbonila para o ataque nucleofílico da hidroxila.

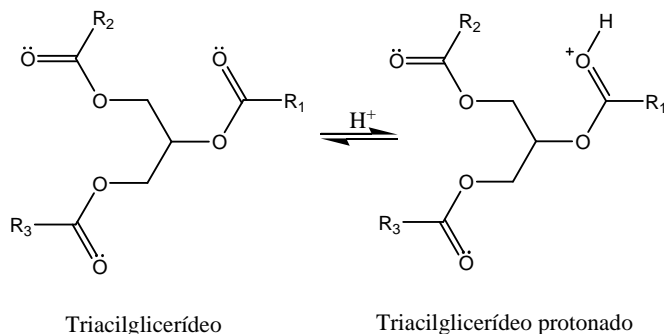


Figura 3. Início da catálise ácida de um triacilglicerídeo.

A hidroxila do álcool (no caso etanol) se liga ao grupo carbonila aprtonado para fornecer um intermediário tetraédrico, há uma transferência de próton entre os oxigênios da hidroxila e do éster do triacilglicerídeo e a formação de um grupo carbonila (um átomo de oxigênio perde e o outro ganha um próton). Há a formação do éster pela formação de um novo grupo carbonila (Figura 4).

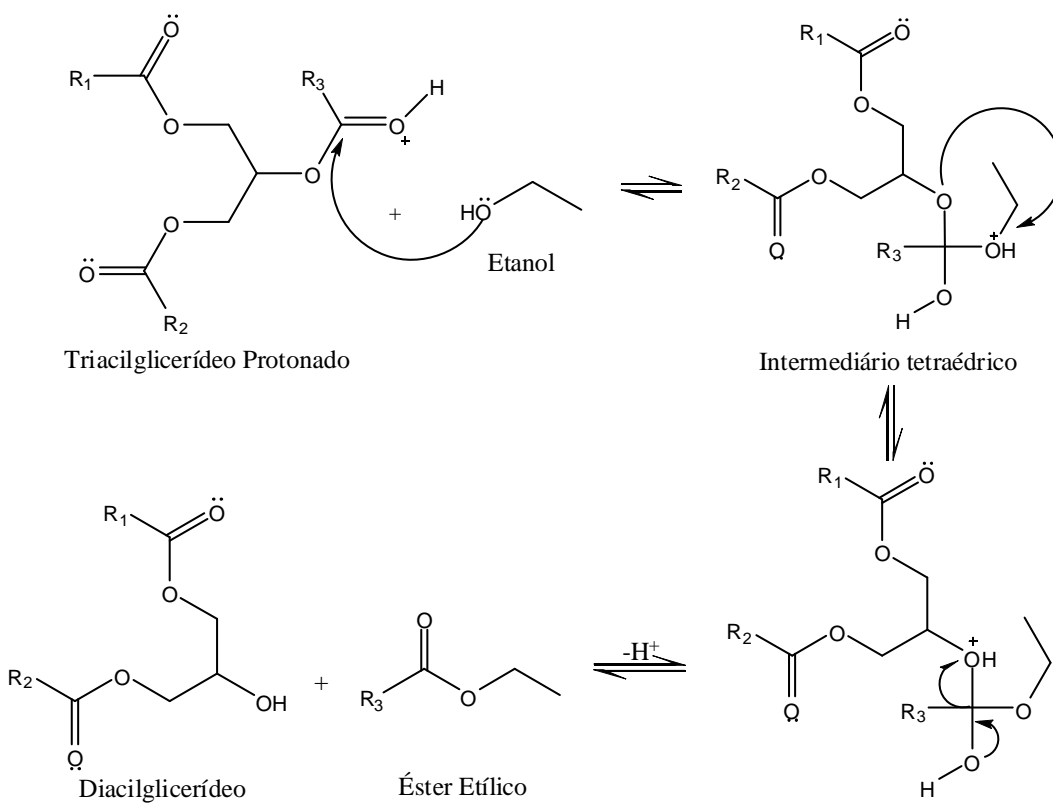


Figura 4. Primeira etapa da transesterificação utilizando catálise ácida.

As duas etapas restantes são semelhantes a esta, há a formação de ésteres etílicos e o diacilglicerídeo torna-se monoacilglicerídeo e posteriormente glicerol, como já mencionado anteriormente (figura 5).

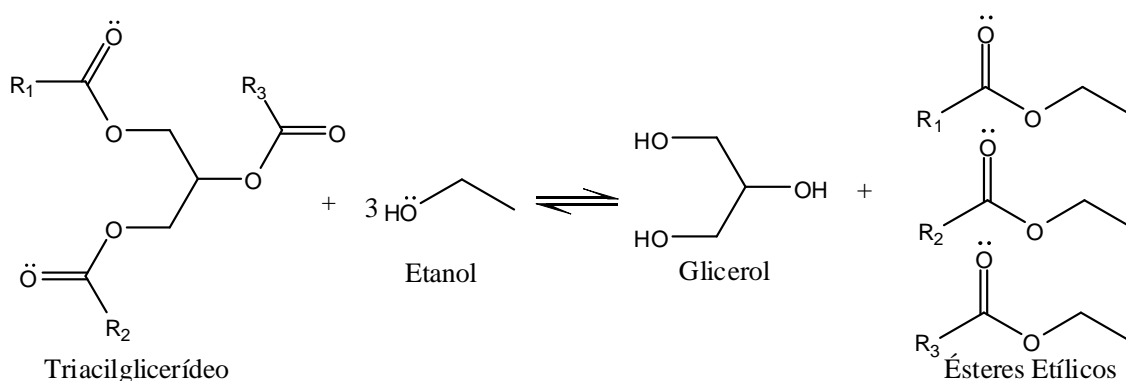


Figura 5. Transesterificação

Na catálise alcalina primeiramente há uma reação entre o álcool e a base formando um alcóxido (figura 6), desta forma temos um nucleófilo mais efetivo.

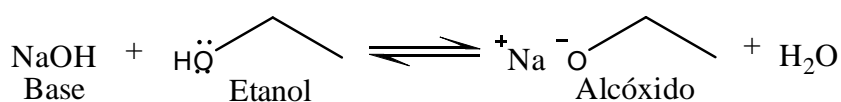


Figura 6. Início da catálise alcalina

O alcóxido formado ataca o átomo de carbono da carbonila, formando um intermediário tetraédrico, o qual expelle o íon alcóxido. Há uma transferência de próton entre o diacilglicerídeo e uma nova molécula de etanol que formará um novo alcóxido para a continuidade da reação. No final teremos os mesmos produtos da catálise ácida o glicerol e ésteres etílicos (Figura 7).

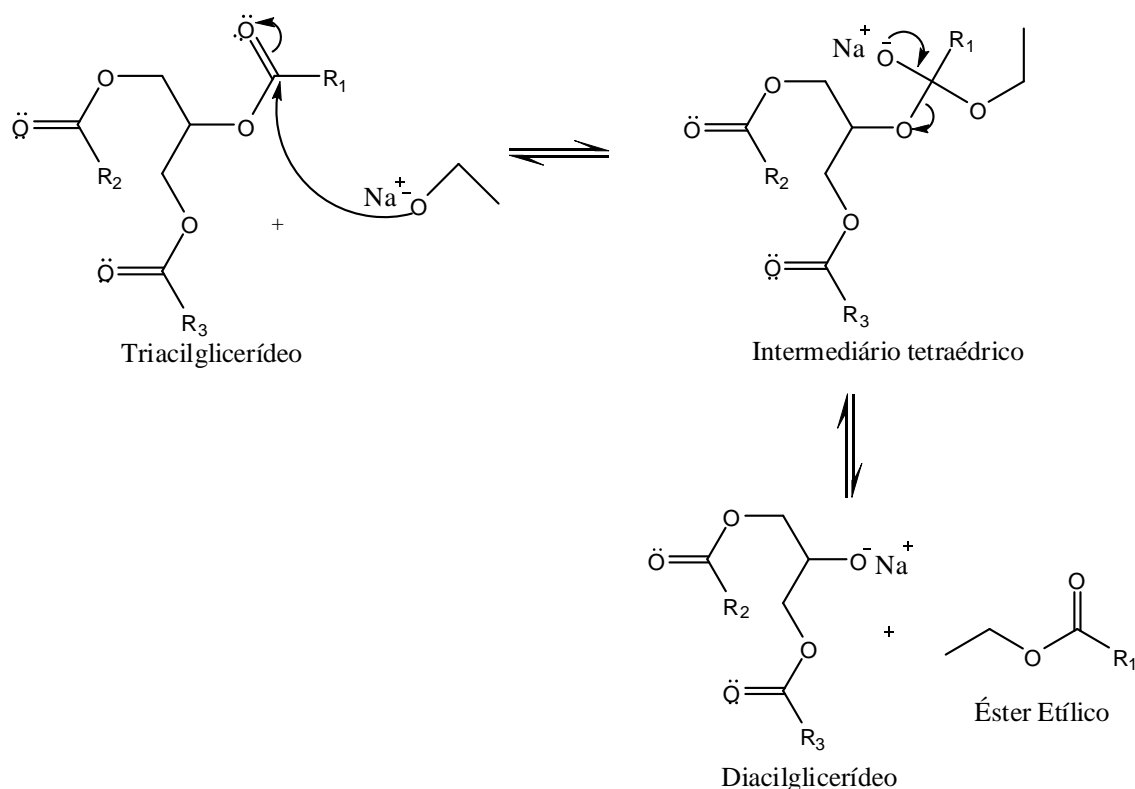


Figura 7. Transesterificação catalisada por via alcalina

A saponificação ocorre quando há ácidos graxos livres, pois o íon hidróxido neutraliza os ácidos graxos livres formando os carboxilatos de ácidos graxos, que são tensoativos, que uma vez em contato com a água residual leva a formação de gel, aumentando a viscosidade, e principalmente o custo de separação do produto.

Outra possibilidade de saponificação (Figura 8) envolve a hidrólise do éster promovida por base por meio da adição nucleofílica seguida de eliminação no carbono acila. Um íon hidróxido ataca o átomo de carbono da carbonila levando a um intermediário tetraédrico. A carbonila se regenera e um íon alcóxido é expelido, há uma transferência de um próton entre o alcóxido e o ácido carboxílico formando o carboxilato de sódio.

O íon carboxilato é muito pouco reativo frente à substituição nucleofílica por ser carregado negativamente. A hidrólise de um éster promovida por base é uma reação irreversível⁴⁸.

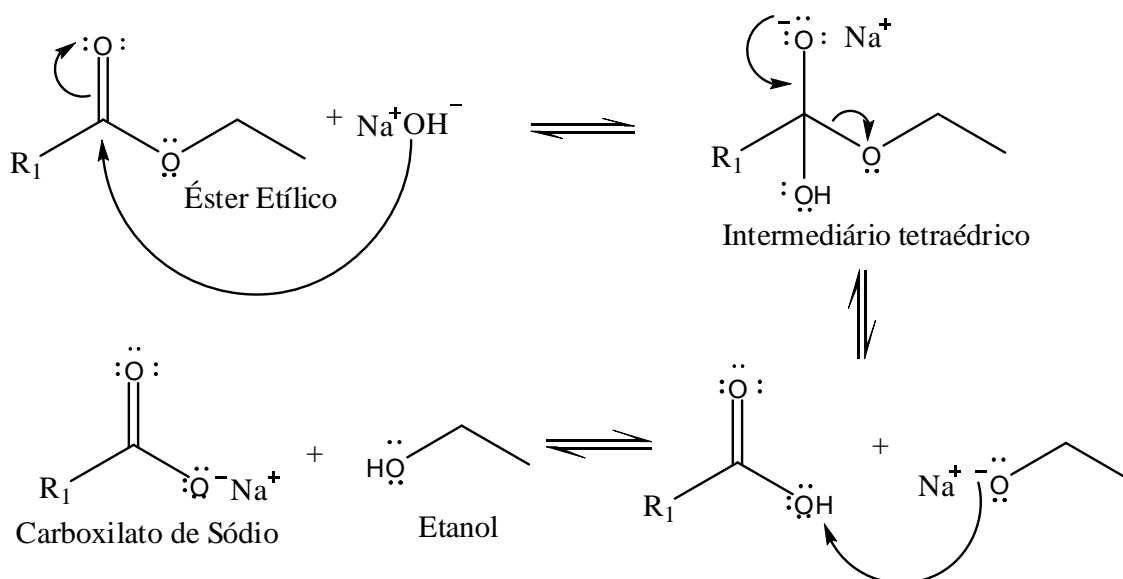


Figura 8. Hidrólise de éster promovida por base

Além dessa adversidade, a reação catalisada por base produz água. A água afeta a reação competindo com o catalisador no ataque nucleofílico ao carbono da carbonila.

Uma tentativa de quantificar o efeito da água na reação de formação de biodiesel via catálise ácida, utilizando ácido sulfúrico foi analisada por Canakci e Van Gerpen (1999, p.1203). Investigaram a sensibilidade da reação de formação de éster a água e níveis de ácidos graxos livres presentes no óleo de soja. A produção de éster foi afetada por pequenas quantidades de água 0,1% da massa e foi quase totalmente inibida quando o nível de água atingiu 5% da massa. Os autores estabeleceram que a quantidade de água devesse ser mantida abaixo de 0,5% para um rendimento de 90%⁴⁹.

Kusdiana e Saka (2004, p.290) estudaram a influência da água na formação de éster metílico pela transesterificação do óleo de colza com metanol utilizando diferentes catalisadores. Vinte e cinco reações foram conduzidas nas mesmas condições, exceto pela quantidade de catalisador (1,5% da massa NaOH , 3% da massa de H_2SO_4) e o tempo de reação (1 h para bases e 48 h para ácidos). Estes

estudos revelaram que a presença de água afeta mais significativamente a catálise ácida que a catálise básica. Na reação catalisada com ácido, a conversão de éster foi reduzida para 6% quando 5% de massa de água foram utilizados na mistura inicial. Em contraste, a reação com catálise alcalina foi levemente afetada pela presença de água, e a conversão de éster para a mesma quantidade de água foi de aproximadamente 70%⁵⁰.

A presença da água em quantidades significativas no meio pode levar à separação de fases, assim como alterar a acidez dos ácidos utilizados⁵¹ e sua mobilidade no meio reacional alterando a reatividade dos catalisadores ácidos. Num meio reacional complexo como aquele que observamos nas reações de síntese do Biodiesel podemos imaginar que o próton possa ser solvatado pelo álcool em excesso formando espécies $[(C_2H_5OH)_nH]^+$ ⁵² e na medida que a fração molar de água aumenta espécies como $[(C_2H_5OH)_{n-x}(H_2O)_xH]^+$ o que induz a mudança de força ácida inibindo a reação de esterificação ou transesterificação⁵³.

1.4. Catálise Homogênea

Podem ser empregados catalisadores básicos ou ácidos de Brønsted, ou ainda enzimas na reação; entre os catalisadores básicos os hidróxidos de metais alcalinos são os mais utilizados. Hidróxidos de sódio e potássio são comumente utilizados em indústrias, uma vez que são relativamente baratos, e também muito ativos. Catálise básica homogênea com KOH ou NaOH pode produzir altos rendimentos de metil-ésteres em condições brandas, pressão atmosférica, temperatura de 60°C, e um tempo de reação de aproximadamente 1h^{54, 55}. Os catalisadores homogêneos básicos são menos corrosivos em relação aos catalisadores ácidos.

Por outro lado, a catálise básica, na transesterificação de óleos vegetais, produz sabão pela neutralização do ácido graxo livre no óleo e por saponificação do triacilglicerídeo. A formação de sabão é indesejada, pois em parte consome o catalisador, decresce o rendimento do biodiesel, aumenta a viscosidade e dificulta as etapas de separação e purificação⁵⁵. Alguns problemas operacionais no uso de catalisadores básicos homogêneos são:

- a) A higroscopicidade elevada que dificulta sua manipulação e introdução de água no meio reacional.
- b) A absorção de CO₂ atmosférico levando a carbonatos inorgânicos ou orgânicos⁵⁶

A catálise ácida homogênea é geralmente muito mais lenta que a alcalina, requer temperaturas mais altas, tem um potencial corrosivo maior e de produção de resíduos mais perigosos mas ela previne a formação do sabão formado na catálise básica. Apesar das desvantagens citadas, a catálise ácida se torna uma alternativa interessante quando o teor de ácidos graxos livres no óleo vegetal é maior ou quando se utiliza gordura animal em função da prevenção de formação de sabões resultando em custos de separação menores. Os catalisadores ácidos homogêneos mais comuns são oxoácidos minerais e ácidos sulfônicos. Através da catálise ácida é possível realizar simultaneamente esterificação e transesterificação, portanto com rendimentos reacionais maiores. Desse modo, a catálise ácida é recomendável para a produção direta de biodiesel por meio de óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres (como por exemplo, óleo de fritura e banha, que comumente apresentam um nível de ácidos graxos livres $\geq 6\%$) gerando uma redução do custo de produção do biodiesel, através da utilização de matéria-prima de baixo preço.

Na catálise enzimática, enzimas hidrolíticas, como as lipases [EC 3.1.1.3] são utilizadas como biocatalisadores. Tais enzimas não necessitam de coenzimas, são razoavelmente estáveis e geralmente toleram a presença de solventes orgânicos. O potencial de síntese regioseletiva e especialmente enantiosseletiva são fatores que tem aumentado o estudo nesta linha de pesquisa, que dentre os tipos de catálise é o mais estudado atualmente³¹. Contudo o tempo de reação e principalmente o custo de produção do catalisador são desfavoráveis se comparados às catálises ácidas e básicas.

1.5. Catálise Heterogênea

Apesar dos aspectos mais fundamentais do processo de produção do biodiesel terem sido compreendidos e desenvolvidos do ponto de vista tecnológico, o custo total da produção de biodiesel baseado em processos homogêneos não é suficiente competitivo comparado com o custo de produção do diesel do petróleo. Soma-se a isto o fato do catalisador estar na mesma fase do produto, portanto é necessário elimina-lo ou recuperá-lo adicionando custos e dejetos além de serem muito sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres – no caso dos catalisadores básicos.

Uma das alternativas para aumentar a auto-sustentabilidade do processo é o uso de catalisadores heterogêneos. O processo de catálise heterogênea tem grandes possibilidades de tornar-se um processo de baixo custo e baixo impacto ambiental, pela possibilidade de simplificar os processos de produção e purificação, sob condições brandas. Por esta razão, muitos catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos. Estes catalisadores simplificam o pós-tratamento dos produtos (separação de glicerina torna-se mais fácil), podem ser facilmente removidos do

sistema no fim da reação (não há consumo excessivo de energia) e também podem ser reutilizados, além de não produzirem sabões. Tais fatores contribuem para o barateamento da produção de biodiesel, fornecendo melhores ésteres e glicerol.

Visto as adversidades da catálise homogênea em comparação com a catálise heterogênea e focando nas vantagens dos catalisadores ácidos sobre os catalisadores alcalinos, conclui-se que a utilização de catálise heterogênea ácida nos processos de produção de biodiesel, se otimizada quando ao rendimento, pode fornecer um processo econômica e ambientalmente mais viável. Para isso, o uso de um catalisador com alta atividade, tolerante a presença de água, estável a altas temperaturas, faz-se necessário.

Uma das propostas tem sido o uso de superácidos da classe dos polioxoânions de Keggin (HPAs - *heteropoly acids*), além de apresentar alta atividade (ácidos de Brønsted fortes), estabilidade, baixa volatilidade, baixa perda, fácil manipulação e remoção; evita algumas das adversidades provenientes da catálise ácida utilizando ácidos minerais, como as já citadas anteriormente (corrosão, alta produção de resíduos)⁵⁷. Estas características fazem dos HPAs catalisadores ambientalmente viáveis⁵⁸ (GSC – Green/Sustainable Chemistry). A natureza catalítica ácida e a atividade destes ácidos e seus sais ocorrem devido à baixa afinidade protônica destes resultando em alta mobilidade protônica⁵⁹.

1.6. Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos são formados pela condensação de duas ou mais espécies de oxoânions. Polioxoânions com apenas um tipo de oxoânion são chamados de isopoliânions⁶⁰.

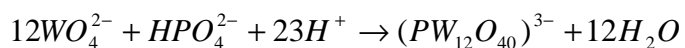


Figura 9. Exemplo de heteropoliânion⁶⁰.

A formação dos ânions poliácidos depende da eletroafinidade do complexo, a tendência de formarem complexos geralmente aumenta com o decaimento da eletroafinidade. Conseqüentemente, os oxiânions e óxidos anfóteros com uma baixa eletroafinidade formam heteropoliânions (Figura 9). Muitos ânions eletronegativos (perclorato, clorato, bromato, etc) têm tendência a formar poliânions. Os ânions PO_4^{3-} , PO_3^{2-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_2^{1-}$, AsO_4^{2-} , e AsO_3^{3-} formam poliânions que aparecem freqüentemente em heteropoliânions, enquanto SO_4^{2-} e SeO_4^{2-} raramente⁶¹.

Os heteropolimetalatos de metais da segunda e terceira série de transição apresentam grupos $[WO_6]$ com geometria pseudo-octaédrica e simetria C_{4v} e oxiânions de simetria T_d de metais de transição ou não-metals no centro da estrutura. Sendo assim, uma variedade de heteropoliácidos é conhecida, dentre elas destacam-se as estruturas de Keggin. As estruturas de Keggin são termicamente mais estáveis e mais facilmente obtidas. São utilizadas como catalisadores ácidos, quanto como catalisadores oxidativos em ambos os sistemas homo e heterogêneo⁶¹. Keggin propôs a existência de um tetraedro central XO_4 (sendo X um não-metal) rodeado por doze octaedros MoO_6 ou WO_6 , estando compartilhado cada vértice do tetraedro com três octaedros, cada um dos quais por sua vez compartilhando um átomo de oxigênio com cada um de seus vizinhos (Figura 10). Os quatro grupos resultantes de fórmula Mo_3O_{13} ou W_3O_{13} se entrelaçam compartilhando os vértices para resultar em um último grupo $[XMo_{12}O_{40}]^{8-n}$ e $[XW_{12}O_{40}]^{8-n}$ (o estado de oxidação n é de X). Os grandes espaços vazios formados permitem a acomodação de numerosas moléculas de água. As idéias de Keggin foram comprovadas por raios X, podem-se admitir como válidas para substâncias no estado cristalino.

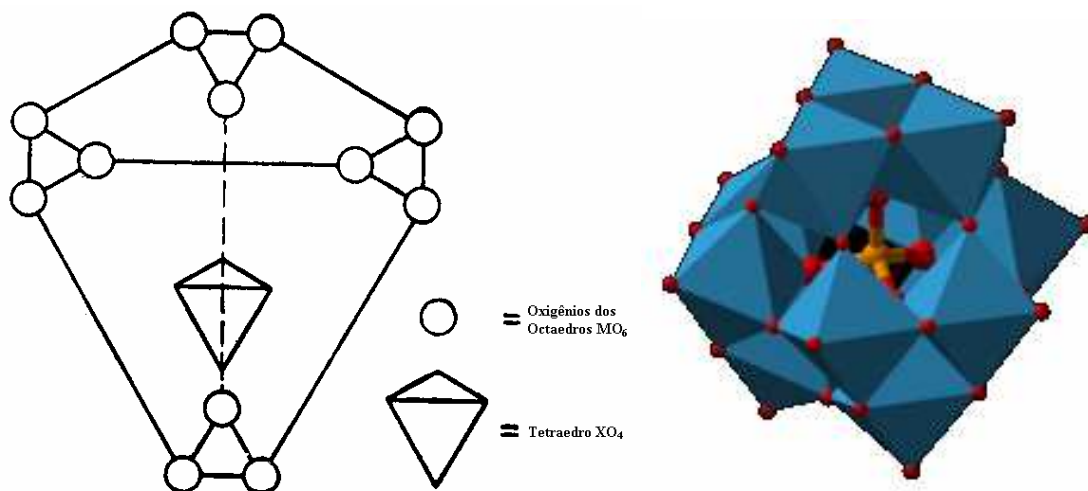


Figura 10. Estrutura de Keggin, M é um metal e X um não-metal^{62, 63}

A forma do cristal de HPA depende da quantidade de água de cristalização. As moléculas de água no cristal de HPA estão arranjadas como aquo-cátions protonados. Esta água de cristalização pode ser eliminada por aquecimento, assim como nas zeólitas, por meio desse processo a condutividade protônica no cristal de HPA é aumentada⁶⁴, podendo levar a uma maior atividade catalítica em reações de catálise ácida⁶⁵. Existem ao menos quatro estruturas cristalinas conhecidas conforme o grau de hidratação do HPW, são elas^{66, 67, 68}:

- a) Cúbica com 29 moléculas de água
- b) Ortorrômbica com 21 moléculas de água
- c) Triclínica com 12 moléculas de água
- d) Cúbica com 6 moléculas de água

Em todas estas fases do HPW hidratado, os polioxoânions estão interligados entre si por uma rede de ligações de hidrogênio propiciada pelos íons $[H_5O_2]^+$ e moléculas de água de cristalização, ver Figura 11B e 11C. Estes íons interagem através de moléculas de água com os íons óxido da superfície dos polioxometalatos por meio de ligações de hidrogênio; a distância $O_{\text{água}}-H-O_{(\text{HPW})}$ varia entre 2,82Å no HPW.21 H₂O e 2,67Å no HPW.6 H₂O. Em todas estas fases a ligação P-O é de

1,53Å. Já nas fases anidras os prótons estão diretamente ligados aos oxigênios terminais (O_t na Figura 11A). Nestas ligações de hidrogênio os polioxoânions atuam como doadores de densidade eletrônica, a exemplo do que acontece com outros ânions em solução aquosa. Portanto, há um fluxo de densidade eletrônica do polioxoânion para os íons $[H_5O_2^+]$ ^{66, 67, 68}.

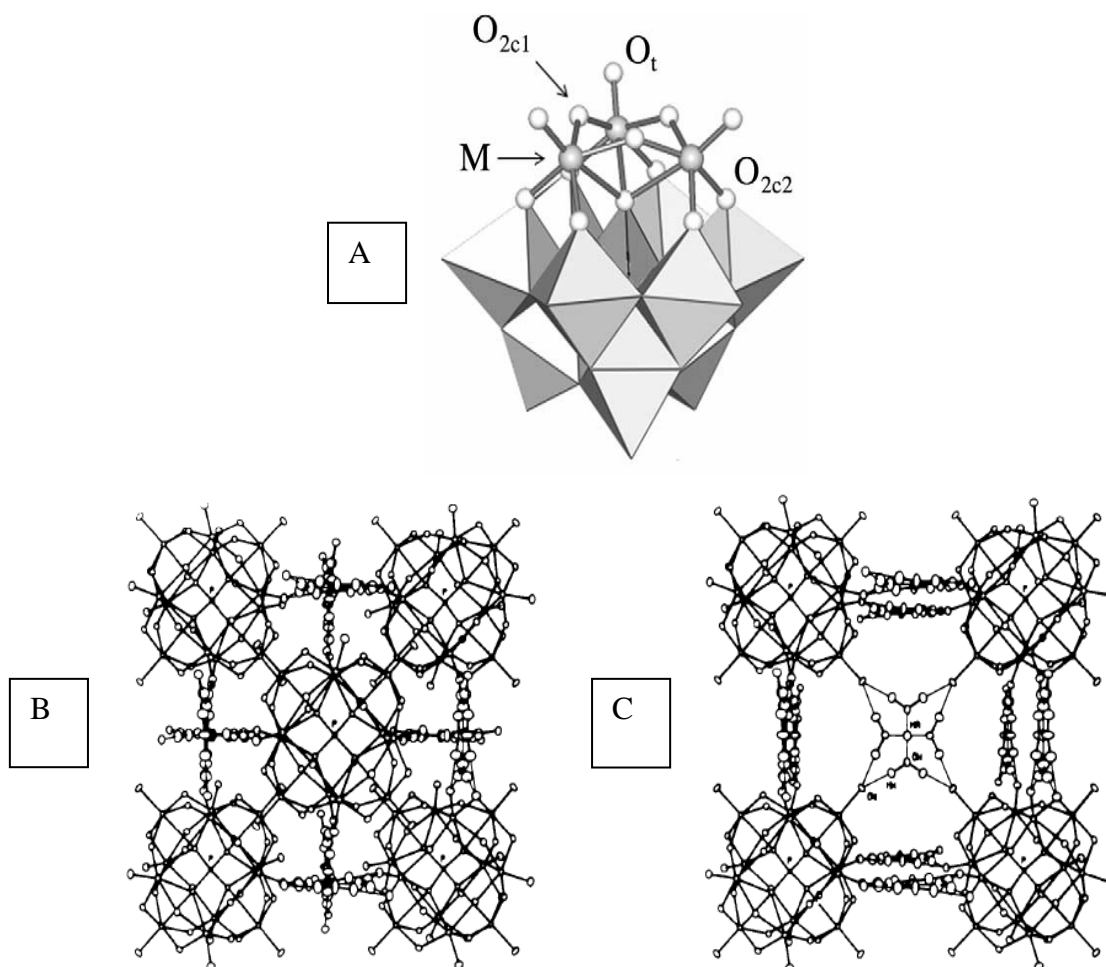


Figura 11. (A) Representação esquemática da estrutura do polioxoânion fosfotungstato mostrando a posição do íons W^{6+} (M) e dos óxidos em ponte (O_{2c1} e O_{2c2}) e dos íons óxido terminais (O_t)¹. Em (B) e (C) são mostradas as estruturas cristalinas do $HPW.6H_2O$ visão ao longo dos eixos c e a , respectivamente⁶⁸.

Os heteropoliácidos catalisam inúmeras reações orgânicas: isomerização, hidratação, desidratação, formação de éter, esterificação, decomposição, polimerização. Sendo que o $H_3PW_{12}O_{40}$ é o mais ácidos (Figura 12) dentre os heteropoliácidos de Keggin e apresenta as mais altas taxas de conversão para a

maioria das reações citadas ⁶³ além de ser o HPA mais termicamente estável ($T_{\text{decomposição}} = 610^{\circ}\text{C}$)⁶⁵.

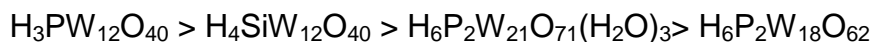


Figura 12. Comparação entre a acidez de alguns heteropoliácidos⁶⁹

1.7. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel tem atraído grande interesse dos pesquisadores em função da sua facilidade de fabricação e flexibilidade no projeto de síntese, além de todo o processamento ocorrer em baixas temperaturas, favorecendo a possibilidade de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânico, sem que haja decomposição do composto orgânico utilizado. O processo sol-gel pode facilmente ser reconhecido, pois se trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre à transição do sistema sol para o sistema gel. O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares⁷⁰. A Figura 13 a seguir exhibe os tipos de gelatinização que ocorre nesse processo.

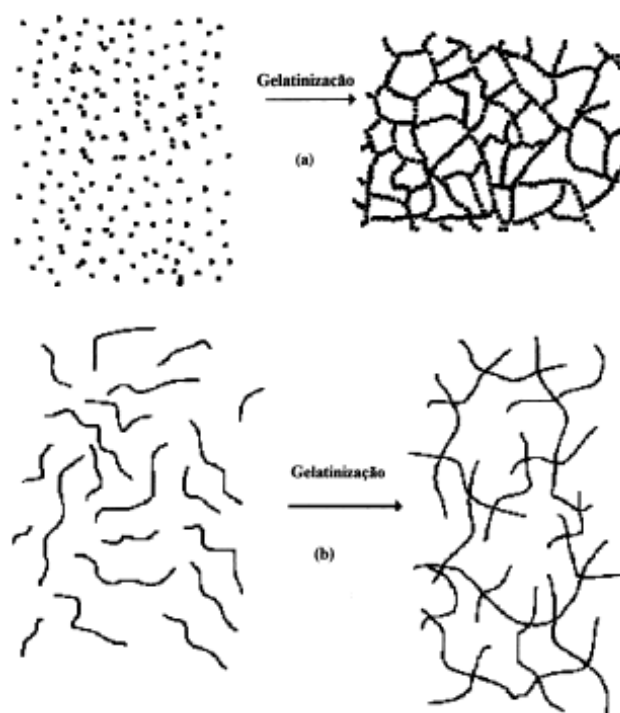
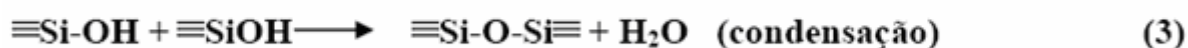
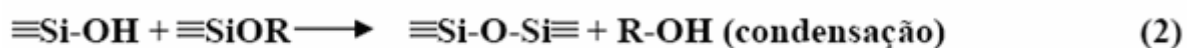
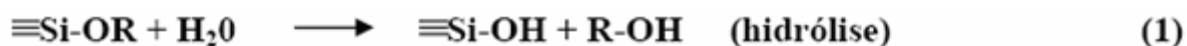


Figura 13. Transição sol-gel: (a) formação do gel particulado e (b) formação do gel polimérico⁷¹.

O processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente.

Em particular, os géis de sílica são obtidos atualmente a partir da hidrólise de uma solução de tetralcoxissilanos em um solvente orgânico, como o álcool. Os silanos hidrolizados reagem entre si via reações de condensação levando a sesquisiloxanos lineares ou cíclicos que ao reagirem entre si resultam em partículas contendo grupos silanóis superficiais ou residuais no interior das mesmas, as quais formam um sol que via condensação leva a um gel. Esta transformação é designada transição sol-gel. Após secagem do gel, um *xerogel* é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final⁷²⁻⁷⁴. Uma compreensão básica da cinética e das reações envolvidas no processo de sol-gel é de primordial importância

na preparação de materiais com características controladas. Esse processo de reações de hidrólise e condensação pode ser ilustrado pela Figura 14 abaixo contendo as equações de 1 a 3.



Onde: R = metil, etil, isopropil, propil.

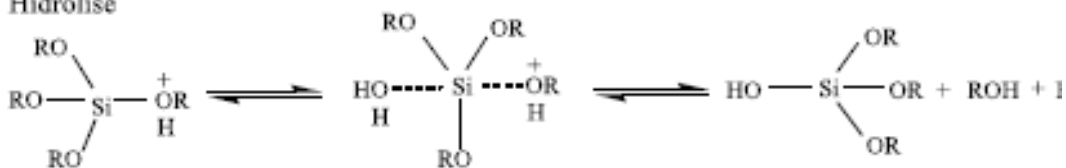
Figura 14: Equações esquemáticas da hidrólise e condensação no processo sol-gel.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício ($\text{SN}_2\text{-Si}$). A reação de hidrólise sob condições ácidas envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário penta-coordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido, gerada pela protonação do mesmo, confere a ele um caráter de um grupo de saída melhor^{72 - 75}. Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido^{72 - 75}. Esses mecanismos citados podem ser visualizados na Figura 15.

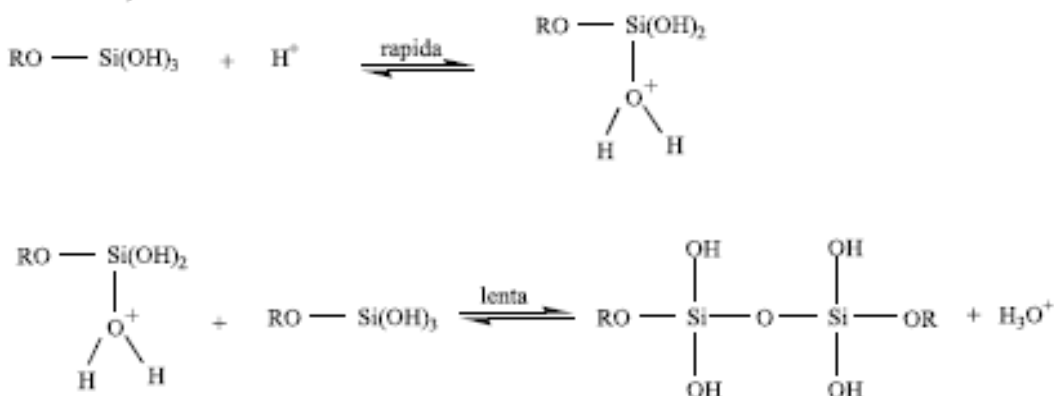
Introdução

CATÁLISE ÁCIDA

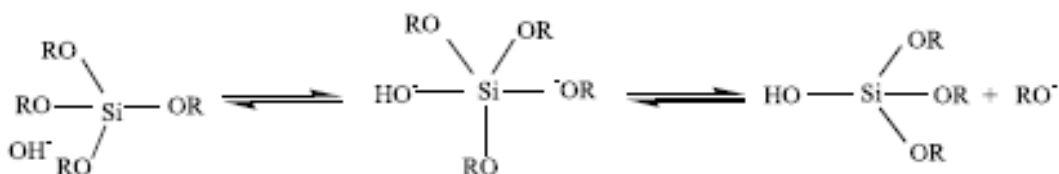
Hidrólise



Condensação



CATÁLISE BÁSICA



Condensação

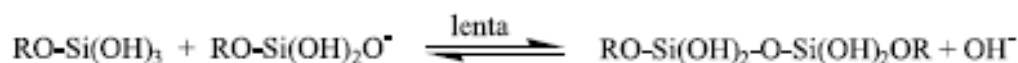


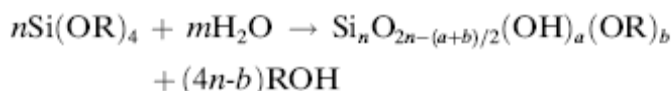
Figura 15. Mecanismo proposto para as reações de catálise ácida e básica⁷⁶.

Está claro que de acordo com as equações da figura 2 que a estrutura dos produtos de Sol-Gel evoluem seqüencialmente, sendo o produto de sucessivas e/ou simultâneas hidrólises, condensações e suas reações reversíveis (esterificação e despolimerização). Portanto, controlando os mecanismos e a cinética destas

Introdução

reações, isto é, as condições catalíticas, é possível moldar a estrutura e as propriedades dos géis em uma grande variedade.

Na verdade, estas reações nunca resultam na formação de óxidos puros⁶ e a reação de policondensação hidrolítica global pode ser definida como a equação abaixo:



onde $m=2n+(a-b)/2$. Durante o processo de hidrólise e condensação, via oxidação ou oxalação, um grande número de espécies pode estar presente dependendo do pH do meio e da concentração de $\text{Si}(\text{OR})_4$ no meio reacional. Dentre as espécies formadas podemos citar a formação de oligômeros cíclicos de silicatos de 4 ou 6 membros (Figura 16) mostrados esquematicamente na figura a seguir:

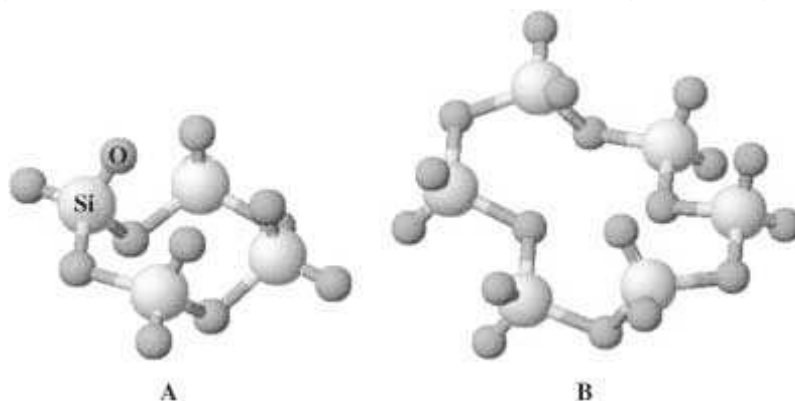


Figura16. Diagrama esquemático dos tipos mais comuns de oligômeros cíclicos de unidades estruturais, SiO_4 , nos xerogéis: A) Anel de 4 membros $(\text{SiO})_4$ e B) Anel de 6 membros $(\text{SiO})_6$ siloxanos⁷⁶.

1.8. Xerogéis e Ormosils

Xerogéis são materiais obtidos a partir da secagem do gel preparado a partir processo sol-gel onde as ligações se estendem pelo sólido formando uma rede de ligações covalentes tridimensionais⁷⁷. Os xerogéis mais conhecidos são os feitos a partir de alcóxidos de silício por hidrólise em meio alcalino ou ácido⁷⁸. Alternativamente, outros materiais podem ser obtidos pela hidrólise de alcóxidos de outros elementos, por exemplo, o titânio, e/ou outros precursores que não alcóxidos,

Introdução

como cloretos e oxicloretos de metais de transição⁷⁹. Xerogéis de metalatos, como o titanato de bário, ou óxidos misto como sílica e titânia podem ser obtidos pela hidrólise concomitante dos respectivos precursores. Xerogéis de sílica contendo organossilanos dão origem a uma classe de materiais híbridos orgânico-inorgânicos chamada de ormosils⁸⁰⁻⁸². Estes materiais são extremamente versáteis e estáveis cinética e termodinamicamente, podendo apresentar estabilidade frente a meios fortemente ácidos e relativamente básicos além de possuírem a porosidade necessária para oclusão de enzimas, catalisadores, sondas fluorescentes, fármacos, e compostos fotocromáticos⁸³⁻⁸⁵. A oclusão pode ou não alterar as propriedades dos compostos que estão oclusos no xerogel, em especial a estabilidade química e térmica⁸⁶.

2. OBJETIVOS

2.1. Principal

Realizar um estudo comparativo entre os catalisadores homogêneos (ácido sulfúrico e ácido fosfotúngstico) e os catalisadores heterogêneos (baseados no ácido fosfotúngstico) adsorvido em sílica ou em alumina e sorvido em Ormosil (material híbrido inorgânico-orgânico da classe dos silicatos orgânicos obtidos via processo sol-gel) aplicados na reação de esterificação de ácido oléico e na transesterificação do óleo de soja com etanol.

2.2. Secundários

Verificar a influência do teor de feniltrietóxisilano no Ormosil com ácido fosfotúngstico na atividade catalítica na reação de esterificação de ácidos graxos.

Desenvolver uma metodologia de acompanhamento de rendimento de reação de esterificação usando a espectroscopia de absorção no infravermelho em modo de refletância interna, ou seja, refletância total atenuada.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os solventes e reagentes utilizados neste trabalho foram de procedência das marcas abaixo relacionadas:

Acetona 99,5% (QHEMIS)

Aluminum Oxide, Activated, acidic, Brockmann I, STD Grade, ca.150 mesh (SIGMA)

Ácido Sulfúrico 98% (SYNTH)

Phenyltriethoxysilane 98% (ACROS)

Phosphotungstic Acid Hydrate (FLUKA)

Tetraethylsilikat 98% (SIGMA)

Ácido Oleico (SYNTH)

Álcool Etilico Absoluto HPLC (J. T. BAKER)

Methanol HPLC (J. T. BAKER)

Oleato de Etila 98% (ALDRICH)

Linoleato de Etila (FLUKA)

Sílica Gel, for column chrom, 0,06-0,2 mm – pore diameter ca. 6 nm (ACROS)

3.2. Preparo dos catalisadores heterogêneos

O procedimento de impregnação de ácido fosfotúngstico em sílica gel ou alumina foram similares e serão descritos a seguir. Em solução alcoólica de ácido fosfotúngstico (HPW) 5 mmol.L⁻¹ adicionou-se 1,0 g de sílica (no caso da alumina, substitui-se sílica por alumina); e uma solução etanólica de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹. Frasco de teflon de 150 cm³. Esta solução permaneceu sob agitação por 30 minutos. Posteriormente foi filtrada a vácuo em filtro de placa poroso de vidro de 10-16 µm, sendo o filtrado lavado com uma solução alcoólica de ácido clorídrico 0,1

Procedimento Experimental

mol.L⁻¹. O filtrado foi seco em estufa a vácuo (modelo MA 03/12, Marconi) a 80°C, sob pressão de 280 mmHg por 2 horas.

3.3. Preparo do catalisador heterogêneo Xerogel pelo método sol-gel

Em uma solução etanólica de tetraetilorsilicato (TEOS) 100 mmol.L⁻¹ em frasco de teflon de 150 cm³ adicionou-se água e uma solução etanólica de HPW 10 mmol.L⁻¹ gota-a-gota sob agitação. Após o término da adição aqueceu-se a solução a 60°C por 3 horas. Posteriormente, o reator de teflon contendo a mistura reacional foi colocado em dessecador, onde ficou em repouso por 48 horas para evaporação do solvente. A placa de xerogel obtida foi macerada e seca em estufa a vácuo a 80°C sob pressão de 280 mmHg por 2 horas.

3.4. Preparo do catalisador heterogêneo Ormosil pelo método sol-gel

Os Ormosis de ácido fosfotungstíco foram preparados pela secagem de pós de ormosis obtidos a partir de gel contendo silanos e o ácido fosfotúngstico em reator de teflon, volume total de 75 cm³.

Foi preparada uma solução diluída de tetratetilortossilicato (TEOS) em 10mL de acetona e uma quantidade variável de feniltrietóxissilano (PhTS) para diferentes formulações (vide Tabela 2), sempre mantendo-se fixo o número de moles total de silano ($n_T = n_{PhTS} + n_{TEOS}$).

Em seguida foi adicionado 20 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 0,1M sob agitação magnética para catalisar a hidrólise dos silanos. Adicionou-se o HPW ao sol na forma de uma solução em acetona (7 mL) sob agitação contínua à 80° C por 3 horas, número de moles dado na Tabela 2.

Procedimento Experimental

Deixou-se o material gelificar por 2 dias no reator de Teflon dentro de um dessecador aberto. Ao final deste período, filtrou-se o material em filtro de placa porosa (porosidade de 10-16 μm). Lavou-se o filtrado com 4 porções de etanol resfriado ($T=10^{\circ}\text{C}$) perfazendo um volume total de etanol de 100mL. O material foi embalado em um saco de papel de filtro qualitativo e colocado em um extrator Soxhlet e lavou-se o catalisador com etanol por um período de 24 horas. O material lavado foi retirado com espátula metálica do papel de filtro e colocado em vidro de relógio para ser seco à vácuo por 2 horas à 80°C .

Com a variação da quantidade de PhTS foi avaliado o efeito da queda da polaridade interna sobre a atividade catalítica.

Tabela 2. Concentrações das diferentes formulações de ormosis.

	Formulação CAT1	Formulação CAT2	Formulação CAT3
HPW	8 mmol	8 mmol	8 mmol
TEOS	72 mmol	66 mmol	77,4 mmol
PhTS	10,8 mmol	16,2 mmol	5,4 mmol

Observação: formulação CAT4 = formulação CAT1 e formulação CAT5 = formulação CAT3

3.5. Caracterização dos catalisadores por Espectroscopia Vibracional

Todos os catalisadores heterogêneos usados para a transesterificação foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio em modo de transmissão após diluição em pó de KBr, previamente seco em estufa a vácuo a 80°C por 2 horas sob pressão de 280mmHg, utilizando o espectrômetro Bomem Hartmann e Baun MB -102. Os espectros foram adquiridos com resolução nominal de 4 cm^{-1} .

Para a caracterização dos compostos por espectroscopia Raman o espectrômetro utilizado foi o Dimension-P2 Raman (Lambda Solutions Inc.) com resolução de 3 cm^{-1} , $\lambda=780,01\text{ nm}$, potência do laser de 50 mW, tempo de aquisição

Procedimento Experimental

de ponto de 15 segundos e número de espectros somados de 10. As amostras maceradas foram colocadas em um porta-amostra de alumínio.

3.6. Esterificação do ácido oléico utilizando catalisadores homogêneos

Foram realizadas reações de esterificação do ácido oléico, um dos componentes majoritários do óleo de soja, utilizando os catalisadores homogêneos (ácido sulfúrico e ácido fosfotúngstico) e etanol. O etanol foi adicionado com o reator pré-aquecido a 60°C. Adicionando-se, logo em seguida, o catalisador e posteriormente o óleo (no caso do ácido fosfotúngstico diluiu-se o mesmo no álcool antes de adicioná-lo). As reações foram realizadas com o reator imerso em banho termostático a 85°C durante 6 h. As razões em número de moles utilizadas foram:

- a) 1:3:0,105 de ácido oleico: etanol: ácido sulfúrico,
- b) 1:3:0,001 de ácido oleico: etanol: ácido fosfotungstico.

3.7. Esterificação do ácido oléico utilizando catalisadores heterogêneos

Foram realizadas reações de esterificação do ácido oléico, um dos componentes majoritários do óleo de soja, utilizando os catalisadores heterogêneos de ormosil e etanol. Foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item 3.6, porém com a razão estequiométrica de 1: 3 (mol:mol) de ácido oleico: etanol e 3,5g de ormosil.

Após o término da reação o produto final foi lavado com água deionizada duas vezes e uma última lavagem com uma solução de cloreto de potássio 1,5 mol.L⁻¹. Após a solução ser lavada, ela foi aquecida brandamente para a eliminação de água e etanol residuais. As reações foram realizadas em triplicatas.

3.8. Transesterificação utilizando catalisadores homogêneos

Realizaram-se reações de transesterificação do óleo de soja com os catalisadores homogêneos (ácido sulfúrico e ácido fosfotungstico) e etanol. O etanol foi adicionado com o reator pré-aquecido a 60°C. Adicionando-se, logo em seguida, o catalisador e posteriormente o óleo (no caso do ácido fosfotungstico diluiu-se o mesmo no álcool). As reações foram realizadas com o reator imerso em banho termostático a 85°C durante 6 h. As razões estequiométricas utilizadas foram: 1: 6: 0,105 óleo de soja: etanol: ácido sulfúrico e 1:6:0,07 óleo de soja: etanol: ácido fosfotungstico. O óleo de soja utilizado foi o da marca Liza, do lote L 12 2346 RV. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação, onde se deixou decantar por 48 horas para ocasionar a separação das fases. A fase superior (orgânica) foi mantida e descartou-se a fase inferior mais densa (glicerol, água, excesso de catalisador e álcool).

Após o término da reação a fase superior foi lavada com água deionizada duas vezes e uma última lavagem com uma solução de cloreto de potássio 1,5 mol.L⁻¹. Após a solução ser lavada, ela foi aquecida brandamente para a eliminação de água e etanol residuais. As reações foram realizadas em triplicatas.

3.9. Transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos

Realizaram-se reações de transesterificação do óleo de soja com os catalisadores heterogêneos (ácido fosfotungstico impregnado em SiO₂, Al₂O₃ e Xerogel) e etanol. Nestas reações, adicionou-se aproximadamente uma massa de catalisador de 2% da massa dos reagentes (óleo de soja e etanol). O procedimento de reação foi similar ao procedimento descrito no item 3.8, porém neste caso os catalisadores eram recuperados antes da destilação através de filtração em funil de

Procedimento Experimental

Buchner de placa porosa. O catalisador separado dos produtos foi lavado com etanol anidro a 10°C. O óleo de soja utilizado para as reações com catalisadores heterogêneos foi o mesmo da etapa 3.8. Todas as reações foram realizadas em triplicata. Sendo a alumina e o xerogel recuperados e reutilizados.

3.10. Análise das reações

3.10.1 Análise por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Todas as reações foram monitoradas por espectroscopia de absorção na região infravermelho médio, utilizando o espectrômetro Bomem MB-102, em modo de refletância interna ou refletância total atenuada (ATR) com acessório de ATR de ângulo de incidência fixo de 45° e cristal de ZnSe, da marca SPECACH, e detector DTGS. Os espectros foram adquiridos com resolução de 4cm⁻¹, cada espectro final é a média de 32 espectros. Com a finalidade de usar os dados espectrais para quantificação da reação foi realizado o ajuste de curva dos espectros na região do modo de deformação axial da carbonila. No ajuste de curva do testes estatísticos foram utilizados para a escolha do melhor ajuste baseados na somatória dos mínimos quadrados, autocorrelação e parâmetro de Durbin-Watson.

A autocorrelação avalia se o conjunto de dados é aleatório (distribuição normal), os resíduos devem ter distribuição normal sem autocorrelação.⁸⁷

O parâmetro de Durbin-Watson é um teste de autocorrelação para resíduos (os resíduos representam a diferença entre o valor medido e o valor do modelo ajustado).⁸⁸

A soma dos mínimos quadrados minimiza os quadrados das distâncias entre os pontos obtidos e o modelo ajustado.

Procedimento Experimental

O ajuste de curva foi realizado usando-se o método Simplex no programa computacional Winspec ® gentilmente cedido pelo *Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique* da *Facultes Notre Dame de la Paix*, Namur, Bélgica.

As bandas atribuídas no processo de ajuste de curva são ajustadas por estes coeficientes estatísticos citados acima sendo que os coeficientes de autocorrelação devem ser próximos a 0, assim como o valor da soma dos quadrados e, de Durbin-Watson, próximos a 2.

Como exemplo da utilização destes coeficientes no processo decisório da escolha do melhor ajuste, nas Figuras 17, 18 e 19 a seguir são demonstrados três ajustes com diferente número de funções gaussianas para um mesmo espectro experimental. Visualmente as diferenças são mínimas, mas quando comparados os valores notamos a real influência dos picos atribuídos.

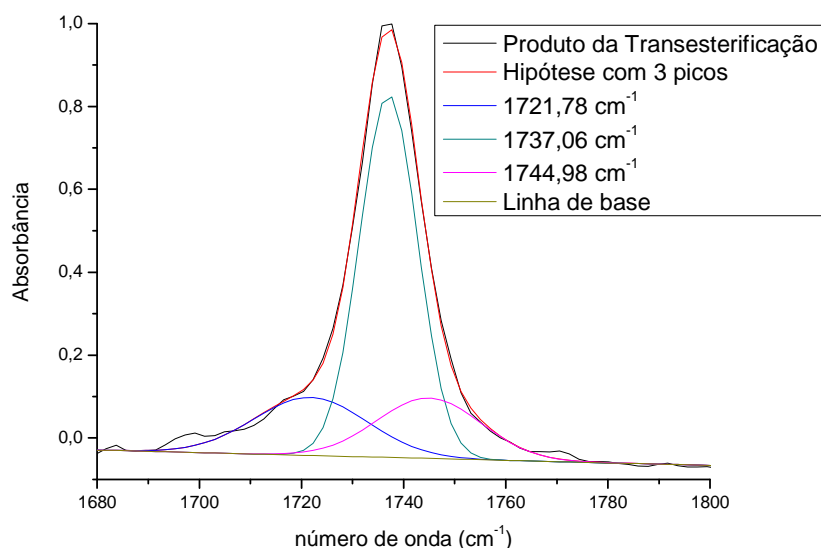


Figura 17. Ajuste de curva da banda referente à carbonila do produto de transesterificação com ácido sulfúrico utilizando 3 picos.

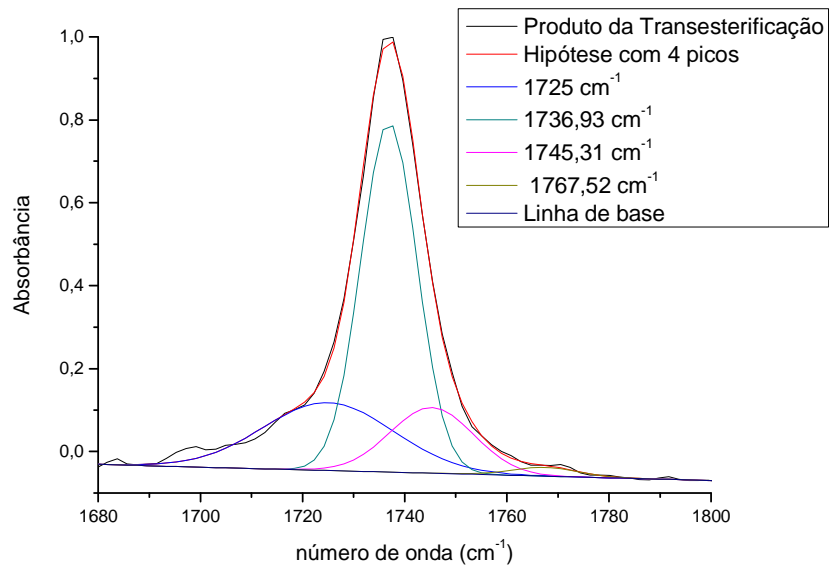


Figura 18. Ajuste de curva da banda referente à carbonila do produto de transesterificação com ácido sulfúrico utilizando 4 picos.

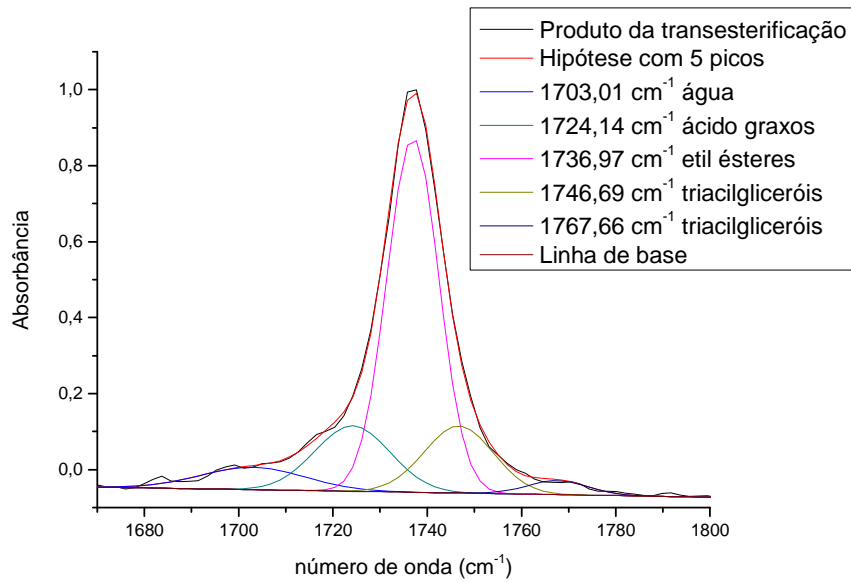


Figura 19. Ajuste de curva da banda referente à carbonila do produto de transesterificação com ácido sulfúrico utilizando 5 picos.

Procedimento Experimental**Tabela 3.** Coeficientes dos ajustes realizados com diferente número de picos.

Número de picos propostos	3	4	5
Autocorrrelação	0,690538	0,653865	0,414476
Durbin-Watson	0,580873	0,658906	1,15652
Soma dos mínimos quadrados	$1,72035 \cdot 10^{-4}$	$1,40998 \cdot 10^{-4}$	$7,84373 \cdot 10^{-5}$

Pode-se concluir da comparação feita na Tabela 3 que o melhor ajuste é obtido com 5 componentes Gaussianos para a faixa espectral estudada, pois obteve-se o melhor conjunto de parâmetros. Mostra-se com esta discussão a importância do uso destes parâmetros estatísticos no processo decisório desde que haja uma justificativa física ou química para os componentes gaussianos introduzidos no processo de ajuste.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**4.1. Caracterização dos catalisadores heterogêneos****4.1.1. Espectroscopia Vibracional.**

Os dados estão divididos em espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio e espectroscopia Raman.

4.1.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio

Primeiramente foram obtidos espectros vibracionais usando espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio do HPW, sílica, alumina e xerogel. A seguir estes espectros são mostrados com as atribuições (Figuras 20, 22 e 23).

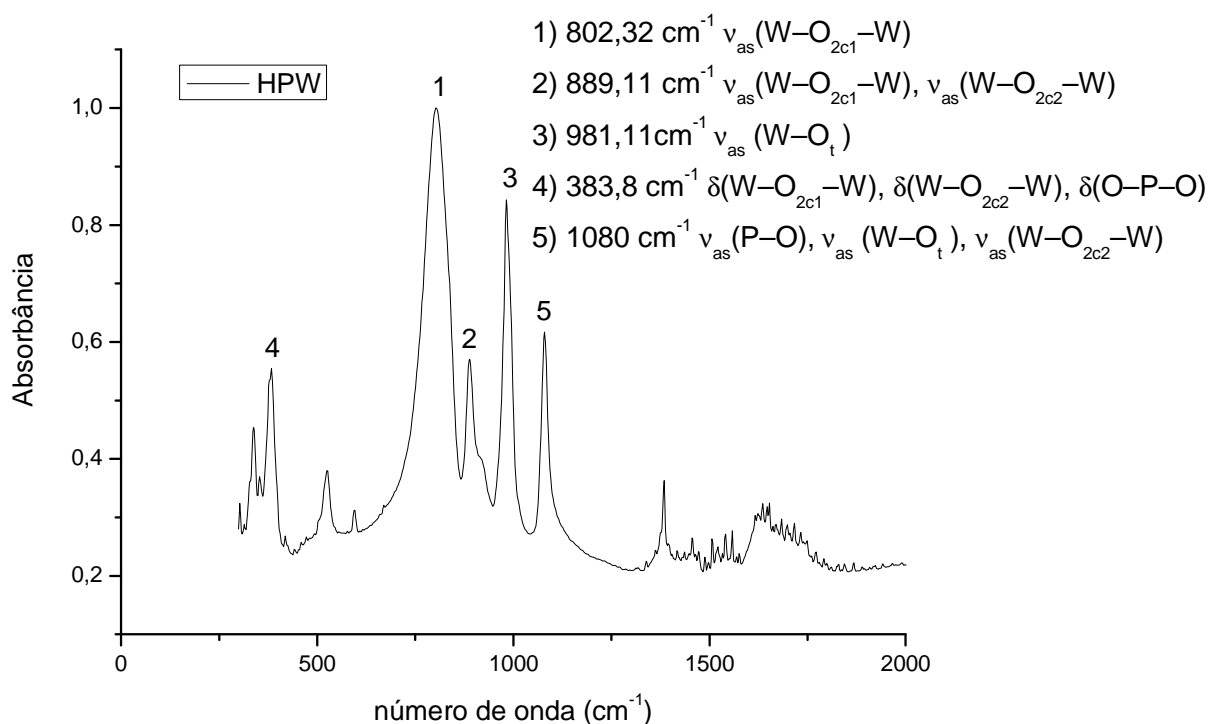


Figura 20. Espectro de infravermelho do HPW, com vibrações atribuídas segundo Bridgeman⁸⁹.

Onde o oxigênio 2c1, oxigênio 2c2 e oxigênio terminal (O_{2c1} , O_{2c2} e O_t) estão representados na ilustração da figura 21.

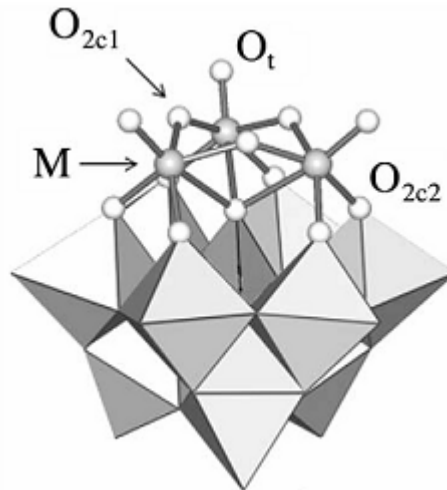


Figura 21. Representação dos oxigênios na estrutura do ácido⁸⁹.

Abaixo tem-se o espectro da sílica, alumina e xerogel as vibrações mais características atribuídas.

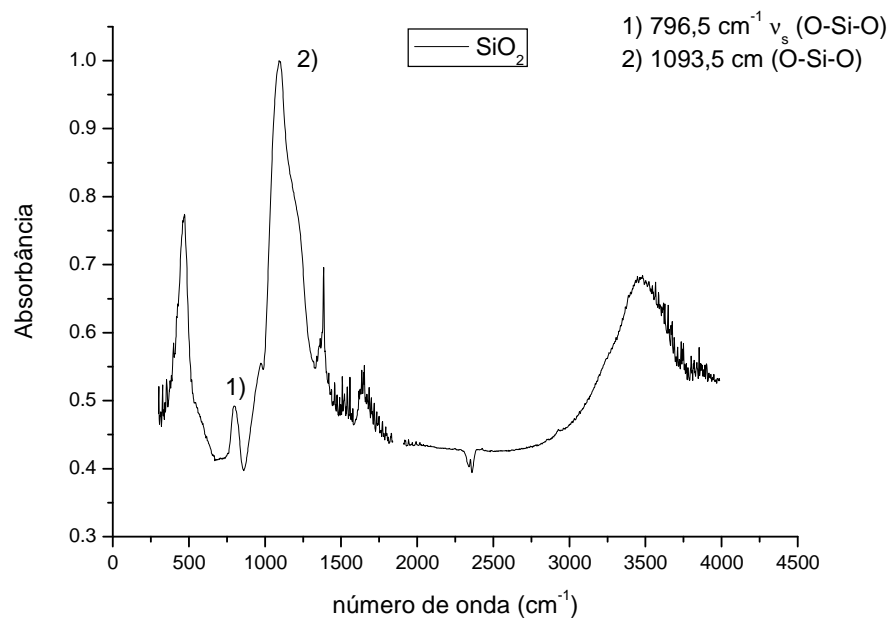


Figura 22. Espectro de FTIR normalizado de infravermelho da SiO_2 .

Na Figura 22, além das vibrações do grupo siloxano se observa as bandas de água sorvida na região de alto número de onda característica da deformação axial simétrica e assimétrica do grupo OH na água e nos grupos silanóis residuais e superficiais da sílica.

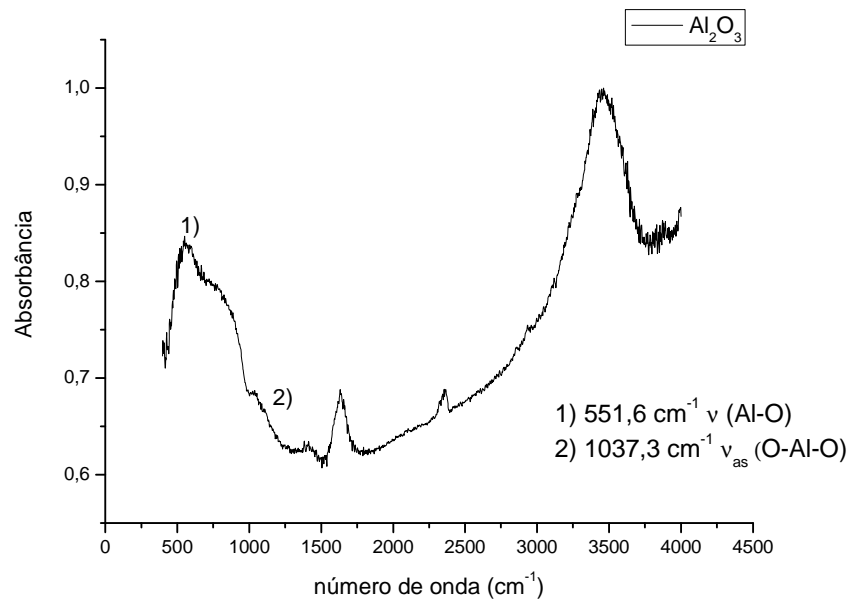


Figura 23. Espectro de FTIR normalizado da Al_2O_3 .

A exemplo do que foi observado no espectro da sílica, bandas de água convoluídas com as bandas de grupo Al-OH na região de alto número de onda também foram observadas no espectro de Al_2O_3 (Figura 23).

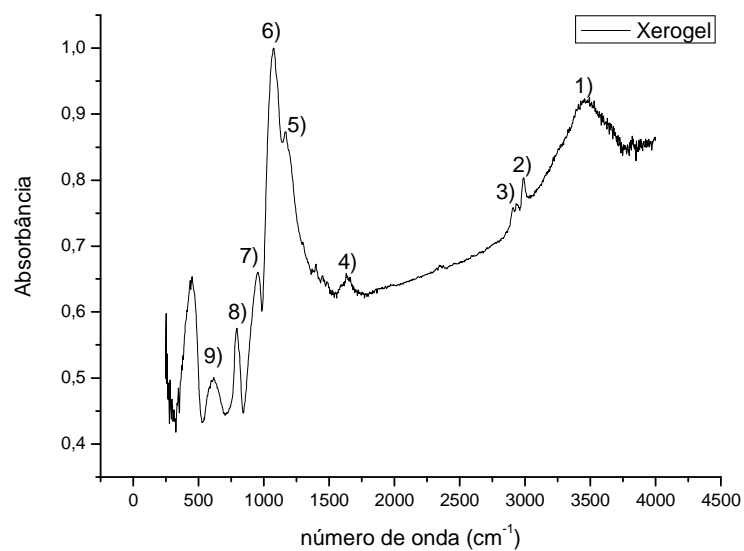


Figura 24. Espectro de FTIR normalizado do xerogel.

Resultados e Discussões

O espectro da Figura 24 foi interpretado (Tabela 4) levando-se em conta que as unidades elementares de SiO_4 estão em sua maioria arranjadas anéis de siloxanos de 4 e de 6 membros. Defeitos estruturais como átomos de oxigênio pendentos (grupos residuais Si-OH e Si-O^-) também foram levados em conta, mas outros defeitos como anéis de siloxanos maiores e menores foram desprezados.

Tabela 4. Atribuição dos picos do espectro da figura 24.

Número de onda [cm^{-1}]	Atribuição
1) ~3400	$\nu\text{O-H}$ (H_2O + SiO-H)
2) ~2990	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$
3) ~2910	ν ($-\text{CH}_2$)
4) ~1640	$\delta\text{H-O-H}$ (H_2O)
5) ~1170	ν ($\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$)
6) ~1090	$\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ (oligômeros de 4 e 6 membros)
7) ~950	$\nu\text{Si-O}_d$ (Si-OH e Si-O^-) + ρ_t (CH_2) $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$
8) ~800	$\nu_s\text{Si-O-Si}$ (oligômeros de 4 e 6 membros) + νCCO ($\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$)
9) ~605	$\nu\text{C-O}$ ($\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$)

As bandas 2, 3, 5 e 9 na Figura 24 indicam que não houve hidrólise total do TEOS nas condições de síntese usadas e sobraram grupos alcóxi residuais do TEOS originando grupos Q^4 e D^{OR} (Figura 25). Além destes grupos, se formam grupos Q^3 , $(\text{HO})\text{Si}(\text{OSi})_3$, e grupos Q^2 , $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$. Estes últimos contém os grupos silanóis responsáveis pela sorção de água pela sílica xerogel.

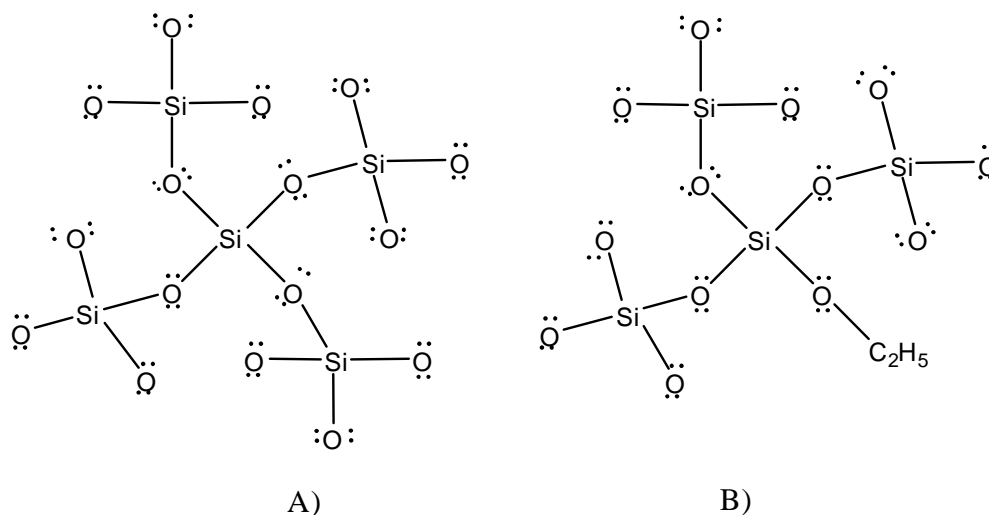


Figura 25. Arranjos de grupos silicatos formados no xerogel, A) grupo Q⁴ e B) grupo D^{OR}.

Após os processos de preparo dos catalisadores heterogêneos suportados em sílica, alumina e xerogel novos espectros foram obtidos e são mostrados na Figura 26.

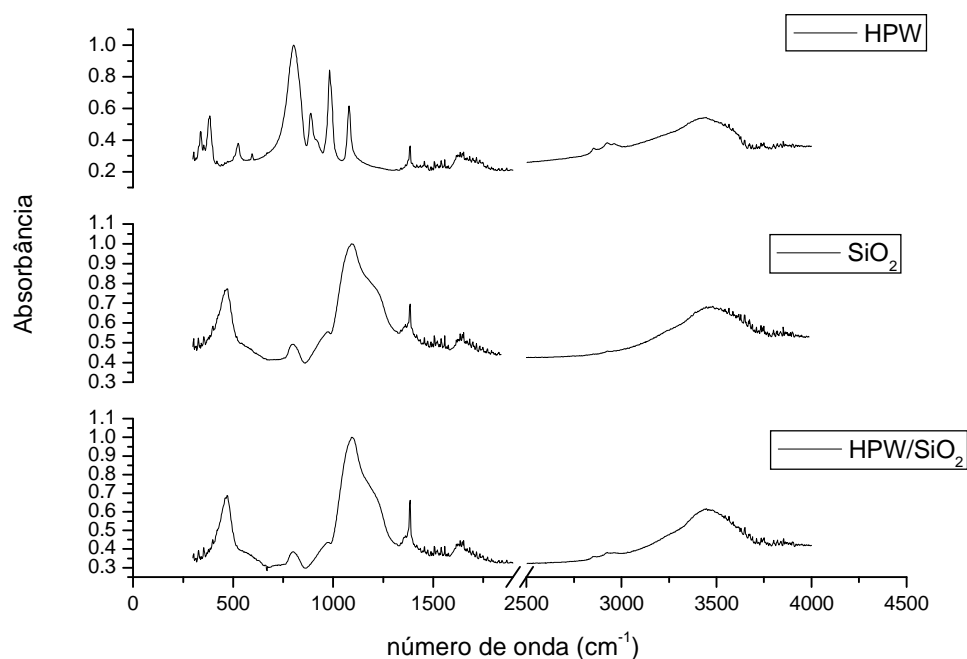


Figura 26. Espectros de infravermelho normalizados do HPW, sílica e HPW em sílica.

Aparentemente não há diferença entre os espectros de sílica e HPW/sílica, provavelmente a quantidade de HPW impregnada neste suporte não foi alta o suficiente

Resultados e Discussões

para que suas bandas características entre 800 e 1100cm^{-1} fossem observadas, assim sendo, encontram-se superpostas às bandas da sílica.

Os espectros de FTIR da alumina, do HPW/ Al_2O_3 , do HPW e do $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$, sal de potássio do lacunar do ácido fosfotungstico denominado Lac, são mostrados na região dos picos característicos do HPW na figura 27. Comparando-se os espectros do suporte Al_2O_3 e do catalisador HPW/ Al_2O_3 observa-se que surge um ombro de baixa intensidade em 982 cm^{-1} , atribuído ao modo ν_{as} W-O_t e bandas largas em 879 e 812 cm^{-1} que podem ser resultado da sobreposição de bandas do lacunar com bandas do ácido fosfotungstico e do ácido fosfotungstico adsorvido na sílica, $(\text{SiOH}_2)^+\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. O lacunar seria formado a partir da decomposição parcial do HPW⁹⁰ e a espécie $(\text{SiOH}_2)^+\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a partir da protonação dos grupos silanóis⁹¹.

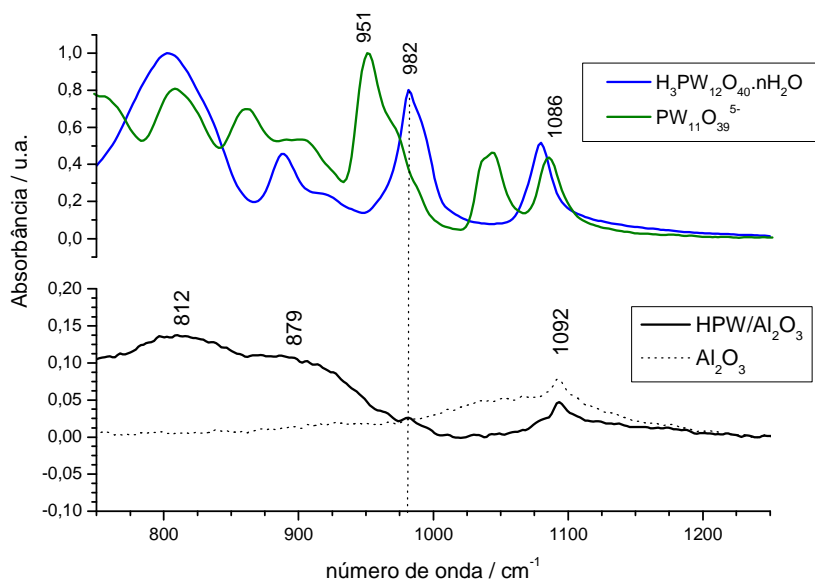


Figura 27. Espectros de infravermelho normalizados da alumina (Al_2O_3) e HPW/ Al_2O_3 e também do HPW e Lac.

Na Figura 28 são mostrados os espectros do catalisador com HPW incluso em sílica produzido pelo método sol-gel, HPW/xerogel, e os espectros do xerogel de sílica, xerogel, e do HPW hidratdo cristalino, HPW. Na Figura 28D é mostrado o

Resultados e Discussões

espectro obtido subtraindo-se a contribuição do xerogel (Figura 28B) do espectro do HPW/xerogel (Figura 28C). No espectro da Figura 28C podemos observar que os componentes positivos em 824, 856 e 984 cm^{-1} correspondem às bandas do HPW, Figura 28A, conforme indicado pelas linhas tracejadas, azul e vermelha na Figura 28. Portanto, fica evidenciada a incorporação do HPW no xerogel, supostamente sem que haja degradação da sua estrutura molecular.

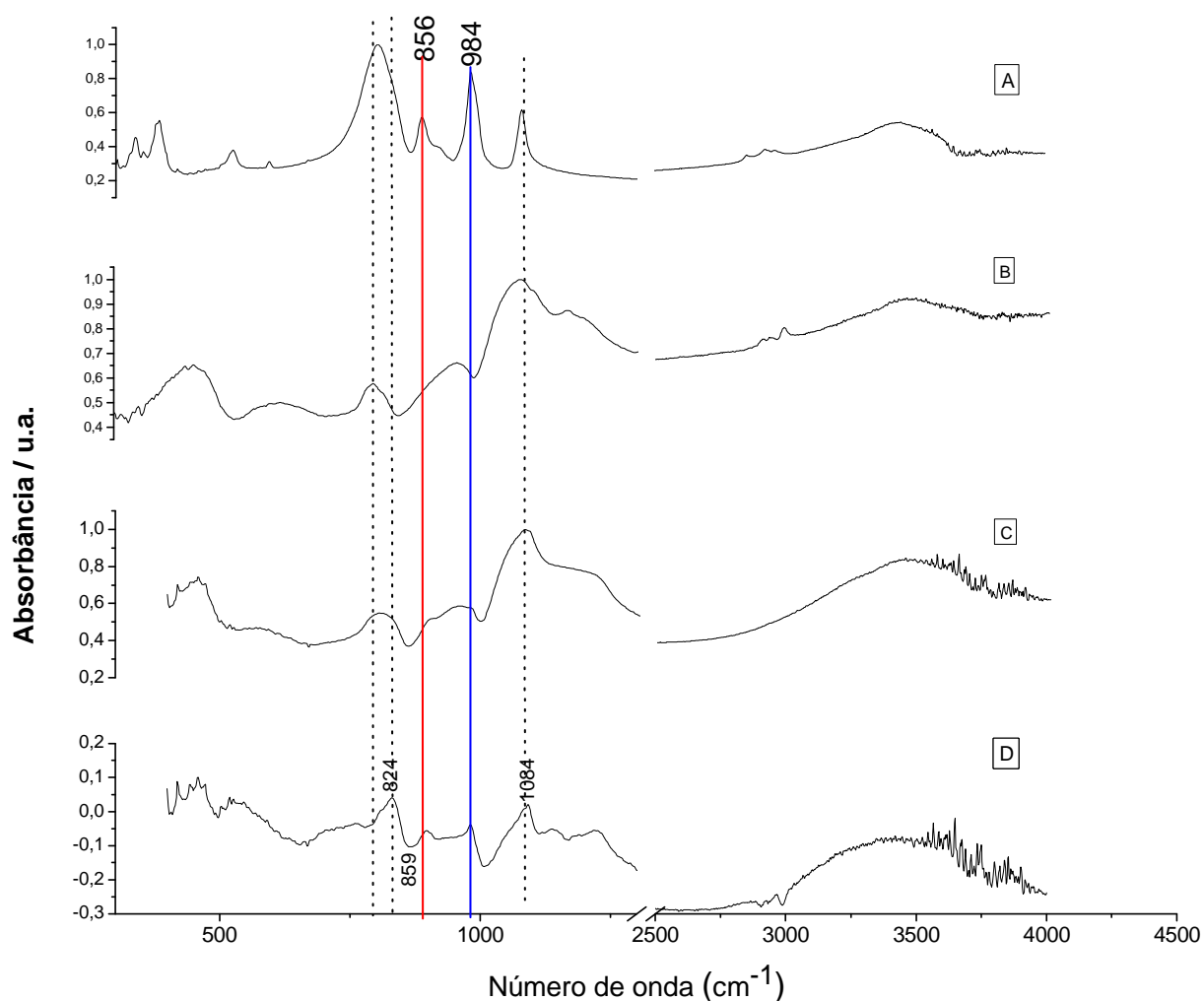


Figura 28. Espectros de infravermelho do HPW (A), xerogel (B) e HPW no xerogel (C) e espectro de diferença HPW/xerogel – xerogel (D).

4.1.1.2. Espectroscopia Raman

Tendo em vista a maior variação de polarizabilidade induzida no HPW em função da excitação de seus modos vibracionais as bandas do HPW dominam o

Resultados e Discussões

espectro Raman dos catalisadores permitindo inferir com maior confiabilidade mudanças ocorridas no polioxoânion, e, portanto fornecer uma visão complementar à da espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio. Na Figura 29 é apresentado o espectro do HPW hidratado.

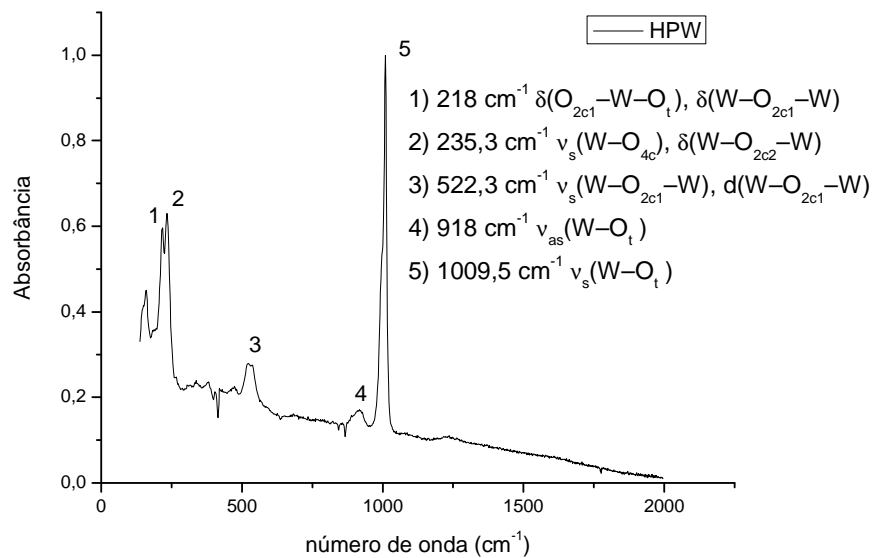


Figura 29. Espectro de Raman do HPW.

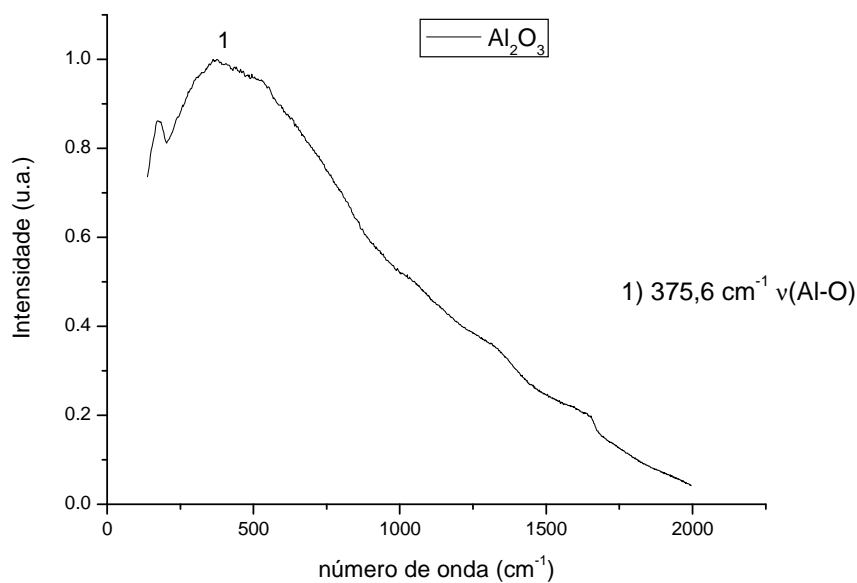


Figura 30. Espectro de Raman da Alumina.

Resultados e Discussões

Neste espectro (Figura 30) observa-se uma banda característica da alumina (corundo).

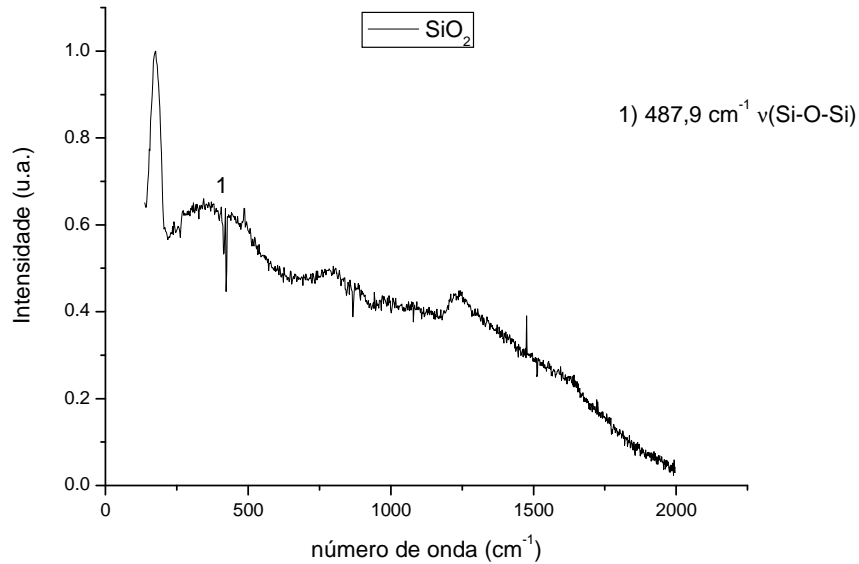


Figura 31. Espectro de Raman para a sílica.

No espectro da sílica (Figura 31) nota-se uma banda larga na região característica do estiramento da ligação Si-O-Si.

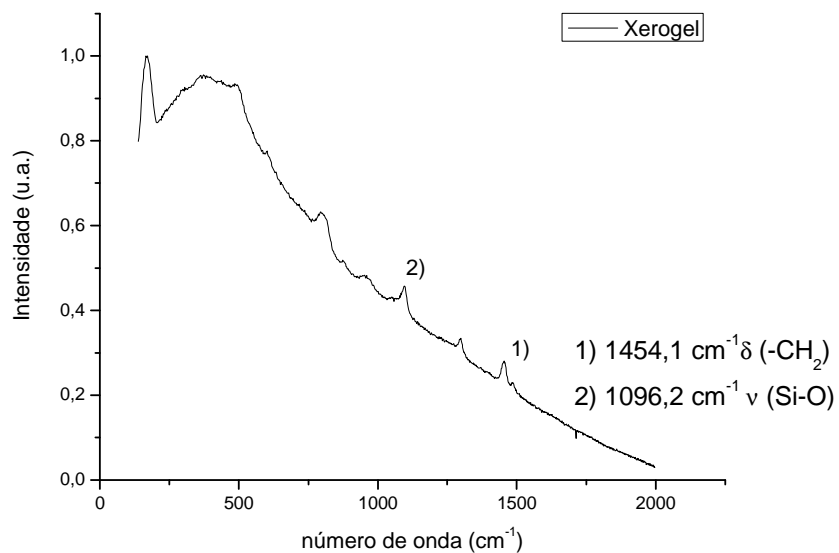


Figura 32. Espectro de Raman para o xerogel.

Resultados e Discussões

O espectro de Raman (Figura 32) confirma a presença de agrupamentos alquil na amostra.

Os seguintes espectros (Figura 33) apresentados foram comparados com os espectros obtidos dos suportes impregnados com HPW.

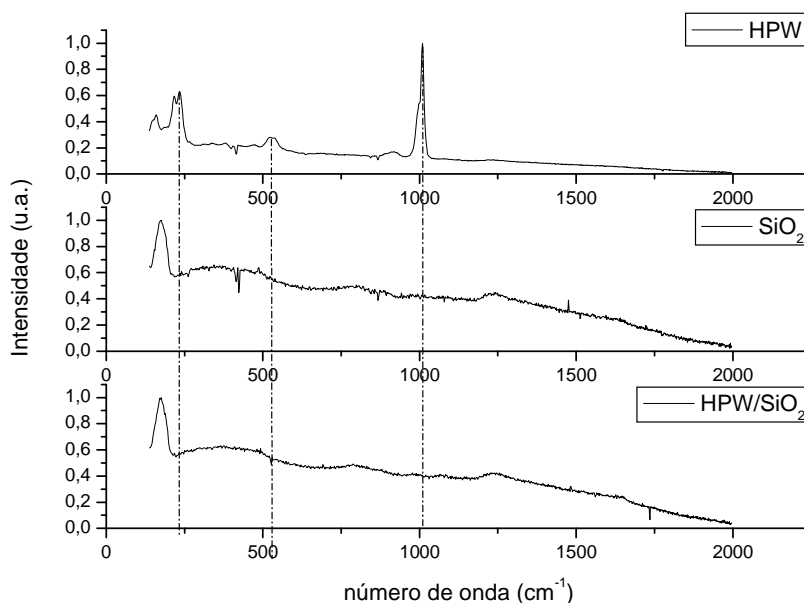


Figura 33. Comparação entre os espectros de Raman da sílica (SiO₂) e HPW em sílica (HPW/SiO₂)

Não foi possível observar mudanças significativas entre a sílica e o HPW impregnado em sílica na Figura 33, indicando que o teor de HPW adsorvido sobre a sílica gel é muito baixo ou inferior ao limite de detecção da técnica de espectroscopia Raman.

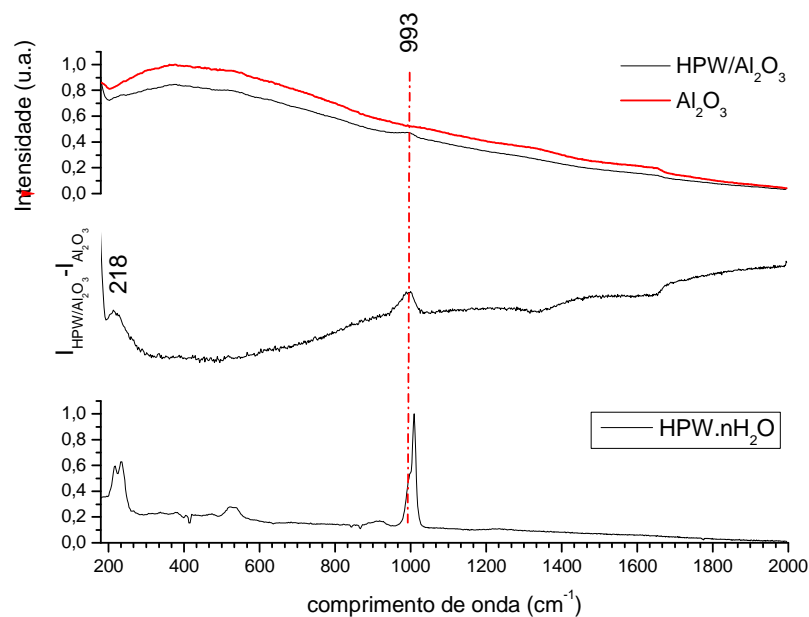


Figura 34. Comparação entre os espectros de Raman para o HPW, Al_2O_3 e HPW em Al_2O_3

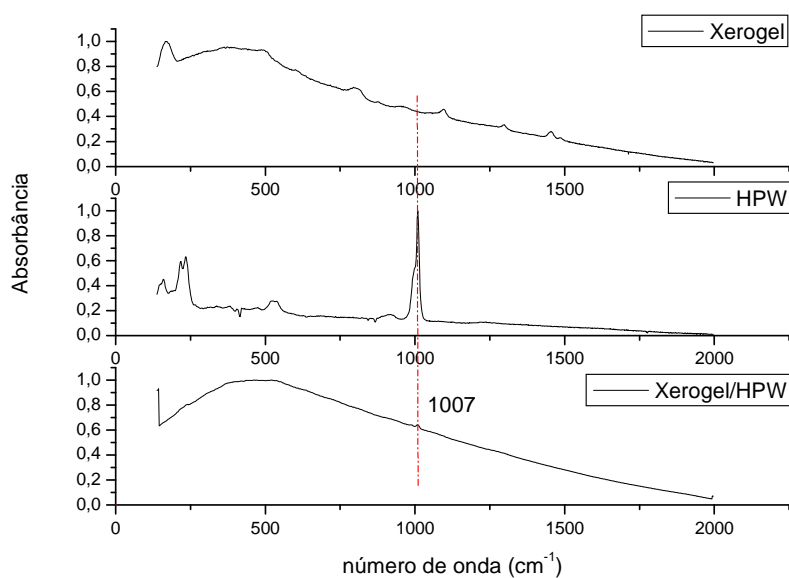


Figura 35. Espectros de Raman do xerogel, HPW e HPW em xerogel

A presença do HPW na superfície da alumina e do xerogel foi comprovada pelo aparecimento da banda em 993 cm^{-1} e 1007 cm^{-1} para $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{HPW}/\text{Xerogel}$ respectivamente (Figuras 34 e 35). Estas bandas são do modo de deformação axial assimétrico W-O_t , sofreram um deslocamento similar para menores números de onda em relação a esta mesma banda no $\text{HPW.nH}_2\text{O}$. Este pequeno deslocamento indica um enfraquecimento da ligação W-O_t em função da interação

Resultados e Discussões

deste com a matriz. Conclui-se que a interação com a alumina é mais forte do que com a sílica quer pela maior intensidade da banda na Al_2O_3 quer pelo maior deslocamento observado.

Ainda, a baixa intensidade da banda das bandas do HPW reflete a baixa concentração do HPW nestas superfícies como comentado durante a discussão dos espectros de absorção na região do infravermelho.

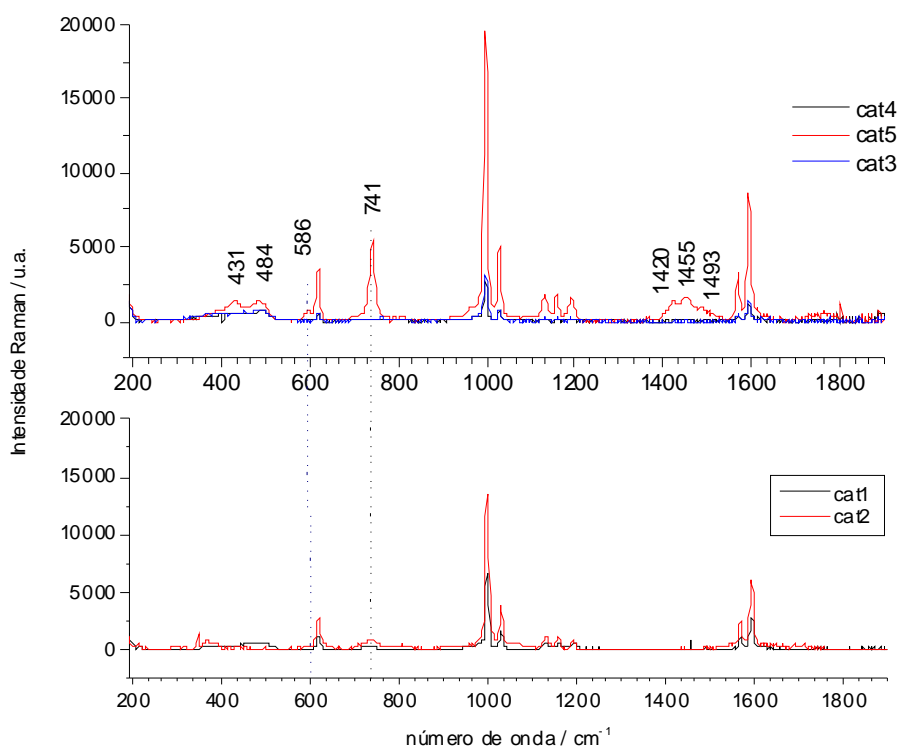


Figura 36. Espectro Raman dos ormosis CAT1, CAT2, CAT3, CAT4 e CAT5

Na Figura 36 é mostrado os espectros Raman dos Ormosis contendo PhTS e HPW. Podemos observar que para o Ormosil CAT4 (mesma formulação da amostra CAT1 na Tabela 2) são obtidos picos mais intensos na região do HPW, a despeito da concentração de HPW adicionada na formulação, $[HPW]_{\text{formulação}}$, ter sido exatamente a mesma para todas as formulações, ver Tabela 2. Isto indica que ao lavar-se os Ormosis ocorre perda de HPW para a solução de lavagem.

Na Figura 37 é possível verificar que a área dos modos de vibração do HPW entre 900 e 1050cm^{-1} aumenta conforme a concentração molar de PhTS da

Resultados e Discussões

formulação, $[\text{PhTS}]_{\text{formulação}}$, aumenta indicando que este grupo dificulta o lixiviamento do HPW aprisionado em seu interior, provavelmente pela presença destes grupos apolares que tornam os poros hidrofóbicos.

A posição da banda $\nu_{\text{ass}}(\text{W-O}_t)$ nestes Ormosis está em 998 cm^{-1} , ou seja, próximo ao que se observou no HPW/Xerogel. Conclui-se que os sítios de sorção nos dois tipos de catalisadores têm a mesma energia de interação, ou seja, são os grupos silanóis residuais no interior do material que formam espécies $(\text{SiOH}_2)^+ \text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ como discutido anteriormente.

As bandas em 1129, 1158 e 1192 cm^{-1} são dos modos $\nu(\text{Si-C})$, $\nu(\text{C-H})$ da fenila comprovando a presença do PhTS nas estruturas dos Ormosis.

Os ormosis apresentam um par de bandas em 1569 e 1594 cm^{-1} atribuídos ao grupo oxônio $\delta(\text{OH}_3)^+$ no interior dos poros. A área destes picos cresce com a $[\text{PhTS}]_{\text{formulação}}$ e a área dos picos do HPW citados também, corroborando esta atribuição.

Baseado na maior área deste pico pode-se inferir que a maior atividade catalítica seria do Ormosil CAT5, entretanto a maior atividade catalítica foi obtida para o ormosil CAT2 indicando que a atividade catalítica depende de outros fatores que não somente da $[\text{H}^+]$ nos catalisadores. Por exemplo, a área superficial específica ou a porosidade dos catalisadores.

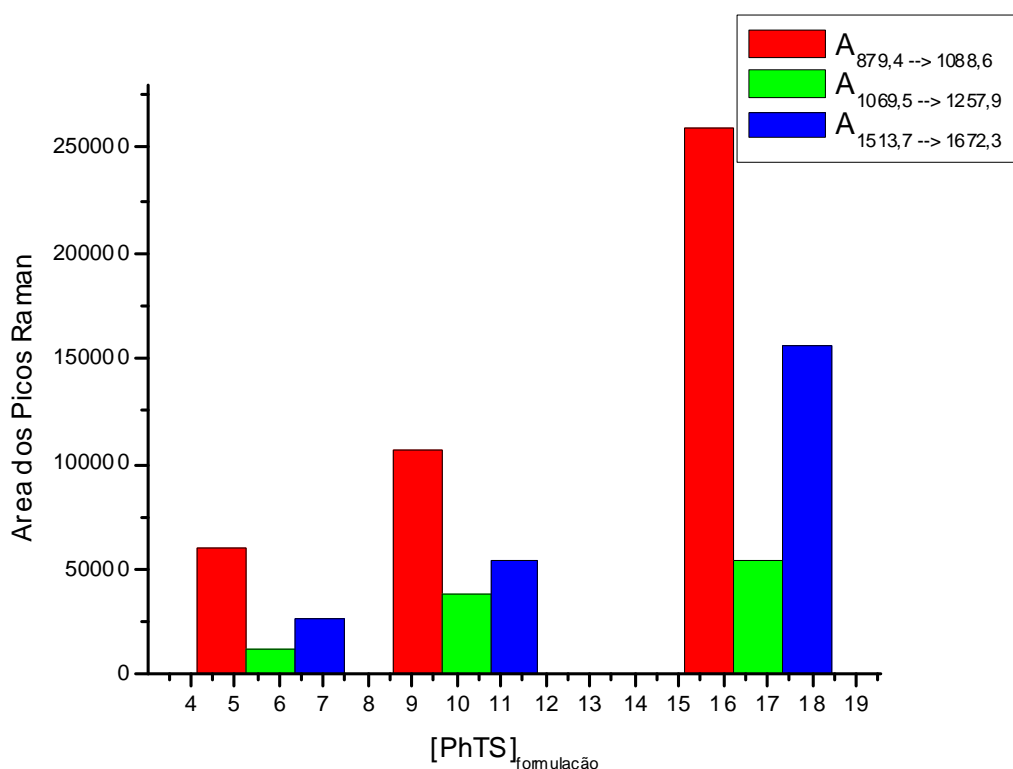


Figura 37. Espectro Raman das áreas abaixo do pico do HPW (vermelho), PhTS (verde) e oxônio (azul).

4.2. Análise dos catalisadores recuperados

Após as reações de catálise heterogênea recuperou-se os catalisadores e os espectros vibracionais foram obtidos. Na Figura 38 se compara os espectros dos catalisadores pré e pós-reação.

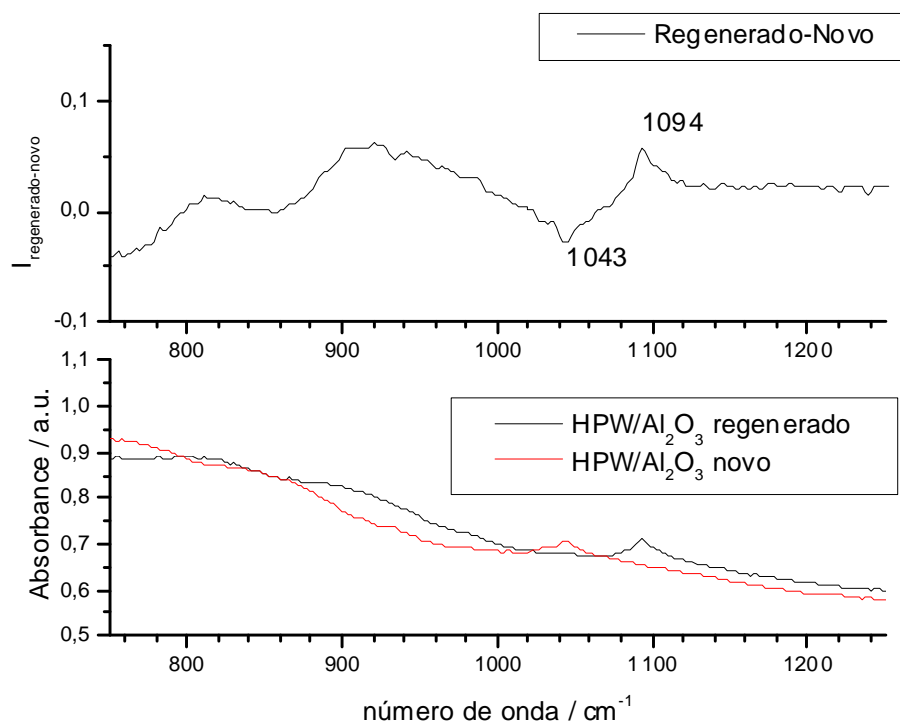


Figura 38. Espectros de infravermelho da alumina com HPW e a alumina com HPW recuperada (HPW/ Al_2O_3 R.).

O catalisador regenerado, ou seja, após a reação de transesterificação e lavagem com etanol apresenta bandas de deformação axial do CH_2 e do CH_3 em 2852 e 2930 cm^{-1} no espectro de absorção na região do infravermelho médio do catalisador, não mostrado, após a sua utilização para transesterificação mostra que uma pequena quantidade de óleo ou biodiesel fica retida no mesmo o que prova que estes compostos molham bem a superfície da sílica. Já a banda do modo $\nu_{\text{ass}}(\text{W-O}_t)$ sofre um deslocamento de 1043 para 1094 cm^{-1} (Figura 38) mostrando que a interação do HPW com o suporte enfraquece e conseqüentemente a ligação W-O_t deva se fortalecer.

Resultados e Discussões

Nos espectros Raman do HPW/ Al_2O_3 da Figura 39 observa-se o desaparecimento do pico atribuído anteriormente ao HPW impregnado na mesma. Portanto, houve perda de catalisador, sendo que a concentração de HPW diminuiu (devido a uma lixiviação) a níveis não detectáveis pela espectroscopia de Raman.

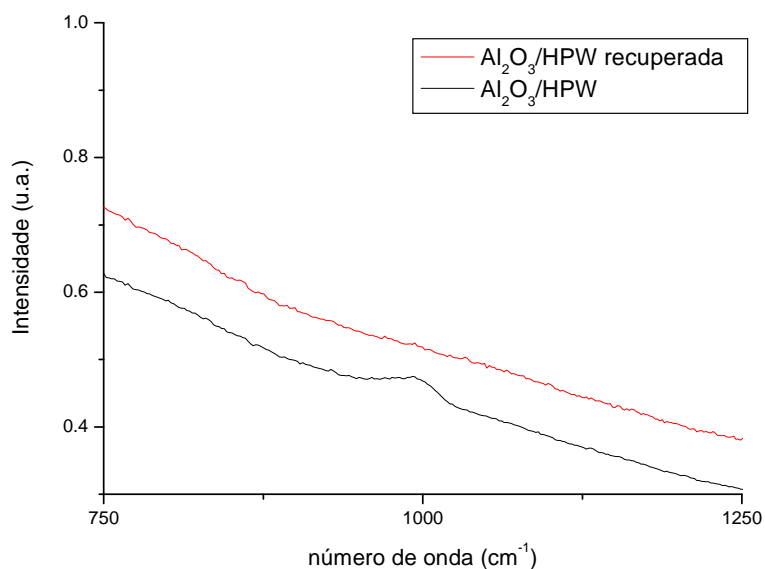


Figura 39. Espectros de Raman para alumina e HPW em alumina.

Os espectros da sílica impregnada com HPW, HPW/ SiO_2 , antes e depois de terem participado da reação de transesterificação do óleo de soja não apresentaram mudanças significativas no perfil das bandas, nas intensidades ou nas suas posições indicando que dentro da sensibilidade desta espectroscopia não houve perda ou decomposição de catalisador.

A seguir são apresentados os espectros de Raman para o xerogel impregnado com HPW e suas recuperações pós-reações (Figura 40).

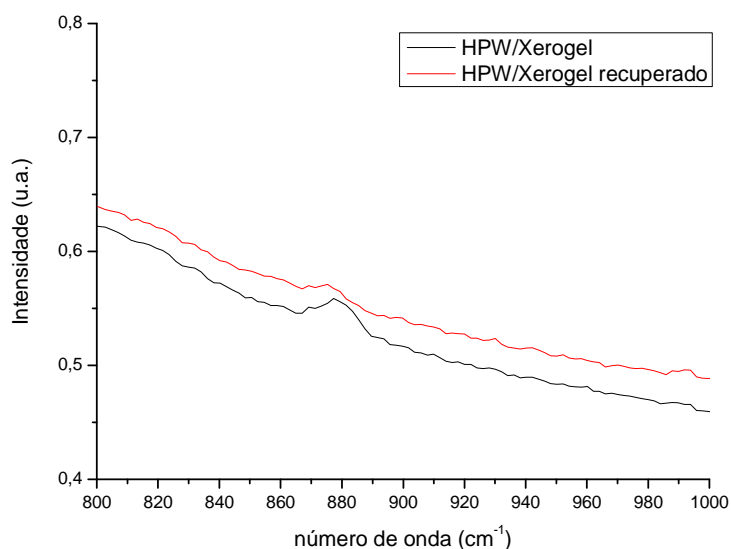


Figura 40. Espectros de Raman do Xerogel impregnado com HPW (HPW/xerogel) e recuperado após reação.

O pequeno sinal observado no espectro do xerogel com HPW quase desaparece nos espectros Raman do catalisador recuperado indicando, como na alumina, uma lixiviação do HPW presente neste suporte.

4.4. Utilização da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho no modo de Refletância Total Atenuada da reação de esterificação e transesterificação

Antes de se analisar o rendimento das reações de esterificação ou transesterificação é necessário que se demonstre que a espectroscopia de absorção na região do infravermelho é capaz de distinguir os ésteres de ácido graxo e os ácidos correspondentes. Na Figura 41 mostra-se o espectro do ácido oléico. O espectro é dominado pela banda em $1706,8\text{ cm}^{-1}$ característica o estiramento simétrico da ligação carbonila de ácidos graxos. Comparando-se este espectro com aqueles encontrados para outros ácidos graxos presentes no óleo de soja, notou-se que a frequência desta varia muito pouco em função do tamanho da cadeia (Tabela

Resultados e Discussões

5). Assim sendo, todos os ácidos graxos do óleo de soja se encontram na mesma região e em um procedimento de quantificação por FTIR pode-se apenas quantificar o teor total de ácidos graxos.

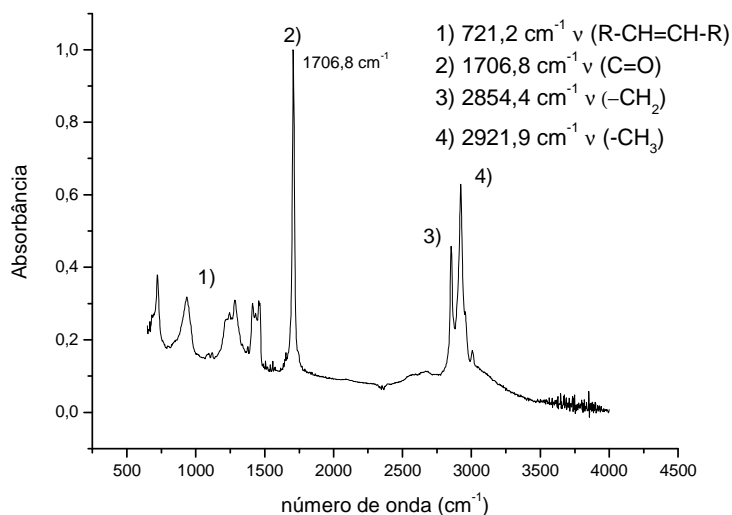


Figura 41. Espectro FTIR-ATR do ácido oléico puro.

Tabela 5. Número de onda do estiramento simétrico da carbonila de ácidos graxos.

Ácido Graxo	ν (C=O) (cm^{-1})
Ácido Oléico	1711
Ácido Palmítico	1703
Ácido Linoléico	1710
Ácido Esteárico	1703
Ácido Linolênico	1711

Na Figura 42 é mostrado o espectro FTIR-ATR do oleato de etila obtido a partir da reação do ácido oléico e etanol, via catálise com ácido sulfúrico. Observou-se um deslocamento da banda referente à carbonila do éster para números de onda maiores $1737,7 \text{ cm}^{-1}$, região característica de ésteres etílicos (biodiesel).

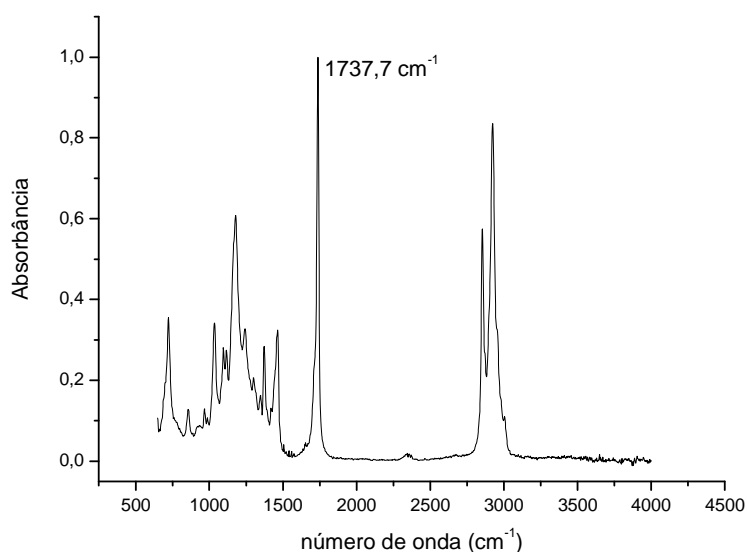


Figura 42. Espectro FTIR-ATR normalizado do produto da reação de esterificação do ácido oléico, utilizando etanol e ácido sulfúrico.

Um espectro de FTIR-ATR do linolenato de etila foi obtido para a comparação com o espectro do produto da reação (Figura 43).

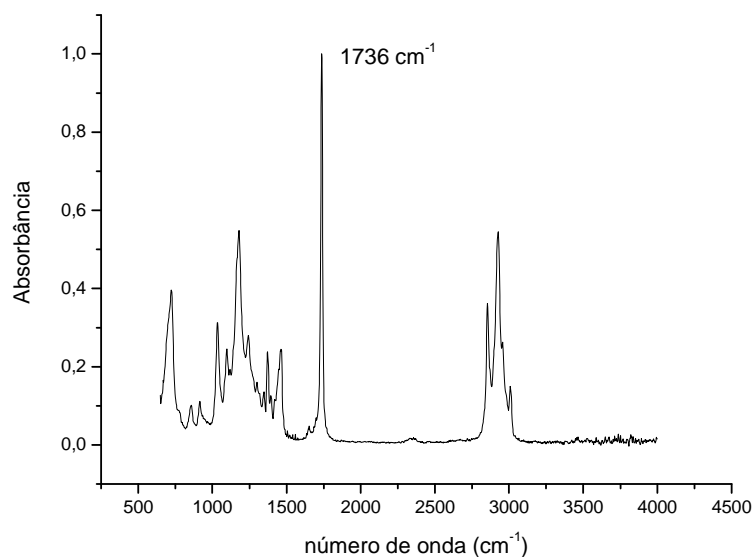


Figura 43. Espectro de infravermelho do linolenato de etila.

A banda de estiramento da carbonila apresenta um valor de número de onda próximo da banda do produto obtido. Uma vez que se comparou linolenato de etila com o suposto produto: oleato de etila; a diferença entre os números de onda é muito baixa. Pode-se afirmar que ocorreu a esterificação. Por meio de um banco de

Resultados e Discussões

espectros obteve-se os valores de número de onda para o estiramento da carbonila de ésteres etílicos (Tabela 6).

Tabela 6. Números de onda do estiramento simétrico da carbonila de etil-ésteres.

Etil-Éster	ν (C=O) (cm^{-1})
Oleato de Etila	1739
Palmitato de Etila	1739
Linoleato de Etila	1738
Estearato de Etila	1740
Linolenato de Etila	1738

Todos os valores das bandas de deformação axial assimétrica da carbonila dos ésteres etílicos de ácidos graxos, incluindo o linolenato de etila e o oleato de etila possuem bandas muito próximas, portanto numa mistura contendo os vários ésteres pode-se apenas quantificar o teor de ésteres totais. Sobretudo, a diferença entre a posição das bandas dos ésteres e dos seus ácidos graxos livres permite que se utilize esta espectroscopia como ferramenta para acompanhar o rendimento das reações de esterificação.

Com a finalidade de estudar a viabilidade da espectroscopia FTIR-ATR para acompanhar o rendimento das reações de transesterificação é apresentado na Figura 44 o espectro do óleo de soja. Observa-se um pico intenso para o estiramento simétrico da carbonila no óleo de soja dentro da região esperada para os triacilgliceróis. Para este tipo de composto os valores apresentam-se um pouco mais deslocados para números de onda maiores que os ésteres etílicos, vide Tabelas 6 e 7.

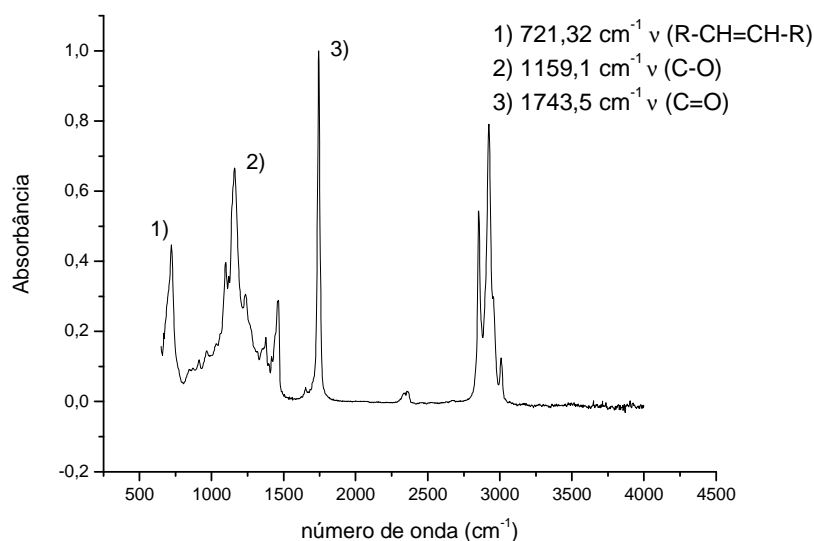


Figura 44. Espectro de infravermelho do óleo de soja.

Tabela 7. Triacilglicerídeos e seus respectivos números de onda para a banda de estiramento simétrico da carbonila.

Triacilglicerol	ν (C=O) (cm^{-1})
Trioleato	1749
Trilinoleato	1746

A diferença de 5 cm^{-1} entre os ésteres etílicos e os triacilglicerídeos dificulta, mas não impede a utilização da espectroscopia FTIR-ATR no acompanhamento das reações de transesterificação desde que se use o ajuste de curva para obter as áreas dos componentes dos ácidos graxos, dos ésteres etílicos e dos glicerídeos.

Atribuindo-se as regiões referentes às carbonilas dos triacilgliceróis e ésteres etílicos e por meio do ajuste de curvas da banda de carbonila dos produtos, analisou-se os rendimentos das transesterificações.

A distribuição das freqüências no espectro e seus respectivos representantes estão representados na Tabela 8.

Resultados e Discussões

Tabela 8. Regiões do espectro e as atribuições utilizadas para o ajuste de curvas.

Substância	Intervalo de número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
Triacilgliceróis	Acima de 1743	ν (C=O)
Ésteres etílicos (biodiesel)	Entre 1730 a 1743	ν (C=O)
Água	Abaixo de 1710	δ (H-O-H)
Ácido carboxílico	Entre 1710 a 1730	ν_{as} (O-C=O)

4.5. Reações de transesterificação com catálise homogênea

As áreas de cada pico são diretamente proporcionais à concentração do composto em solução, e por meio das áreas referentes aos ésteres etílicos e triacilglicerídeos calculou-se o rendimento das reações. Como as reações foram feitas em triplicata, a média dos rendimentos foi calculada, além do desvio padrão e o intervalo de confiança com 95 % de confiança (Tabelas 9 e 10).

Tabela 9. Rendimentos da transesterificação realizada com HPW.

Número de Reações	Área dos ésteres etílicos	Área dos triacilglicerídeos	Rendimento Médio (%)	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança (95%)
3	17,179	4,968	79,73	1,76	5,05

Tabela 10. Rendimentos da transesterificação realizada com ácido sulfúrico.

Número de Reações	Área dos ésteres etílicos	Área dos triacilglicerídeos	Rendimento Médio (%)	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança (95%)
3	11,615	2,639	81,53	1,72	4,95

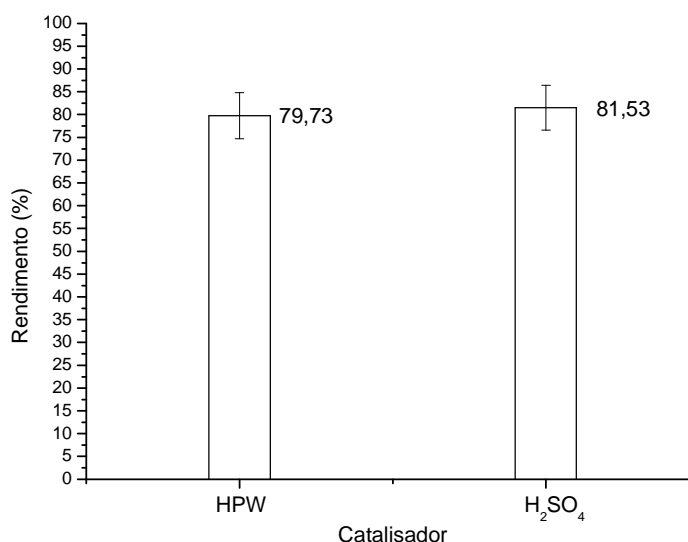


Figura 45 Comparação entre os rendimentos dos catalisadores homogêneos e o intervalo de confiança.

Os rendimentos das reações com HPW ficaram próximos aos das reações com H₂SO₄ (Figura 45). Comparando a quantidade de catalisador utilizada nas reações (realizadas em condições iguais de temperatura e pressão) o número de mols de HPW empregado foi dez vezes menor que o número de mols de ácido sulfúrico. Assim sendo a [H⁺_{solvatado}] para o meio reacional com ácido sulfúrico é 100 vezes maior ao que há no meio contendo HPW. Conclui-se que a atividade catalítica do HPW foi muito superior à do ácido sulfúrico.

Este fato ocorre devido à acidez dos catalisadores, como já foi mencionado na introdução, onde um composto com alta acidez de Brønsted (facilidade em liberar prótons H⁺ no meio) apresenta um forte poder catalítico na reação de transesterificação. Dentre os ácidos analisados o HPW apresenta maior acidez de Hammett (H₀< -13, estado sólido)^{36,28} em relação ao ácido sulfúrico (H₀= -12, 100%)³⁷.

Os resultados apontam um aspecto positivo para uso de ácido fosfotúngstico na produção do biodiesel. Além do fácil manuseio, armazenamento, transporte,

Resultados e Discussões

menor corrosão dos tanques empregados, menor impacto ambiental, o HPW apresenta uma atividade catalítica superior, tais fatores favorecem o uso do HPW, apesar do maior valor agregado deste catalisador (0,5kg de H₂SO₄ é 20 vezes mais barato que a mesma quantidade de HPW). Para tornar o uso do HPW economicamente viável é necessário encontrar formas de recuperá-lo e reutilizá-lo, bem como diminuir a quantidade de HPW garantindo a sua dispersão no meio; portanto justifica-se o estudo de catalisadores heterogêneos baseado no HPW.

O rendimento médio de ambos os catalisadores homogêneos em estudos de transesterificação de óleos vegetais encontra-se abaixo dos relatados em trabalhos com reações similares publicados^{92, 93} (Tabela 11).

Tabela 11. Rendimentos de transesterificação via catálise ácida homogênea com ácido sulfúrico e ácido fosfotungstíco como catalisadores.

Tipo de Reação	Relação Molar Álcool:Óleo	Catalisador (razão molar)	Rendimento Médio (%)
Transesterificação	30:1	Ácido Sulfúrico (0,6mmol)	98,4
Transesterificação	50:1	Ácido Fosfotungstíco (0,4mmol)	86%

No procedimento nesta dissertação se obteve um rendimento 10%.menor com uma quantidade de ácido sulfúrico 5,7 vezes menor e 400 vezes menos HPW e uma economia em volume de álcool de 10 e 16 vezes, portanto, um processo muito mais eficiente.

4.5. Reações de esterificação com catálise heterogênea

A seguir estão tabelados os rendimentos obtidos por FTIR-ATR das reações de esterificação do ácido oléico utilizando-se o catalisador ormosil com HPW (Tabela 12).

Tabela 12. Rendimentos da esterificação do ácido oléico realizada com o catalisador Ormosil com HPW (HPW/ormosil) e etanol.

Formulação de Catalisador Utilizado*	Número de Reações	Média das Áreas do éster etílico	Média das Áreas do Ácido Oleico	Rendimento Médio (%)	Desvio Padrão	Intervalo de Confiança (95%)
CAT1	3	11,6	7,038	11,4	1,84	5,30
CAT2 e CAT4	3	11,0	7,218	35,0	3,71	10,67
CAT3 e CAT5	3	9,85	6,835	12,3	1,72	4,95

* [PhTS] = 10,8 mmol (CAT1), 16,2 mmol (CAT2 e CAT4), 5,4 mmol (CAT3 e CAT5)

A partir dos dados da Tabela 12 chega-se à constatação de que o ormosil contendo uma maior concentração de PhTS leva a um rendimento catalítico maior. Na Figura 35 se observou que a área dos picos Raman característicos do HPW são mais intensas para ormosil CAT2 o que justifica o maior rendimento. Outro aspecto que pode influenciar com o aumento do teor de fenilas nos poros do material, é o fato de que estes tendem a aumentar em volume e permitir um acesso maior aos reagentes⁹⁴.

4.6. Reações de transesterificação com catálise heterogênea

Os rendimentos para as transesterificações realizadas com catalisadores heterogêneos foram calculados da mesma maneira que nas reações com catalisadores homogêneos.

Diferentemente dos catalisadores homogêneos, o HPW impregnado na sílica não apresentou um comportamento tão uniforme (Tabela 13). Os rendimentos têm uma ampla faixa de valores o que acarretou em um alto intervalo de confiança. Provavelmente as quantidades de HPW presentes na sílica variaram muito.

Tabela 13. Rendimentos da transesterificação realizada com HPW impregnado em Sílica

Número de Reações	Área dos ésteres etílicos	Área dos triacilglicerídeos	Rendimento Médio(%)	Desvio Padrão	Intervalo de confiança (95%)
3	6,723	17,4816	28,70	7,95	22,81

Em todas as reações o rendimento obtido foi menor que 50%, devido a baixa concentração de HPW em sílica, como se pode inferir a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho médio, Raman e ultravioleta.

Para as reações realizadas com HPW impregnado em alumina os coeficientes e o rendimento médio obtido estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Rendimentos da transesterificação realizada com HPW em alumina

Número de Reações	Área dos ésteres etílicos	Área dos triacilglicerídeos	Rendimento Médio(%)	Desvio Padrão	Intervalo de confiança (95%)
3	13,162	3,971	77,00	4,51	12,95

Assim como no caso do catalisador anterior as reações não apresentaram um resultado bem reproduzível devido às mesmas razões discutidas anteriormente, a quantidade impregnada de HPW variou entre os catalisadores. O rendimento destas

Resultados e Discussões

reações foi maior se comparado com as reações com HPW em sílica, HPWSiO_2 . Tais resultados concordam com os dados espectroscópicos. Por meio dos espectros de infravermelho e Raman observou-se a presença do HPW, enquanto que para os catalisadores com suporte em sílica não foi observado.

Na Tabela 15 estão tabelados os rendimentos das transesterificações do óleo de soja catalisadas por HPW em xerogel.

Tabela 15. Rendimentos da transesterificação realizada com HPW em xerogel

Número de Reações	Área dos ésteres etílicos	Área dos triacilglicerídeos	Rendimento Médio(%)	Desvio Padrão	Intervalo de confiança (95%)
3	10,445	5,962	69,3	0,21	0,60

Os rendimentos das reações com HPW em xerogel encontram-se abaixo dos valores determinados para as reações com catalisadores homogêneos e HPW em alumina.

A quantidade de HPW sorvida no xerogel foi muito maior que nos outros suportes, segundo a espectroscopia Raman. Observa-se na Figura 38 que o catalisador HPW/xerogel apresenta rendimento similar ao do $\text{HPW/Al}_2\text{O}_3$ com uma maior reprodutibilidade, levando em conta o intervalo de confiança das análises Figura 46. A maior reprodutibilidade dos resultados de rendimento deve estar relacionada ao procedimento de síntese que permite que o HPW esteja distribuído de forma mais homogênea no catalisador. Em tempo, o bom rendimento deste catalisador se deve ao seu caráter hidrofílico, aos microporos⁹³ onde o HPW ficou isolado, ou ao efeito de confinamento dos reagentes nos poros do material.

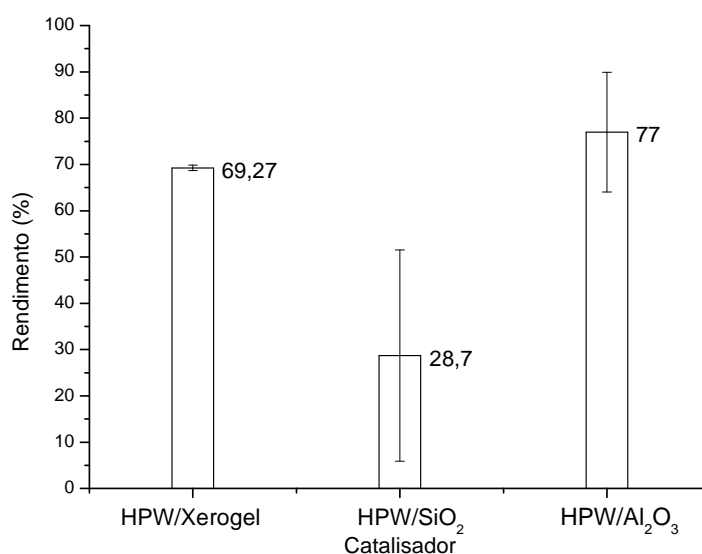


Figura 46. Rendimentos dos catalisadores heterogêneos e seus intervalos de confiança.

4.7. Reações de transesterificação com o uso de catalisadores recuperados

Os catalisadores heterogêneos suportados em alumina e xerogel foram recuperados após a reação e reutilizados.

Na Tabela 16 temos os coeficientes e rendimentos obtidos para as transesterificações com HPW adsorvido em alumina.

Tabela 16. Rendimentos das reações realizadas com catalisador suportado em alumina recuperado

Número de Reações	Área dos ésteres etílicos	Área dos triacilglicerídeos	Rendimento Médio(%)	Desvio Padrão	Intervalo de confiança (95%)
3	9,983	6,667	59,97	7,26	20,82

Comparados aos valores de rendimento dos catalisadores nas primeiras reações houve uma diminuição, além de um aumento do intervalo de confiança, fato que pode ser melhor observado no gráfico da Figura 47.

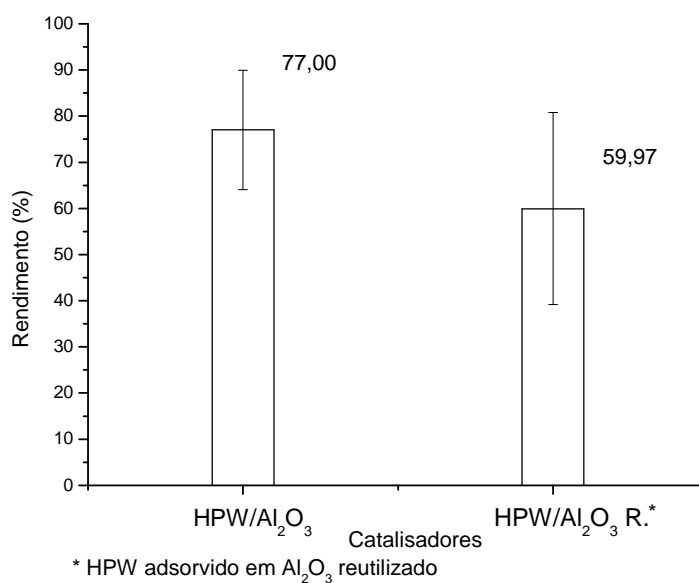


Figura 47. Rendimentos e intervalos de confiança para as reações com HPW em alumina.

Os catalisadores suportados em xerogel foram reutilizados e os valores obtidos para os coeficientes e rendimentos estão presentes na tabela 17.

Tabela 17. Rendimentos das reações realizadas com catalisador HPW suportado em xerogel recuperado.

Número de Reações	Área dos ésteres etílicos	Área dos triacilglicerídeos	Rendimento Médio(%)	Desvio Padrão	Intervalo de confiança (95%)
3	13,7	8,74	60,9	0,90	2,57

Resultados e Discussões

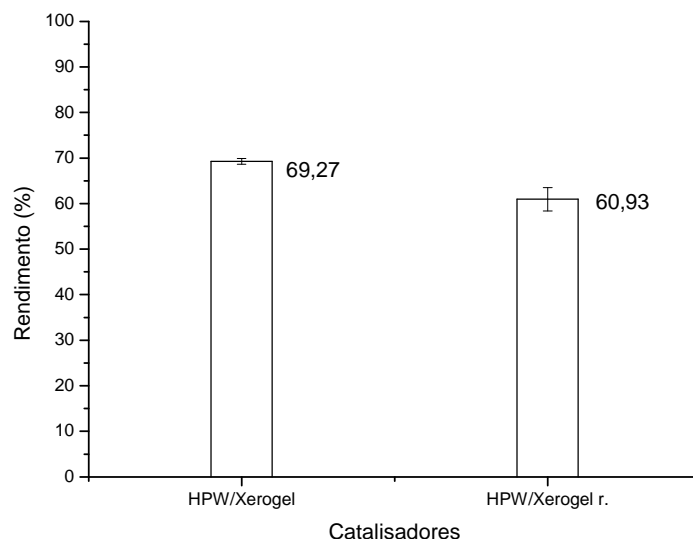


Figura 48. Rendimentos e intervalos de confiança para as reações catalisadas por HPW em xerogel e HPW em xerogel recuperado (HPW/Xerogel r.)

A queda da atividade catalítica para os catalisadores suportados em Xerogel foi muito menor se comparada com a queda observada para a alumina (Figura 48). Além de ainda apresentar uma boa reprodutibilidade, os catalisadores suportados sofreram pouca lixiviação, podendo ser reutilizado mais de uma vez. No caso da alumina, a segunda utilização compromete muito a atividade catalítica, como pode ser observado analisando o rendimento da reação.

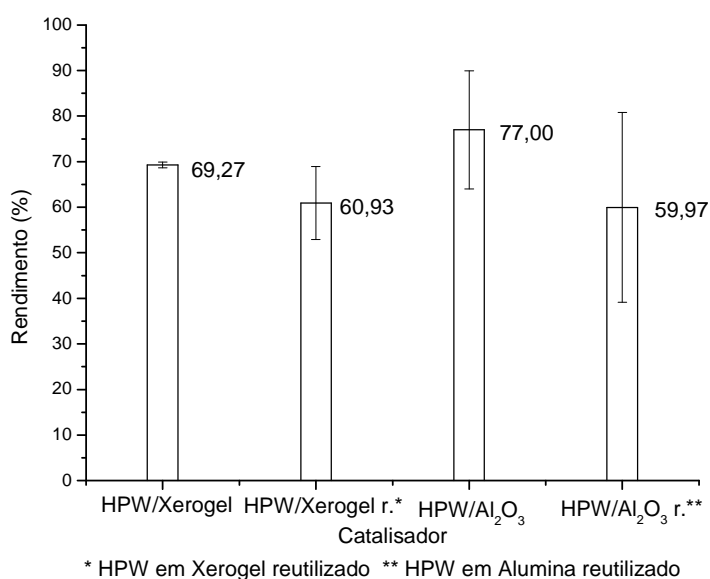


Figura 49. Rendimentos das reações com catalisadores reutilizados

Resultados e Discussões

Por meio das comparações realizadas (Figura 49) foi possível avaliar a capacidade de reutilização dos catalisadores. O xerogel demonstrou ser um suporte adequado para a realização da reação. Devido a sua reprodutibilidade e atividade catalítica.

4.8. Comparações entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos

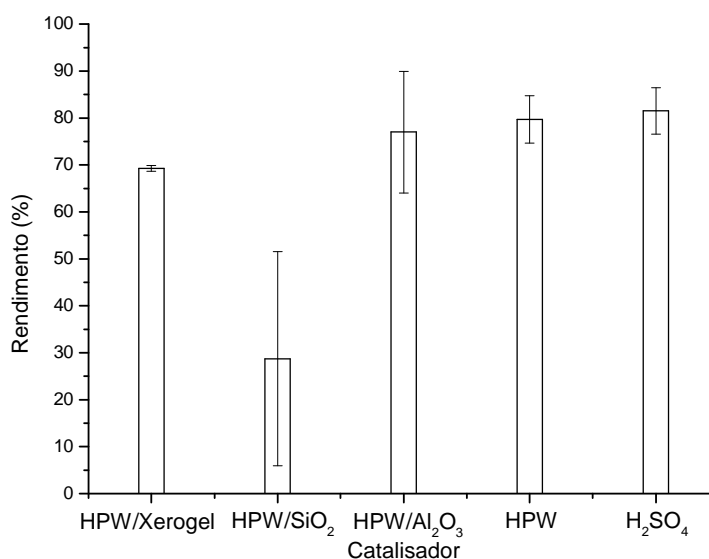


Figura 50. Rendimentos das reações homogêneas e heterogêneas

As reações homogêneas apresentam os maiores rendimentos. Dentre os catalisadores heterogêneos, todos os catalisadores apresentam rendimentos estatisticamente iguais, a exceção do HPW/SiO₂, sendo que a menor reprodutibilidade é obtida com o catalisador HPW/Al₂O₃ (Figura 50).

Dentre os catalisadores analisados, o HPW sorvido em xerogel demonstrou resultados com melhor reprodutibilidade, sendo seu intervalo de confiança muito baixo; e rendimento próximo ao dos obtidos com catalisadores homogêneos.

5. Conclusões

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho se mostrou um método eficiente e rápido para avaliar o rendimento de reações de esterificação e transesterificação.

Nas reações por catálise homogênea confirmou-se a relação entre a atividade catalítica e a acidez de Brønsted para a reação de transesterificação, ou seja, o HPW é mais eficiente que o ácido sulfúrico.

A espectroscopia Raman se mostrou a melhor espectroscopia para estimar rapidamente o teor de HPW nos catalisadores e caracterizar a interação com os suportes usados.

Os rendimentos das reações com catalisadores heterogêneos foram menores se comparados aos das catálises homogêneas ($69,27 \pm 0,60$ para o xerogel, $77,00 \pm 12,95$ para a alumina e $28,70 \pm 22,81$ para a sílica.), entretanto na fase de lavagem do produto da catálise homogênea houveram perdas devido à formação de emulsão. O HPW/xerogel teve a melhor reprodutibilidade dentre todos os catalisadores e na reutilização apresentou uma baixa perda de atividade.

Os catalisadores ormosis se mostraram promissores para reações de esterificação e devem ser testados posteriormente em misturas reacionais reais contendo alto teor de ácidos graxos livres, ou seja, gorduras animais e óleos reutilizados. O aumento do teor de feniltrietóxissilano nos ormosis leva a um aumento de rendimento das reações, mas estudos posteriores por quimiometria são necessários para otimizar seu uso.

Analisando os problemas encontrados nas reações realizadas por catálise homogênea, principalmente quanto à separação da glicerina e o biodiesel produzido, a possível reutilização do catalisador heterogêneo suportado em xerogel, e a

Conclusões

atividade do HPW; maiores estudos são necessários para se otimizar este processo de modo que fiquem economicamente e ambientalmente mais favoráveis.

Referências

1. SÁ FILHO, H. L.; ROTENBERG, B.; ALBUQUERQUE, S. F.; MENDONÇA, M. C. G.; MEDEIROS, P. R. S. **Informativo do INT**, v.12, p.29, 1979.
2. PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.16, n.6b, p.1313-1330, 2005.
3. Bradley, M. Biodiesel (FAME) analysis by FT-IR. **Thermo Electron Corporation**, Madison, WI, USA, 2006.
4. GATEU, P.; GIUBET, J. C.; HILLION, G.; STERN, R. Utilisation des huiles vegetales et de leurs produits de transestérification comme carburants diesel / Use of vegetable oils and their transesterification products as diesel fuels. **Revue L'Institut Français du Pétrole**, v.40, p.509, 1985.
5. História e Biodiesel. Elaboração D. L. GAZZONI. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: 20 de agosto de 2008.
6. VIGLIANO, R. Combustível socialmente correto. **Brasil Energia**, v.274, p. 54-55, 2003.
7. ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemica**, v. 209, p. 2933, 2004.
8. MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 7, p. 1291-1296, 2006.
9. RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. Current status of biodiesel development in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 123, n. 3, p. 807-819, 2005.
10. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/doc/legislação/2007.pdf>>. Acesso em: 20 de dezembro de 2008.
- 11.. Agência Brasil. Disponível em: <<http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2009/05/18/materia.2009-05-18.2907786578/view>> Acesso em: 09 de junho de 2009.
12. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/doc/legislação/2008.pdf>>. Acesso em: 04 de maio de 2008.

13. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/estudos_biocombustiveis.asp. Acesso em: 09 de junho de 2009.
14. DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p.2349-2356, 2002.
15. FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Biosciences Bioengineering**, v.92, p.405-416, 2001.
16. PRYDE, E. H. Symposium on vegetable oils as fuel alternatives. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.61, p.1609-1610, 1984.
17. BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetables oils in India Renew. **Sustainable Energy Reviews**., v.9, p.363-378, 2005.
18. FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**., v.61, p.1638-1643, 1984.
19. ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, v.63, p.1021-1025, 2004.
20. NETO, P. R. C.; CARO, M. S. B.; MAZZUCO, L. M.; NASCIMENTO, M.G. Quantification of soybean oil ethanolysis with ¹H NMR. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v.81, p.1111-1114, 2004.
21. PETROBRAS. Poluição gerada pelos motores diesel. Disponível em: <http://www.petrobras.gov.br>. Acesso em: 25 de março de 2009.
22. ANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; KARONIS, D.; KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuel. **Energy**, v.30, p. 415-426, 2005.
23. PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v.14, p. 91-101, 1998.
24. Braga, A. L. F.; Pereira, L. A. A.; Procopio, M.; André, P. A.; Saldiva, P. H. N. Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira, Minas Gerais, Brasil. **Caderno da Saúde Pública**, v.23, supl. 4, p.S570-S578, 2007.
25. ESTEVES, G. R. T.; BARBOSA, S. R. C. S.; SILVA, E. P. S.; ARAÚJO, P. D. Estimativas dos efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde humana: algumas possibilidades metodológicas e teóricas para a cidade de São Paulo, **INTERFACEHS**. Disponível em http://www.interfacehs.sp.senac.br/images/artigos/48_pdf.pdf. Acesso em 05 de março de 2009.
26. MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. **Renewable Energy**, v.28, p.2395-2403, 2003.

27. HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; MCCORMICK, R. L. Energy performance of biodiesel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. **Energy and Fuels**, v.15, p.1207-1212, 2001.
28. BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MCDONALD, J. F. Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic and particle size characteristics of emission from a diesel engine. **Environmental Science and Technology**, v.32, n.9, p.1183-1191, 1998.
29. PETERSON, C. L.; COOK, J. L.; THOMPSON, J. C.; TABERSKIT, J. S. Continuous flow biodiesel production. **Applied Engineering in Agriculture**, v.18, n.1, p.5-11, 2002.
30. BAN-WEISS, G. A.; CHEN, J. Y.; BUCHHOLZ, B. A.; DIBBLE, R. W. A numerical investigation into the anomalous slight Nox increase when burning biodiesel; a new (old) theory. **Fuel Processing Technology**, v.88, p.659-667, 2007.
31. SILVANA, B.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados, estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v.27, n.3, p.472-482, 2003.
32. MIRAGLIA, S. G. E. K. Health, environmental, and economic costs from the use of a stabilized diesel/ethanol mixture in the city of São Paulo, Brazil. **Caderno da Saúde Pública**, v.23, supl. 4, p.S559-S569, 2007.
33. ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara carunculus* L. oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.38, p.2927-2931, 1999.
34. ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy and Fuels**, v.16, p.443-450, 2002.
35. DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J.; MILTTELBAACH, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica Carinata* oil for biodiesel production. **Energy and Fuels**, v.18, p.77-83, 2004.
36. KNOTE, G. STEIDLEY, K. R. Kinetic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. **Fuel**, v.84, p.1059-1065, 2005.
37. PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.73, p.471-474, 1996.
38. MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
39. FORT, E. F.; BLUMBERG, P. N. Performance and durability of a turbocharged diesel fueled with cottonseed oil blends. In: Vegetable Oil Fuels Proceedings of International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuel; **ASAE**; 1982.

40. MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.83, n.9, p.819-822, 2006.
41. KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.84, p.385-392, 2007.
42. NOUREDDININ, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.75, p.1775-1783, 1998.
43. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.9, p.199-210, 1998.
44. DUNN, O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.79, p.915-920, 2002.
45. SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.65, p.1781-1786, 1988.
46. RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral; **Química Nova**, v.30; n. 5; p.1374-1380; 2007.
47. BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M.; Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. In: 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: **Artigos técnico-científicos**, 2, ISBN: Português, Impresso. 2006, p.141-146.
48. SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2006. p.117-118.
49. CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. Trans. **ASAE**, v.42, p.1203-1210, 1999.
50. KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v.91, p.289-295; 2004.
51. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C.H. **Inorganic Chemistry**, 2nd Edition. Oxford: Oxford University Press, 1994. p.189-191.
52. MESTDAGH, J. M.; BINET, A.; SUBLEMONTIER, O. Solvation shells of the proton surrounded by acetonitrile, ethanol, and water molecules. **Journal of Physical Chemistry**, v.93, p.8300-8303, 1989.
53. RIVED, F.; CANALS, I.; BOSCH, E.; ROSES, M. Acidity in methanol-water. **Analytica Chimica Acta**, v.439, n.2, p.315-333; 2001.

54. MEHER, L.C., SAGER, D.V., NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n.10, p.248–268, 2006.
55. VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v.92, p.297-305, 2004.
56. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**, 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p.253.
57. KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysts by heteropoly acids and multicomponents in liquid-phase reactions. **Chemical Reviews**, v.98, p.171-198, 1998.
58. MISONO, M.; Acid catalysts for clean production. Green aspects of heteropolyacid catalysts. **C. R. Acad. Sci. Paris Serie II Chim. Chem.** v.3, p.471–475, 2000.
59. LOPEZ, X.; BO, C.; POBLET, J. M. Electronic Properties of Polyoxometalates: Electron and Proton Affinity of Mixed-Addenda Keggin and Wells–Dawson Anions. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p.12574-12582, 2002.
60. TANABE, K.; MISONO, M.; ONO, Y.; HATTORI, H.; **New Solid Acids and Bases their catalytic properties**, 1st Ed. New York: Elsevier Science Publishers Company, INC.; 1989. v.51, p.163-169.
61. MELLOR, J. W.; **A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry**; 1st Ed. London: William Clowes & Sons, 1947. v.6; p. 866-867.
62. MOELLER, T.; **Química Inorgánica**; 3^a Ed. Barcelona: Editorial Reverté, S. A.; 1961.
63. Answer Corporation. *Answer.com*. [Online] Sci-Tech Dictionary, Dental Dictionary e Wikipedia. Disponível em: <http://www.answers.com/topic/phosphotungstic-acid>. Acessado 20 de outubro de 2008.
64. MIOĆ, U.; DAVIDOVIĆ, M.; TJAPKIN, N; COLOMBAN, P. H.; NOVAK, A. Equilibrium of the protonic species in hydrates of some heteropolyacids at elevated temperatures. **Solid State Ionics**, v.46, p.103-109, 1991.
65. IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M.; **Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions**; 1st Ed. New York: Cambridge, Basel, p.100-102.
66. CLARK, C. J.; DAVID HALL, D. Dodecamolybdophosphoric Acid circa 30-Hydrate. **Acta Crystallographica**, .v.B29, p.154, 1973.
67. SPIRLET, M. R.; BUSING, W. R. Dodecatungstophosphoric Acid-2 I-Water by Neutron Diffraction. **Acta Crystallographica**, v.B34, p.907-910, 1978.
68. BROWN, G. M.; NOE-SPIRLET, M. R.; BUSING, W. R.; LEVY, H. A. Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate, $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$. The True Structure of Keggin's 'Pentahydrate' from Single-Crystal X-ray and Neutron Diffraction Data. **Acta Crystallographica**, v.B33, p.1038-1046, 1977.

69. TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids; **Applied Catalysis A: General**; v.256; p.19-35; 2003.
70. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171, 1995.
71. ALFAYA, A. A.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
72. BRINKER, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 31-50, 1988.
73. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. The physics and chemistry of sol-gel processing (**Academic Press, Inc.:** New York) **Sol-Gel Science**, 1990.
74. HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v.90, p. 33-72, 1990.
75. CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. **Angewandte Chemie International Edition**, v.35, p. 1420, 1996.
76. NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo Método sol-gel. **Química Nova**, v.25, p. 27-31, 2002.
77. IUPAC **Compendium of Chemical Technology**, 2nd ed, 1997.
78. PEETERS, M. P. J.; WAKELKAMP, W. J. J.; KENTGENS, A. P. M. A ²⁹Si solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of TEOS-based hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.189, p.77-89, 1995.
79. BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. New York: Academic Press, Inc., 1990.
80. BABONNEAU, F.; THORNE, K.; MACKENZIE, J. D. Dimethyldiethoxysilane / tetraethoxysilane copolymers: precursors for the Si-C-O system. **Chemistry of Materials**, v.1, p.554-558, 1989.
81. YOLDAS, B. E. J. Modification of polymer-gel structures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.63, p.145-154, 1984.
82. SCHOLZE, H. New possibilities for variation of glass structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.73, p.669-680, 1985.
83. SANCHEZ C.; LEBEAU, B.; CHAPUTT, F.; BOILOT, J.P. Optical Properties of Functional Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 15, p.1969, 2003.
84. BLUM, J.; ROSENFELD, A.; POLAK, N.; ISRAELSON, O.; SCHUMANN, H.; AVNIR, D. Comparison between homogeneous and sol-gel-encapsulated rhodium-quaternary ammonium ion pair catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.107 p.217, 1996.

85. KURUSU, Y.; NECKERS, D.C. Functionalization of silica gel: application for the catalytic oxidation of alkanes. **Journal of Organic Chemistry**, v.56 p.1981, 1991.
86. FRENKEL-MULLERAD, H.; AVNIR, D. Functionalization of silica gel: application for the catalytic oxidation of alkanes. **Journal of the American Chemical Society**, v.127 p.8077, 2005.
87. PERCIVAL, D. B.; WALDEN, A. T.; **Spectral Analysis for Physical Applications: Multitaper and Conventional Univariate Techniques**, Cambridge University Press, 1993.p. 190-195.
88. BHARGAVA, A.; FRANZINI, L.; NARENDRANATHAN, W.; Serial Correlation and the Fixed Effects Models. **Review of Economic Studies**, v.49; p. 533–549, 1982.
89. BRIDGEMAN, A. J.; Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions. **Chemical Physics**, v.287, p.55-69, 2003.
90. SMITH, B.J., PATRICK, V.A. Quantitative Determination of Aqueous Dodecatungstophosphoric Acid Speciation by NMR Spectroscopy. **Australian Journal of Chemistry**, v.57, p.261-268, 2004.
91. BHURE, M. H. ; KUMAR, I. ; NATU, A. D. ; CHIKATE, R. C. ; RODE, C. V. Phosphotungstic acid on silica with modified acid sites as a solid catalyst for selective cleavage of *tert*-butyldimethylsilyl ethers. **Catalysis Communications**, v.9, p.1863–1868, 2008.
92. CAETANO, C. S.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E.; Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica; **Catalysis Communications**, v. 9, p.1996-1999, 2008.
93. CARDOSO, A. L.; AUGUSTI, R.; SILVA, M. J.; Investigation on the Esterification of Fatty Acids Catalyzed by the $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid ; **JAOS**, v.85; p.555-560.
94. Atkins, G. R.; Krolikowska, M. R.; Samoc, A. Optical properties of an ormosil system comprising methyl- and phenyl-substituted silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.265, p.210-220, 2000.
