

IMPREGNAÇÃO DO ÁCIDO 12-TUNGSTOFOSFÓRICO EM SÍLICA – PARTE II: EFEITO DE DIFERENTES SOLVENTES NA IMPREGNAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÁCIDO ESTEÁRICO**Karine Isabel Scroccaro*^a, Valcineide O. de A. Tanobe^b, Alan Antonio de Oliveira^b, Fernando Wypych^c e Carlos I. Yamamoto^a**^aDepartamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, CP 19011, 81531-980 Curitiba – PR, Brasil^bDepartamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Campus Botânico, CP 19011, 80210-170 Curitiba – PR, Brasil^cDepartamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, CP 19011, 81531-980 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 24/04/2013; aceito em 06/09/2013; publicado na web em 16/10/2013

IMPREGNATION OF 12-TUNGSTOPHOSPHORIC ACID ON SILICA—PART II: EFFECT OF DIFFERENT SOLVENTS ON THE IMPREGNATION AND CATALYTIC ACTIVITY IN METHYL ESTERIFICATION OF STEARIC ACID. Materials obtained by the immobilization of 12-tungstophosphoric acid (PTA) on silica using the method of impregnation with excess solution in distinct solvents (aqueous HCl, methanol:H₂O, and acetonitrile) were evaluated for use as catalysts in the methyl esterification of stearic acid. Optimum conditions were established for the impregnation of 0.5 g (w/w) of PTA on amorphous silica, under stirring at 150 rpm for 24 h, using 20 mL of 0.1 mol L⁻¹ HCl as the solvent. After calcination at 200 °C, high conversions were obtained under mild reaction conditions, resulting in high turnover numbers. The catalyst was evaluated in ten catalytic cycles of use, where the activity was reduced only slightly, attesting its stability and the possibility to apply it to industrial production of methylesters.

Keywords: stearic acid; 12-tungstophosphoric acid; esterification.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável requer mudanças em processos e produtos a fim de que sejam viáveis e ambientalmente corretos. Neste sentido a indústria química busca novas alternativas para processos catalíticos homogêneos, pois estes geram resíduos potencialmente tóxicos e de tratamento mais complexo. Desta forma, a busca por novos catalisadores sólidos tem sido incorporada comercialmente devido ao fato da sua recuperação ser facilitada, além de diminuir o número de etapas para a obtenção dos produtos. Entre estes catalisadores, os heteropolíácidos (HPA) vêm se destacando, principalmente devido a sua alta reatividade, seletividade, entre outras propriedades.¹

Entre os processos industriais, as reações de esterificação são de grande importância, uma vez que muitos ésteres são utilizados em diversos produtos do cotidiano. A maioria destas sínteses ainda é realizada com o uso de catalisadores em meio homogêneo, tais como o ácido sulfúrico, tornando a etapa de purificação do éster um problema, uma vez que estes catalisadores são de difícil remoção do meio reacional, além da sua alta corrosividade e periculosidade. Assim, o desenvolvimento de catalisadores sólidos, tais como ácido 12-tungstofosfórico (PTA - H₃PW₁₂O₄₀) imobilizados em materiais como sílicas, carvões ativadas, zeólitas, resinas de trocas iônicas, aluminas, entre outros²⁻⁹ tem sido explorado em distintas reações de esterificação. Tais catalisadores são considerados catalisadores verdes (*Green catalysts*).^{10,11}

No estudo e aplicação de catalisadores, entre outros parâmetros, destaca-se a importância do conhecimento dos mecanismos de desativação, entre os quais podem ser citados a degradação térmica ocasionando perda da área superficial ativa e da área do suporte induzida termicamente e reações fase-matriz; esmagamento por atritos, levando a perda da área superficial, incrustações, por lixiviação da

fase ativa, entre outros.¹² Além disso, a regeneração e o seu reuso também são primordiais para potenciais aplicações industriais, uma vez que medem o grau de robustez dos catalisadores durante o processo catalítico, principalmente quanto a sua atividade. Desta forma, a determinação da atividade catalítica pode ser medida pelo número de turnover (*turnover number* - TON) e da frequência de turnover (*turnover frequency* - TOF), os quais possuem definições distintas no campo da catálise. Em catálise homogênea, o TON representa o número de ciclos que um catalisador pode ser utilizado antes de desativar, isto é, o número de moléculas A que o catalisador pode converter em moléculas B. Na catálise heterogênea, TON e o TOF são frequentemente definidos por número de sítios ativos, ou catalisador por grama. Isto porque não se sabe exatamente quantos sítios catalíticos ativos se encontram na superfície.^{13,14}

No estudo anteriormente realizado pelo nosso grupo de pesquisas,¹⁵ foram determinados parâmetros de impregnação e caracterização dos materiais empregados nos catalisadores, no qual as condições de impregnação e secagem foram estabelecidas, bem como a temperatura da reação de esterificação. Entretanto, devido à toxicidade do metanol, solvente utilizado na etapa de impregnação e os aspectos socioeconômicos e ambientais envolvidos buscou-se avaliar outros solventes.

As considerações socioeconômicas foram agora a base para esta nova etapa do estudo de Scroccaro *et al.*,¹⁵ bem como os resultados apresentados por Caliman *et al.*,¹⁶ que impregnaram o PTA em alumina com soluções de etanol, água, acetonitrila e soluções aquosas de HCl (0,1 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹). Dias *et al.*¹⁷ usaram HCl 0,01 mol L⁻¹ para impregnar o mesmo material em sílica gel e Bhure *et al.*¹⁴ utilizaram a sílica como suporte utilizando o metanol como solvente. Estes pesquisadores mostraram a viabilidade de utilização de outros solventes, culminando em um catalisador eficiente e ambientalmente amigável.

A partir do estudo preliminar reportado anteriormente,¹⁵ no qual foram verificadas altas conversões do estearato de metila, optou-se

*e-mail: karineisabel@yahoo.com.br

pela exploração de outros solventes para impregnação do suporte, bem como de menores temperaturas de calcinação para se obter um material com maior estabilidade térmica e química. Além disso, o estudo em relação à atividade catalítica foi imprescindível, portanto estas lacunas estão agora exploradas e discutidas no presente trabalho, cujo objetivo se situa na otimização das condições de preparo do catalisador, bem como nas melhores condições reacionais, além do estudo da possibilidade de regeneração do catalisador.

PARTE EXPERIMENTAL

Planejamento experimental da impregnação do PTA em sílica com diferentes solventes

O preparo do catalisador foi realizado por impregnação com excesso de solução,¹⁸ como descrito anteriormente.¹⁵ Utilizou uma sílica SI-1452 (Grace Davison) como suporte para a impregnação do ácido 12-tungstosfórico - PTA (Vetec), o qual foi dissolvido em uma solução 1:1 de metanol (99,8 % - F. Maia) e água destilada, acetonitrila (99,5 % - Synth) e uma solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de HCl (37 % P.A. - Merck). Esta sílica apresenta um tamanho médio das partículas de 2,10 nm, com uma área superficial de 375 m² g⁻¹, diâmetro médio de poros de 11 nm e um volume de poros de 1,01 cm³ g⁻¹. Todos os reagentes, exceto os solventes, foram submetidos a uma pré-secagem, sendo a sílica a 600 °C por 4 h e o PTA a 100 °C por 6 h.

As condições de impregnação foram realizadas por meio de planejamento fatorial do tipo 2² (2 fatores, 3 níveis para o solvente e 4 níveis para a massa de PTA) e o volume de solvente fixado em 20 mL conforme mostra a Tabela 1.¹⁹ Utilizou-se o software MINITAB 14 nesta etapa do trabalho.

Tabela 1. Planejamento fatorial

Fatores	2	Trélicas	3
Experimentos	12	Total de experimentos	36
Número de Fatores	2	Solvente	Massa de PTA
Número de Níveis	-	3	4

As variáveis selecionadas para a etapa de impregnação utilizando o planejamento fatorial foram a massa de PTA (variando entre 5, 11, 19 e 29 % de PTA), e o tipo de solvente, sendo utilizados MetOH:H₂O (1:1 em volume), acetonitrila e uma solução aquosa de HCl 0,1 mol L⁻¹. As condições do preparo do catalisador estão apresentadas na Tabela 2 e os catalisadores obtidos, na Tabela 3.

Tabela 2. Condições fixas do preparo do catalisador

Condições	Valores
Massa de sílica na impregnação	5 g
Volume de solvente na impregnação	20 mL
Temperatura de impregnação	40 °C
Agitação	150 rpm
Tempo de impregnação	24 h
Forma de secagem do catalisador	60 a 120 °C (com incremento de 20 °C a cada 2 h)
Tempo de secagem do catalisador	8 h
Calcinação do catalisador	200 °C
Tempo de calcinação	3 h

A análise da influência das variáveis na esterificação foi realizada com base nas respostas da conversão do ácido graxo em éster, de acordo com o tipo de solvente e a concentração do PTA. Os cálculos da percentagem (%) de impregnação massa/massa (m/m) foram realizados com base nas características da sílica e tamanho aproximado da molécula do HPA (12 Å).¹⁶

Tabela 3. Condições de preparação e denominação dos catalisadores obtidos

Catalisador	Percentagem (%)
KISN1/KISU1 – 0,5 g de PTA (MetOH:H ₂ O)	5
KISN2/KISU2 – 1,0 g de PTA (MetOH:H ₂ O)	11
KISN3/KISU3 – 1,5 g de PTA (MetOH:H ₂ O)	19
KISN4/KISU4 – 2,0 g de PTA (MetOH:H ₂ O)	29
KISN5/KISU5 – 0,5g de PTA (Acetonitrila)	5
KISN6/KISU6 – 1,0 g de PTA (Acetonitrila)	11
KISN7/KISU7 – 1,5 g de PTA (Acetonitrila)	19
KISN8/KISU8 – 2,0 g de PTA (Acetonitrila)	29
KISN9/KISU9 – 0,5 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L ⁻¹)	5
KISN10/KISU10 – 1,0 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L ⁻¹)	11
KISN11/KISU11 – 1,5 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L ⁻¹)	19
KISN12/KISU12 – 2,0 g de PTA (HCl 0,1 Mol.L ⁻¹)	29

Nota: Percentagem – teor de PTA na sílica; KISN – catalisador antes do uso; KISU – catalisador após o uso.

Reação de esterificação

As reações de esterificação foram conduzidas a 100 °C após calcinação dos catalisadores a 200 °C durante 3 h. O tempo de reação de transesterificação foi fixado em 2 horas, após estudos preliminares de otimização. Cada um dos catalisadores foi avaliado e as reações foram realizadas em triplicatas e em um reator de batelada, um vaso Parr com um volume de 250 mL, a 100 °C, na razão molar de 8:1 (MetOH:ácido esteárico) e 10 % de catalisador em relação a massa dos demais reagentes, que foram as condições otimizadas anteriormente. Após as reações, os catalisadores foram recuperados do meio reacional por filtração a quente, utilizando clorofórmio. A filtração foi realizada em um funil de Büchner, utilizando aproximadamente 50 mL de clorofórmio a quente, o qual removeu todo éster residual no catalisador (comprovado por técnicas instrumentais de análise). Posteriormente a esta etapa de recuperação do catalisador, estes foram calcinados para reutilizações posteriores, visando o cálculo do TON e do TOF.

A quantificação do éster (C₁₉H₃₈O₂) foi realizada por cromatografia a gás (CG) com um detector FID, coluna CP-SIL 5 CB, por um procedimento de calibração interna com metil-heptadecanoato em clorofórmio. A conversão do éster foi definida como a percentagem do estearato de metila obtido a partir da concentração inicial deste no meio reacional. O cálculo da conversão do éster obtido pela análise cromatográfica (Equação 1), foi realizado de acordo com a Norma BS EN 14103, que é utilizada para óleos e gorduras de origem animal e vegetal.

$$C = \frac{\Sigma A - A_{el}}{A_{el}} \cdot \frac{C_{el} V_{el}}{m} \cdot 100\% \quad (1)$$

C é a conversão em % de éster, ΣA é a somatória das áreas integradas de todos os picos, A_{el} é a área do pico do padrão interno utilizado, neste caso o metil heptadecanoato, C_{el} é a concentração do padrão

interno em mg/mL, V_{el} é o volume de padrão interno utilizado no preparo da amostra antes da injeção em mL e m é a massa da amostra analisada em mg.

A concentração em % de éster formado é dada em mg de éster por 100 mg de solução, e por meio de um balanço de massa é possível obter a massa de éster formada (Equação 2), em relação a massa total dos reagentes utilizados na reação.

$$C_e = \frac{m_{éster} \cdot m_T}{100 \text{ g de solução}} \quad (2)$$

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

Com a massa de éster formado, foi feito um balanço de massa, de acordo com a Equação 3.

$$x_{teórico} = \frac{m_{ácido \text{ esteárico colocada no reator}} \cdot PM_{Esterato de Metila}}{PM_{Ácido Esteárico}} \quad (3)$$

$x_{teórico}$ é a conversão teórica. A conversão experimental (y_{exp}) é calculada por meio da Equação 4.

$$y_{exp} = \frac{m_e \cdot 100\%}{x_{teórico}} \quad (4)$$

Estabilidade térmica dos catalisadores

A estabilidade térmica da sílica, do PTA e catalisador novo preparado com o HCl 0,1 mol L⁻¹ foi avaliada por análise térmica (TGA/DTA simultâneos). As análises foram realizadas em um equipamento TG/SDTA 851 E, MetlerToledo, usando cadinhos de alumina, temperatura de 30 °C até 1000 °C, fluxo de O₂ de 0,15 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Teste de lixiviação e recuperação do catalisador

A avaliação da lixiviação e recuperação dos catalisadores foi realizada conforme estudo anterior.¹⁵ Entretanto, nesta etapa, devido às impregnações terem sido realizadas também com outros solventes, fez-se necessário um novo estudo. As condições de análise e o monitoramento da presença do PTA seguiram o mesmo protocolo.¹⁵

Após as reações de esterificação, foram recolhidas alíquotas do meio alcoólico e determinadas as concentrações do HPA lixiviado por meio da espectrofotometria na região do UV/VIS, com um equipamento Varian Inc., modelo Cary 50 scan, com varredura de 800 a 200 nm e resolução de 1 nm. O monitoramento da presença do HPA por UV-VIS baseia-se nas bandas de absorção em 220 nm e 265 nm (atribuídas à transferência de carga ligante-metal).²⁰

A recuperação dos catalisadores do meio reacional foi realizada por meio de filtração à quente com 50 mL de clorofórmio a 62 °C, para remoção completa do éster, seguida de secagem em estufa a 100 °C por 4 h.

Determinação da atividade catalítica

Para o estudo do reuso dos catalisadores foi utilizado o ácido 12-tungstosfórico (PTA, Merck), com grau de pureza de 95 % no preparo do KISN/KISU9 (catalisador impregnado nas condições ótimas do planejamento experimental).

Os parâmetros utilizados para avaliação da atividade catalítica foram o TON e o TOF (Equação 5 e 6). O TOF é o número de vezes n que a atividade catalítica geral em questão pode ser calculada pelo

número de sítios catalíticos por unidade de tempo nas condições reacionais (temperatura, pressão ou concentração dos reagentes).²¹

$$TON = \frac{\text{número de moléculas de um dado produto}}{\text{(número de sítios ativos)}} \quad (5)$$

$$TOF = \frac{TON}{\text{tempo}} \quad (6)$$

Análise estatística do planejamento fatorial

A matriz foi construída por meio do delineamento fatorial, utilizando-se o MINITAB 14, no qual se fez a análise estatística (ANOVA). O planejamento indicou o número de 12 ensaios, sendo realizados em triplicatas, tendo como resposta a conversão do ácido esteárico em estearato de metila.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise fatorial da impregnação com distintos solventes

A análise da influência das variáveis foi realizada com base nas respostas de conversão média de éster apresentado na Tabela 4, na qual verifica-se que as maiores conversões médias (100 %) ocorreram quando os catalisadores foram preparados com menores concentrações de PTA, tendo a acetonitrila como solvente de impregnação (KISN5 e KISN6). Provavelmente os catalisadores com maior teor de PTA no solvente sofrem uma obstrução dos poros e, consequentemente, uma menor conversão do éster.

Contudo, as conversões com os demais solventes também foram altas, em torno de 70 %. É importante ressaltar que os catalisadores preparados com o solvente HCl 0,1 mol L⁻¹ (KISN9 à KISN12) também resultaram em conversões expressivas, com uma média de 70 %. Sabe-se que o HCl 0,1 mol L⁻¹ é muito menos tóxico do que os demais solventes, além do custo que também é muito menor. Esta análise é primordial sob a ótica da sustentabilidade, aliado ao custo operacional, uma vez que reduzindo o volume e a toxicidade das matérias primas envolvidas nas reações aliam-se características amigáveis ao produto final.

A análise de variância (ANOVA) aplicada aos dados experimentais do planejamento fatorial resultou nos dados da Tabela 4.

O ajuste para os dados analisados pode ser considerado muito bom para os dois solventes, pois R² foi igual a 92,07 % e R² ajustado

Tabela 4. Conversão média do ácido gordo obtida com os diferentes catalisadores

Catalisador	Conversão do Éster (%)
KISN1	31,0 (± 3,3)
KISN2	49,0 (± 4,0)
KISN3	100,0 (± 0,1)
KISN4	93,3 (± 2,9)
KISN5	87,7 (± 4,4)
KISN6	73,3 (± 3,2)
KISN7	100,0 (± 0,1)
KISN8	100,0 (± 0,1)
KISN9	86,7 (± 1,1)
KISN10	61,0 (± 2,3)
KISN11	77,3 (± 3,1)
KISN12	63,0 (± 1,3)

Tabela 5. Análise da variância para conversão do éster

20 mL de Solvente							
	Fatores	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Ajuste Quadrados Médios	Teste F	p-valor
A	Solvente	2	3307,4	3307,4	1653,7	28,32	0
B	Concentração PTA	3	5718,8	5718,7	1906,2	32,65	0
AB	Solvente* Concentração PTA	6	7252,8	7252,8	1208,8	20,70	0
ϵ	Erro	24	1401,3	1401,3	58,4		
	Total	35	17680,3				

S = 7,64 R² = 92,07% R² (ajustado) = 88,44%.

em 88,44 %. Como o valor do R² representa a fração da variação que é explicada pelo ajuste do modelo, quanto mais próximo de 100 % o valor do coeficiente R estiver, melhor estará o ajuste às respostas observadas. Neste caso, o grau foi de 92,07 %, sobrando apenas 7,64 % de variabilidade por conta dos resíduos, os quais representam os dados que não foram explicados pela ANOVA, podendo ser os erros aleatórios, devido ao grande número de variáveis envolvidas.

Para testar a hipótese H₀, utiliza-se o teste F apresentado na Tabela 5, no qual se verifica que o valor de p < 0,05, rejeita-se a hipótese nula e considera-se que há diferenças significativas entre os níveis para a resposta, que é a conversão em éster. Outro parâmetro importante é que o valor de F teórico, obtido na tabela de Fisher Snedecor com confiabilidade de 95 % foi de 3,27. Dessa forma, analisando-se o valor de F calculado na Tabela 5, observa-se que este é maior que o valor de F teórico, o que significa que a hipótese é aceitável.¹⁹

A hipótese nula H₀₁: B1 = B2 = B3 = B4 é rejeitada, pois p = 0,00 < 0,05. Então existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis de PTA quanto à resposta com nível de confiança de 95%.

A hipótese nula H₀₂: A1 = A2 = A3 é rejeitada, pois p = 0,00 < 0,05. Então existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis de solvente quanto à resposta com nível de confiança de 95 %.

A hipótese nula H₀₃: B1:A1 = B2:A1 = B3:A1 = B4:A1 = B1:A2 = B2:A2 = B3:A2 = B4:A2 = B1:A3 = B2:A3 = B3:A3 = B4:A3 = B1:A4 = B2:A4 = B3:A4 = B4:A4 é rejeitada, pois p = 0,00 < 0,05. Então existe diferença estatisticamente significativa entre os níveis de B:A quanto à resposta com nível de confiança de 95 %.

Verifica-se que com a acetonitrila as melhores conversões dos ésteres se deram nas concentrações de PTA 0,5 e 1,5 g. Entretanto, para o MeOH:H₂O, as maiores conversões foram obtidas quando da impregnação de 1,5 e 2,0 g de PTA. Para o HCl 0,1 mol L⁻¹. Os melhores resultados foram obtidos quando da impregnação de 0,5 e 1,5 g de PTA. Esta análise estatística foi utilizada como uma ferramenta para direcionar o caminho do ótimo, porém devem-se considerar os fatores ambientais e econômicos envolvidos, que não estão contemplados neste modelo. Entretanto, considerando a utilização comercial como proposta, a utilização de 0,5 g de PTA é mais viável economicamente, assim como a utilização do HCl 0,1 mol L⁻¹ que, além do fator ambiental, também proporcionou um produto mais estável e econômico em relação aos demais solventes.

Estabilidade térmica dos catalisadores

As medidas de análise térmica (TGA/DTA simultâneas) (Figura 1), mostram que o PTA apresenta três eventos endotérmicos na curva de DTA, concomitantes com dois eventos de perda de massa na curva de TGA. O primeiro evento endotérmico com um pico centrado em 100 °C é atribuído à remoção de água fisissorvida (perda de massa de 0,5 %). O segundo evento endotérmico centrado em 190 °C (perda

de massa de 1,5 % até 280 °C) é atribuído à desidratação do PTA, e a perda das seis moléculas de água de constituição (H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O). Um evento endotérmico entre 470 e 600 °C (perda de massa de 0,5 % centrada em 450 a 470 °C) está relacionado com a decomposição térmica do material.²²

A sílica e o catalisador apresentam pelo menos três eventos térmicos na curva de DTA (em 55, 250 e 430 °C), os dois primeiros sendo atribuídos respectivamente à perda de água fisissorvida (4,0 % até 55 °C) e desidroxilação da sílica polihidroxilada (0,5 % até 250 °C). O terceiro evento na curva (2) a partir de 250 e 430 °C e na curva (3) entre 250 e 345 °C, com perda de 0,5 % para ambos, estão relacionadas à cristalização da sílica. Esta diferença das temperaturas do terceiro evento é ocasionada devido à presença do PTA. A decomposição da sílica tem início na temperatura de 430 °C, com perda de massa total da temperatura ambiente até 1000 °C de 0,5 % para a curva (3) e entre 345 e 1000 °C com perda de massa de 1 % para a curva (2).²³

No catalisador KISN9 (Tabela 3), os eventos térmicos basicamente consistem de uma superposição dos eventos da sílica e PTA, embora alguns picos tenham sido deslocados para menores temperaturas devido ao tamanho de partículas do PTA nos poros/superfície da sílica.

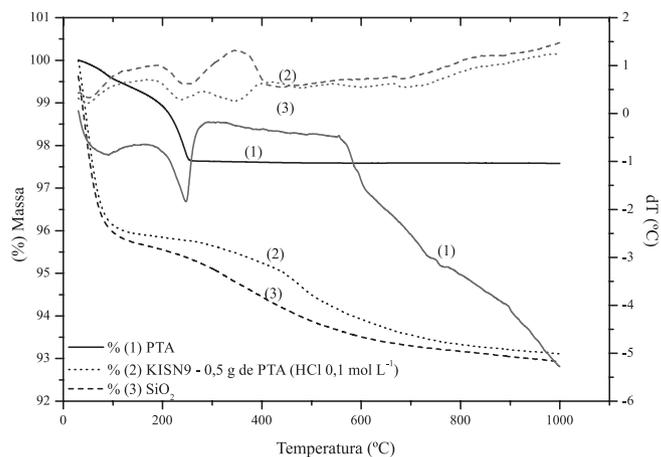


Figura 1. Curvas de análise térmica (TGA/DTA) do catalisador KISN9, sílica e PTA

Estabilidade química e recuperação dos catalisadores

Os teores de PTA lixiviado no meio reacional, acompanhados por UV-VIS, são mostrados na Tabela 3. Os resultados apresentaram menores teores de lixiviação (erro menor que 10⁻³) quando preparados com o acetonitrila e o HCl 0,1 mol L⁻¹, com destaque para os catalisadores preparados com 0,5 g de PTA e HCl 0,1 mol L⁻¹. Esses resultados indicam maior estabilidade do catalisador, visto que foram calcinados em temperaturas de 200 °C, em contraste ao trabalho

anterior, nos quais os materiais foram calcinados à 530 °C.¹⁵ O meio ácido (HCl 0,1 mol L⁻¹) propiciou um aumento na acidez do meio reacional, favorecendo a impregnação e evitando a hidrólise do ânion Keggin durante a evaporação do solvente.²⁴

Para confirmar estes resultados outro método (qualitativo) foi empregado para avaliar-se a lixiviação, que foi a titulação da solução sobrenadante do meio reacional com um agente redutor (solução de ácido ascórbico a 10 %), a qual reagiria com o íon Keggin formando um complexo de coloração azul. Como não houve o surgimento da coloração azul em nenhum dos ensaios, esta é evidência direta de que o catalisador é estável nas condições reacionais empregadas.²⁵

Avaliação da atividade catalítica (TON e TOF)

Testes de reuso do catalisador foram efetuados somente para as condições otimizadas de preparo, cujo solvente empregado na impregnação foi o HCl 0,1 mol L⁻¹. O HCl provavelmente conferiu um aumento da acidez de Brønsted ao material, favorecendo uma maior concentração de sítios ácidos e tornando-o mais ativo para a reação de esterificação.²⁶

O catalisador perde aproximadamente 16 pontos percentuais de atividade catalítica após os 10 ciclos de uso (diferença das conversões do primeiro (94 %) e do décimo ciclo (78 %) (Figura 2). A explicação pra esse fato se deve a quatro fatores principais: 1: Nem todo o catalisador foi recuperado em cada ciclo de reuso fazendo com que as massas dos reagentes tivessem que ser ajustadas à nova realidade para manter as razões molares e teor do catalisador constante. Esse efeito causa um vazio no topo do reator que pode conter vapor de metanol, ocasionando uma menor razão molar álcool:ácido graxo, diminuindo a conversão. 2: Após sucessivos ciclos de reuso, a lixiviação não detectada em um ciclo de uso pode se manifestar. 3: Desativação por outros efeitos como a obstrução dos poros pelos reagentes e produtos, agregação dos cristais de PTA o que ocasiona diminuição da área superficial, desativação térmica, etc.²⁷

O número de turnover para o uso de 10 % de catalisador na reação com razão molar de 8:1 (MetOH:Ácido Esteárico), na temperatura de 100 °C foi calculado, resultando em um valor de 421,9 mols de substrato convertido por mol de PTA e um valor de TOF de 210,9 h⁻¹.

Tais valores mostram que, as altas conversões catalíticas são obtidas devido à alta eficiência por sítio catalítico ativo. Isto justifica a alta conversão após diversas regenerações deste catalisador do meio reacional como apresentados na Figura 2.

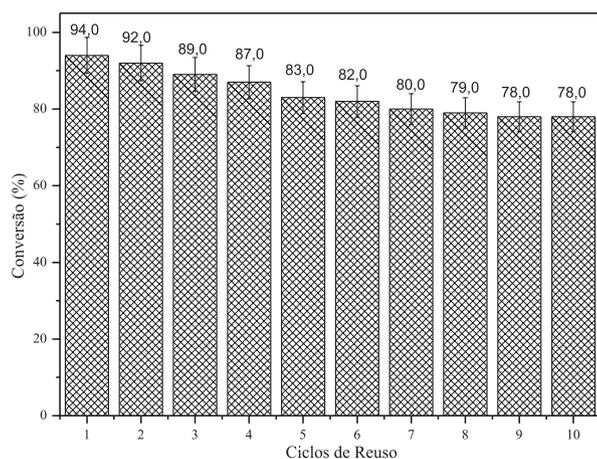


Figura 2. Ciclos de uso versus conversão de éster para o catalisador KIS9

O fenômeno de desativação geralmente é atribuído à obstrução dos poros do catalisador devido aos produtos de reação e à formação

do coque durante o processo de calcinação do catalisador.²⁷

Os valores de TON e TOF (Tabela 6) mostram que altas conversões são obtidas devido à alta eficiência dos sítios ativos do catalisador (esse valores são certamente subestimados, já que certamente nem todos os sítios catalíticos do catalisador estão disponíveis). Destaca-se que a conversão, mesmo após 10 ciclos de reuso, é ainda alta (78%), e o catalisador mantém cerca de 83 % da sua atividade catalítica original (78 %/94 %).

Tabela 6. Valores de TON e TOF para os catalisadores durante o processo de uso/reuso (KIS9)

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

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostram que catalisadores eficientes e reutilizáveis foram preparados quando PTA foi imobilizado em sílica, sob diferentes condições de impregnação. O catalisador KIS9, que foi preparado com 0,5 g de PTA, 5 g de SiO₂ e utilizando-se HCl 0,1 mol L⁻¹ como solvente apresentou alta conversão em ésteres metílicos (94 %), bem como foi possível utilizá-lo em 10 ciclos de uso/reuso, onde se observou somente uma pequena desativação (16 pontos percentuais), o que demonstra que o catalisador é estável. Avaliando-se as variáveis e calculando os efeitos, observou-se que o parâmetro que mais impacta no valor da conversão é a razão molar (MetOH:ácido esteárico, 8:1). Os altos valores do TON e do TOF são indicativos da possibilidade de uso comercial dos catalisadores investigados no presente trabalho. A contribuição científica deste trabalho na área de catálise foi a obtenção de catalisadores sólidos alternativos aos catalisadores convencionais utilizados em meio homogêneo (ex. ácido sulfúrico).

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa. Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR e ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, pelo suporte técnico nas análises de caracterização dos materiais. À Grace Davison, pela doação da sílica.

REFERÊNCIAS

- Kozhevnikov, I. V.; *Catalysts for Fine Chemical Synthesis-Catalysis by Polyoxometalates* vol. 2, Wiley: England, 2002.
- Ivanov, A. V.; Vasina, T. V.; Nissenbaum, V. D.; Kustov, L. M.; Timofeeva, M. N.; Houzvicka, J. I.; *Appl. Catal., A* **2004**, 259, 65.
- Juan, J. C.; Zhang, J.; Yarmo, M. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 267, 265.

4. Nandhini, K. U.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243*, 183.
5. Patel, S.; Purohit, N.; Patel, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *192*, 195.
6. Mallik, S.; Dash, S. S.; Parida, K. M.; Mohapatra, B. K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 237.
7. Ferrell III, J. R.; Kuo, M. C.; Turner, J. A.; Herring, A. M.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4927.
8. Caetano, C. S.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E.; *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1996.
9. Fedotov, M. A.; Maksimovskaya, R. I.; *J. Struct. Chem.* **2006**, *47*, 952.
10. Misono, M.; Ono, I.; Koyano, G.; Aoshima, A.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1305.
11. Misono, M.; Iuni, T.; *Catal. Today* **1999**, *51*, 369.
12. Bartholomew, C. H.; *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 17.
13. Rothenberg, G.; *Catalysis – Concepts and Green Applications*. Wiley-VH: Germany, 2008.
14. Bhure, M. H.; Kumar, I.; Natu, A. D.; Chikate, R. C.; Rode, C. V.; *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1863.
15. Scroccaro, K. I.; Tanobe, V. O. A.; Cocco, L. C.; Yamamoto, C. I.; Wypych, F.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1343.
16. Dias, A. J.; Caliman, E.; Dias, S. C. L.; Paulo, M.; Thyrsó, A.; de Souza, C. P.; *Catal. Today* **2003**, *85*, 39.
17. Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Prado, A. G. S.; *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 816.
18. Regalbuto, J.; *Catalyst Preparation*, New York: CRC Press, 2007.
19. Barros Neto, B. de. Em *Como fazer experimentos*, 3 ed., Scarminio, I. S.; Bruns, R. E., eds.; Editora da Unicamp: São Paulo, 2007.
20. Santos, G. L. G. dos; Silva, C. S.; Cardoso, L. A. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 57.
21. Thomas, J. M.; *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; Thomas, W. J., ed.; VHC: New York, 2008.
22. Kozhevnikov, I. V.; *Appl. Catal., A* **2007**, *262*, 86.
23. Zhou, Y. W.; Jaroniec, M.; Gilpin, R. K. J.; *Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 39.
24. Rao, P. M.; Wolfson, A.; Kababya, S.; Vega, S.; Landau, M. V.; *J. Catal.* **2005**, *232*, 210.
25. Gao, J.; Wei, Y.; Wang, H.; Yang, W.; *Rare Met.* **2007**, *26*, 152.
26. Bail, A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2012.
27. Kozhevnikov, I. V.; *Appl. Catal., A* **2003**, *256*, 3.