

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

ÉRIKA CRUZ DA SILVA SOARES

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES VIA TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR
HETEROGÊNEO**

Belém

2018

ÉRIKA CRUZ DA SILVA SOARES

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES VIA TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR
HETEROGÊNEO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial, Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Zamian

Belém

2018

Érika Cruz da Silva Soares

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES VIA TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR
HETEROGÊNEO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do grau de Bacharel em Química
Industrial, Faculdade de Química, Instituto
de Ciências Exatas e Naturais,
Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Zamian

Data de apresentação: 09/02/2018

Conceito: EXCELENTE

Banca Examinadora



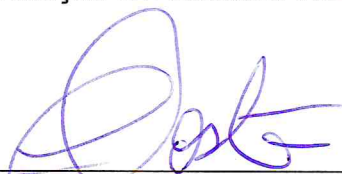
Prof. Dr. José Roberto Zamian

Faculdade de Química/ ICEN/ UFPA- Orientador



Msc. Erica Kariné Lourenço Mares

Programa de pós-graduação em Química/ ICEN/ UFPA- Membro



Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa

Faculdade de Química/ ICEN/ UFPA- Membro

Aos meus pais que sempre me incentivaram durante toda a trajetória do meu curso e em especial a minha avó que foi a principal incentivadora da minha vitória.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu oportunidade de viver, conseguir entrar na graduação e ter forças para aguentar todas as situações adversas.

A minha avó Maria Ludiva, primeiro, por conceber minha mãe e ser uma mulher forte que criou todos os netos e me ajudou em todas as situações.

A minha mãe Ana Paula que nunca me negou ajudas financeiras e sempre me deu todo apoio para continuar minha vida acadêmica e me segurou sempre que quis desistir.

A meu pai Thomas Jefferson por ajudar sempre em minha residência permitindo que nada me falte.

A meu filho Benjamin Cruz que mesmo sem ter noção do mundo me ajudou me dando forças a continuar a graduação para lhe dar uma vida digna.

A meu namorado Everton Augusto por todas as ajudas financeiras possíveis, compreensão nos meus dias de estresse, amor, carinho e apoio dado a mim durante a graduação.

Aos meus tios, Alessandra e Nilson, e minhas irmãs, Nathalia e Jéssica, que foram muito importantes nesses 4 anos de universidade me dando todo o apoio.

A minha amiga Layana Agnes que todos os dias suportou junto comigo todas as situações adversas e as dificuldades que uma universidade federal permite.

A minha amiga Rafaela, por me ajudar com apoio moral e tirar meu estresse que a universidade nos dar.

A UFPa pela a oportunidade de realizar um curso superior.

Ao professor José Zamian pelas orientações competentes, apoio e incentivo para não desistir do trabalho e a dedicação na elaboração deste trabalho.

A colegas do curso e principalmente do grupo juntos até o fim pela ajuda e amizade durante o curso.

A meus familiares mais próximos que mesmo indiretamente me ajudaram de alguma forma a enfrentar dificuldades da vida.

A todos os laboratórios que me permitiram a realização deste trabalho.

RESUMO

O biodiesel é denominado uma mistura de ésteres derivados de fontes lipídicas, como óleos vegetais ou gorduras animais. O processo mais utilizado para sua produção é a reação de transesterificação. Normalmente, este método emprega o uso de metanol e a catálise homogênea, porém outros tipos de álcoois e catalisadores podem ser utilizados nesta reação. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar um catalisador de $H_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O$ com troca de prótons por K(II) preparado por técnicas convencionais e caracterizadas por análise térmica, difração de raios X em pó e espectroscopia de infravermelho. Investigou-se a possibilidade de utilizar um sal heteropoliácido como catalisador sólido para as reações de transesterificação em fase líquida através de testes catalíticos. Por meio das análises executadas, foi possível observar a presença da unidade de Keggin sobre o catalisador e o tornando heterogêneo pelo meio da síntese do sal. Os testes catalíticos foram realizados em um multi reator de aço inox. A melhor condição reacional utilizou-se metanol com razão óleo: álcool de 1:9, 10% de catalisador, a temperatura de 70°C durante o tempo reacional de 2h. A conversão de ésteres metílicos foi de 50% sendo possível verificar a atividade catalítica.

PALAVRAS-CHAVES: Transesterificação, heteropoliácido, catalisador.

ABSTRACT

Biodiesel is called a mixture of esters derived from lipid sources, such as vegetable oils or animal fats. The most used process for its production is the transesterification reaction. Typically, this method employs the use of methanol and homogeneous catalysis, but other types of alcohols and catalysts can be used in this reaction. Thus, the objective of this work was to synthesize a $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ catalyst with proton exchange by K (II) prepared by conventional techniques and characterized by thermal analysis, powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The possibility of using a heteropolyacid salt as a solid catalyst for the transesterification reactions in liquid phase was investigated by catalytic tests. By means of the analyzes performed, it was possible to observe the presence of the Keggin unit on the catalyst and making it heterogeneous through the synthesis of the salt. The catalytic tests were performed in a stainless steel multi reactor. The best reaction condition was used methanol with an oil: alcohol ratio of 1: 9, 10% catalyst, at 70 ° C for the reaction time of 2h. The conversion of methyl esters was 50% and it was possible to verify the catalytic activity.

KEYWORDS: Transesterification, heteropolyacid, catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação.....	16
Figura 2. Mecanismo de reação de transesterificação.....	17
Figura 3. Influência do catalisador em uma reação química.....	18
Figura 4. Estrutura do ânion de Keggin.....	20
Figura 5. Estrutura do arranjo de ânions, prótons e moléculas de água no heteropoliácido.....	21
Figura 6. Análise térmica do ácido fosfomolibdico.....	27
Figura 7. Análise térmica do carbonato de potássio.....	27
Figura 8. Análise térmica do sal de ácido fosfomolibdico.....	28
Figura 9. Difratoograma de raios-x do HPMo e do sal de HPMo (KPM).....	29
Figura 10. Infravermelho do ácido fosfomolibdico; carbonato de potássio; sal do ácido fosfomolibdico.....	30

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Comparação do diesel com biodiesel.....	15
Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de soja	16
Tabela 3. Teste catalítico	31

LISTA DE SIGRAS

AGL - Ácidos graxos livres

CAT- Catalisador

Ea - Energia de ativação

GGE - Gases do efeito estufa

HPA - Heteropoliácido

HPMo - Ácido fosfomolibdico

KBr - Brometo de potássio

K₂CO₃ - Carbonato de potássio

KOH - Hidróxido de potássio

POM - Polioxomelato

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVO	13
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2.	OBJETIVO ESPECÍFICO	13
3.	REFERENCIAL TEORICO	14
3.1.	BIODIESEL.....	14
3.2.	TRANSESTERIFICAÇÃO.....	16
3.3.	CATÁLISE	17
3.3.1.	Catálise homogênea	18
3.3.1.	Catálise heterogênea	19
3.4.	HETEROPOLIÁCIDOS	20
3.4.1.	Modificação dos heteropoliácidos	21
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1.	REAGENTES.....	23
4.2.	SÍNTESE DO SAL DE ÁCIDO FOSFOMOLÍBDICO.....	23
4.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	24
4.5.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	24
4.6.	TESTE CATALÍTICO	24
4.7.	QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO	24
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1.	SÍNTESE DO CATALISADOR.....	26
5.2.	ANALISE TÉRMICA.....	26
5.3.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X	29
5.4.	INFRAVERMELHO	30
5.6.	TESTE CATALÍTICO	31
6.	CONCLUSÃO	32
	REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

As principais fontes energéticas mundiais na atualidade provem de matérias-primas não renováveis e de origem fóssil. Contudo, a busca por um mundo mais sustentável, independência energética e a diminuição dos gases de efeito estufa (GEE), estimulam o estudo e o desenvolvimento por combustíveis renováveis. No século XIX, Rudolph Diesel inventou um motor à combustão interna, que levou seu nome, que possibilitou a utilização de combustíveis obtidos de biomassa, que são renováveis e minimizam os GEE's (NASCIMENTO, 2014; SUAREZ et al, 2007).

Entre os combustíveis alternativos obtidos através de biomassa, o biodiesel ganha destaque e já faz parte da produção comercial e da utilização em grande escala no Brasil. No ano de 2017 a produção de biodiesel no Brasil foi de 210 milhões de litros, sendo destes 20 milhões oriundos de óleo de cozinha usado. O país passará a utilizar na mistura de diesel 9% de biodiesel a partir de 1º de março de 2018 e a de 10% em 1º de março 2019. (SANTOS, 2013; BRASIL, 2014; O ESTADO DE S. PAULO, 2018).

O biodiesel é comumente obtido através de reações químicas que transformam triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, utilizando matéria-prima renovável ou rejeitos da indústria oleoquímica. Para obtenção deste produto se faz necessário o uso de catalisador, para aumentar o rendimento da reação, tornando-a viável economicamente. Esta transformação leva, por exemplo, à formação de ésteres de menor viscosidade e maior volatilidade quando comparada à matéria-prima (SANTOS, 2013).

A produção destes ésteres consiste na reação das fontes lipídicas com um álcool. Pode-se utilizar catálise homogênea ou catálise heterogênea e, embora a catálise homogênea seja a mais utilizada, ela produz mais rejeitos tóxicos. Assim, busca-se ainda catalisadores heterogêneos tão eficazes como os homogêneos, pois são ambientalmente mais aceitáveis (NASCIMENTO, 2014).

Apesar da transesterificação básica em meio homogêneo apresentar vantagens, há também algumas desvantagens como produção de compostos indesejáveis, ainda mais quando o óleo tem uma acidez elevada, assim, forma sabão, o que pode impossibilitar a reutilização do catalisador e dificultar a purificação do biodiesel e da glicerina (ANJOS, 2016). Com isto, a busca por processos que proporcione melhores rendimentos tem se intensificado e, como comentado

anteriormente, uma opção é justamente empregar a catálise heterogênea, e com isso permitir, por exemplo, a reciclagem do catalisador (NASCIMENTO, 2014).

Os catalisadores heterogêneos com características básicas necessitam de matéria-prima com baixa acidez e umidade, pois podem levar a formação de contaminantes que dificultariam a separação e purificação do biodiesel formado (NASCIMENTO, 2014).

Neste contexto, o presente trabalho visa a síntese de um catalisador heterogêneo para ser empregado em reação de transesterificação utilizando como matéria prima óleo de fritura, normalmente com acidez e umidade relativamente elevados.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

- Sintetizar um catalisador heterogêneo e testá-lo como catalisador heterogêneo em reação de transesterificação.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

- Sintetizar e executar a caracterização básica do material a partir da difração e raios-x, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho.
- Testar atividade catalítica e rendimento do material produzido em reação de transesterificação.

3. REFERENCIAL TEORICO

3.1. BIODIESEL

Segundo a lei brasileira - Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, Biodiesel é o:

Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de 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. (LEI nº 11.097, 2005)

Sendo assim, seguindo as leis o biodiesel atualmente é parcialmente substituído em diesel de origem fóssil e utilizados em motores automotivos de grandes e pequenos portes. Os motivos que corroboram pelo interesse no biodiesel e a procura para o melhoramento deve-se as características vantajosas que a utilização deste combustível oferece, sendo um combustível renovável, biodegradável, emitir menos gases poluentes e poder ser obtido de fontes renováveis (SANTOS, K.G., 2013; SANTOS, M. F. V., 2016).

Além dos grandes benefícios do biodiesel, ele pode ser comparado com o diesel apresentando propriedades físico-químicas parecidas apenas tendo maior ponto de fulgor e maior lubricidade, como mostrado na Tabela 1. Assim, possibilita a mistura de diesel em biodiesel (SANTOS, 2016).

A iniciação do uso do biodiesel a diesel fosseis no Brasil teve início no ano de 2004 e no ano posterior a obrigatoriedade foi exigida no artigo II da lei nº 11.097/2005, tendo inicialmente obrigatoriedade de utilização do teor de 2% de biodiesel no combustível fóssil. Devido ao amadurecimento do mercado foi exigido o aumento deste teor que nos dias atuais é de 8% e até março deste ano deve chegar a 9% conforme a lei nº 13.623/2016 (ANP, 2018).

A introdução e as mudanças nas últimas décadas se fizeram necessário visto a cobrança de um mundo ecológico e utilização de combustíveis menos agressivos ambientalmente e que possam substituir a utilização de combustíveis fosseis visto que a fontes estão se exaurindo. Os estudos realizados nas últimas décadas vêm se discutindo a necessidade de desenvolver combustíveis renováveis de boa qualidade e procedência para que possa ser utilizado em motor de combustão interna sem permitir danos ao mesmo (SHIN, 2012; NASCIMENTO, 2014).

Tabela 1. Comparação do diesel com biodiesel

Propriedades	Diesel	Biodiesel
Composição	Hidrocarbonetos C10-21	Metil-éster de ácidos graxos
Densidade (g/cm ³)	0,85	0,875-0,900
Ponto de fulgor (°C)	60-80	120-170
Ponto de ebulição (°C)	180-335	190-340
Água e sedimentos (%vol.)	0,05 máx.	0,05 máx.
Ponto de fluidez (°C)	-35 a -15	-15 a 16
Viscosidade cinética a 50°C (cSt)	1,3-4,1	1,0-6,0
Conteúdo de cinzas (%massa)	0,01 máx.	0,02 máx.
Conteúdo de enxofre (%)	0,20	0,00
Corrosão ao cobre	3 máx.	3 máx.
Poder calorífico inferior (MJ/Kg)	45,22	39,77
Número de cetano	46	48-60
Resíduo de carvão (%massa)	0,35 máx.	0,05 máx.

Fonte: SANTOS, M. F. V. (2016)

A matéria-prima para a produção de biodiesel é derivada de fontes lipídicas como óleos vegetais e gorduras, que são óleo de soja, palma, canola, girassol, amendoim, algodão, palmiste, coco, milho, sebos, gorduras e outros. Entretanto, essas não devem ser utilizados diretamente no motor por serem altamente viscoso podendo danificar o motor, assim se faz necessário passar por processos para obtenção do biodiesel que pode ser por transesterificação, craqueamento de triglicerídeos, esterificação, pirólise, entre outros (SANTOS, 2016; SUAREZ,2007).

Contudo, a produção deste produto é muito elevada, emissões de óxidos nitrogenados devido aos gases da exaustão; baixa resistência à oxidação; viscosidade, entre outro. Para que se possa solucionar este problema na parte econômica pode-se utilizar óleos e gorduras residuais, que além de diminuir os custos também diminui a poluição causada por estes rejeitos (NASCIMENTO, 2014). A

composição do óleo de soja oriundo de processos de fritura tem a composição de ácidos graxos descrito na Tabela 2.

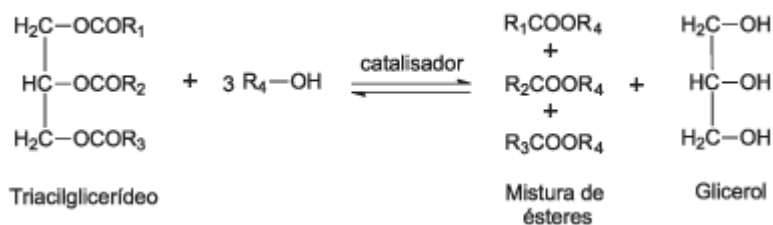
Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de soja

Ácidos graxos	Nº de C e insaturações	Porcentagem (%)
Mirístico	C14:0	0,2273
Palmítico	C16:0	11,9657
Palmitoleico	C16:1	0,3105
Esteárico	C18:0	4,3503
Oléico	C18:1	25,4926
Linoleico	C18:2	49,8599
Linolenico	C18:3	6,0574
Araquídico	C20:0	0,8133
Behenico	C22:0	0,4454
TOTAL		100

3.2. TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação transesterificação, ilustrada na Figura 1, é um dos principais processos de obtenção de biodiesel derivando de uma reação de álcool de cadeia curta com triglicerídeos na presença de um catalisador, sendo os mais utilizados para esta reação são ácidos e bases de Bronsted. A transesterificação é uma reação reversível, portanto para garantir maiores rendimento se emprega álcool em excesso por mais que a reação padrão para transesterificação seja de 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool (SUAREZ, 2014).

Figura 1. Reação de transesterificação



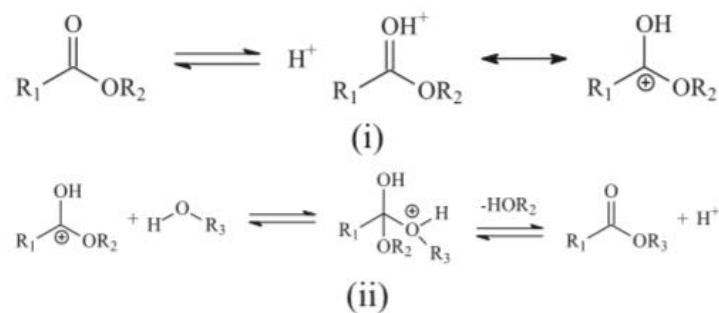
Fonte: GERIS et al., 2007

É importante salientar que além da reação ter que ocorrer e excesso de reagente o processo requer alguns cuidados para se obter melhores rendimentos, a água presente no meio reacional, presença de ácidos graxos livres, tempo, temperatura, intensidade de agitação, quantidade e tipo de catalisador. O rendimento da reação

melhora pela diminuição das chances de reações paralelas para formação de sabão e maior contato com catalisador. Um óleo vegetal que possui índice elevado de ácidos graxos livres deve ser empregado catalizadores ácidos (ANJOS, 2014).

O mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido ocorre primeiramente um ataque eletrolítico do H^+ formando um carbocátion (reação i) que posteriormente sofre um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool, formando um intermediário tetraédrico (reação ii). Então, ocorre uma eliminação de um di-glicerídeo e um éster graxo do álcool e a regeneração da espécie H^+ [11], conforme a Figura 2.

Figura 2. Mecanismo de reação de transesterificação



Fonte: SUAREZ et al., 2007

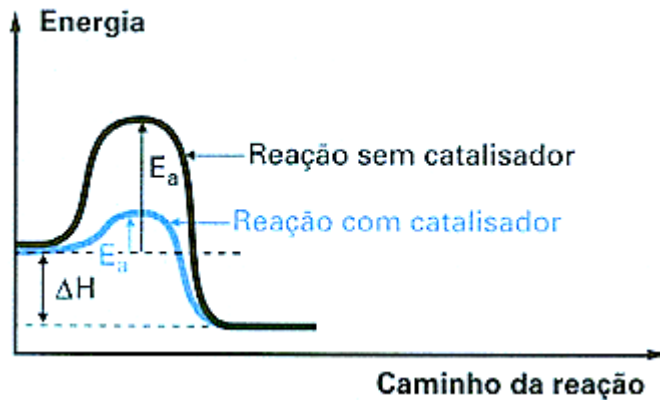
Os óleos vegetais in natura têm elevada viscosidade e elevada acidez que leva a danificação do motor diesel automotivo, por este motivo, é empregada a reação de transesterificação que visa diminuir a viscosidade e a acidez do óleo transformando em ésteres de ácidos graxos (ANJOS, 2014).

3.3. CATÁLISE

Com as demandas industriais requerendo processos mais rápidos, eficientes e seletivos o catalisador assume importante papel em processos industriais. Visto que, um catalisador é utilizado para o aumento da velocidade de uma reação fornecendo um novo caminho [9]. O catalisador é uma das variáveis que auxilia as reações com maior conversão de reagente em produtos, além de pressão, temperatura, composição e tempo de contato (HENZ, 2006).

Um catalisador permite a mudança do mecanismo por outros com menor energia de ativação aumentando a taxa de conversão, conforme Figura 3, sem que seja consumido no processo e sem alterar a energia global livre de Gibbs. Entretanto, sua intensa utilização pode diminuir a atividade catalítica devido o envenenamento do catalisador por impureza presente na reação que liga-se fortemente com sítios catalíticos ativos, produzindo intermediários estáveis (SHRIVER et al., 2008).

Figura 3. Influência do catalisador em uma reação química



Fonte: FOGAÇA, 2018

3.3.1. Catálise homogênea

Um catalisador é denominado homogêneo quando está presente na mesma fase que os reagentes. Os catalisadores homogêneos alcalinos obtêm melhores rendimentos na transesterificação por terem maior contato com o meio reacional, os mais utilizados são os catalisadores básicos de metais alcalinos. A transesterificação pela rota básica os reagentes e o catalisador devem ser anidros para se evitar formação de emulsão com a água presente no meio, visto que a água e os ácidos graxos livres reagem com catalisador (básico) provocando reações de saponificação (SANTOS, 2014; NOGUEIRA, 1984).

Quando se utiliza um óleo vegetal com elevada acidez devido os ácidos graxos livres é conveniente optar pela rota de transesterificação ácida para evitar reação secundária. O catalisador ácido mais comumente usado é o ácido sulfúrico tendo velocidade mais lenta que os catalisadores alcalinos. Os heteropoliácidos (HPAs) são catalisadores sólidos homogêneos devido sua solubilidade em solventes polares, portanto, por serem catalisadores altamente ácidos resultam em corrosividade necessitando de uma fase de separação ao final da reação gerando um consumo de energia adicional e resíduos químicos (EL-WAHAB et al., 2005; ANJOS, 2014).

3.3.1. Catálise heterogênea

A catálise heterogênea ocorre quando o catalisador e reagente se encontram em fases distintas, podendo o catalisador ser líquido, gasoso ou sólido. A reação acontece na interface formada entre as fases existentes no qual a área de contato é a principal responsável pela velocidade da reação. A interação que ocorre na utilização deste tipo de catalisador é denominada de adsorção ou interações covalentes, que consiste na modificação química dos compostos por rompimento e/ou formação de ligações (SHRIVER et al., 2008; NOGUEIRA, 1984; NASCIMENTO, 2014).

Os catalisadores heterogêneos mais comuns estão em fase sólida geralmente empregados em suportes como zeolitas, argilas, silicatos ou em forma de óxidos metálicos, enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, sais inorgânicos, resinas de troca iônica, etc. A forma física desses catalisadores são porosas que proporciona grande área de contato para que a reação ocorra na interface do catalisador e entre os poros (NASCIMENTO, 2014; PIMENTEL, 2015).

Há vários benefícios na utilização de catalisadores heterogêneos, tais como: (i) fácil separação do meio reacional, portanto, não sendo necessário uma etapa de purificação que gera lixos químicos; (ii) apresenta maior estabilidade; (iii) reutilização; (iv) redução de custo no processo industrial (VELOSO, 2009; SANTOS, 2013).

Pelos motivos citados no parágrafo anterior, observa-se a tendência nas últimas décadas por catalisadores heterogêneos que substituam em processos industriais a utilização de catalisadores homogêneos. Desta forma, desenvolvendo processos ambientalmente menos agressivos que ácidos líquidos (SCROCCARO, 2009; EL-WAHAB et al., 2005; SANTOS, 2016; VELOSO, 2009).

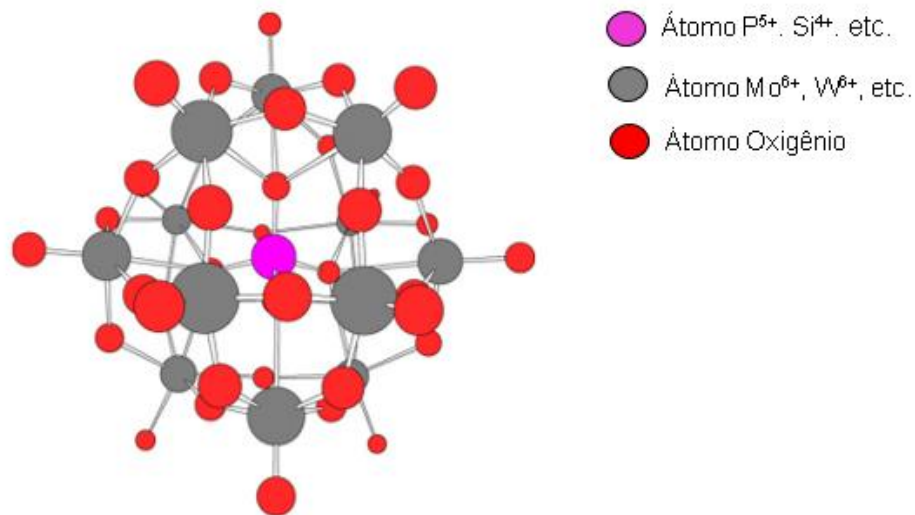
Visando menores agressões ambientais e de fácil reutilização presentemente pesquisas acerca de novos catalisadores sólidos com potencial de síntese de biodiesel, se destacando os que tenham sítios ácidos e básicos na estrutura (NASCIMENTO, 2014). Apesar do avanço nas pesquisas, o maior desafio em utilizar suportes para heteropoliácido é manter a estrutura no suporte garantindo assim a catálise heterogênea total (PIRES, 2014).

3.4. HETEROPOLIÁCIDOS

Os HPAs são polioxometalatos (POMs) que consistem em grupos de compostos inorgânicos, tendo um átomo metálico central e ligados entre si por átomos de oxigênio. Há dois tipos de POMs: os isopoliânions $[M_mO_y]^{p-}$ e os heteropoliânions $[X_xM_mO_y]^{q-}$ (STANZANI, 2009). Os heteropoliânions dão origem aos heteropoliácidos, onde na catálise a estrutura mais usual é a de Keggin que tem fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$, onde X é o heteroátomo (P^{5+} , Si^{4+} , etc...) e M é um átomo adendo (Mo^{6+} , W^{6+} , etc...) (FERRELL et al., 2008).

O heteropoliácido apresenta estrutura primária e secundária. A estrutura primária é uma unidade de Keggin apresentada na Figura 4, onde há um tetraedro central gerando a simetria molecular que é cercado por grupos octaédricos, três grupos octaédricos com M no centro dividem duas arestas e os quatro grupos octaédricos ligam-se através de vértices.

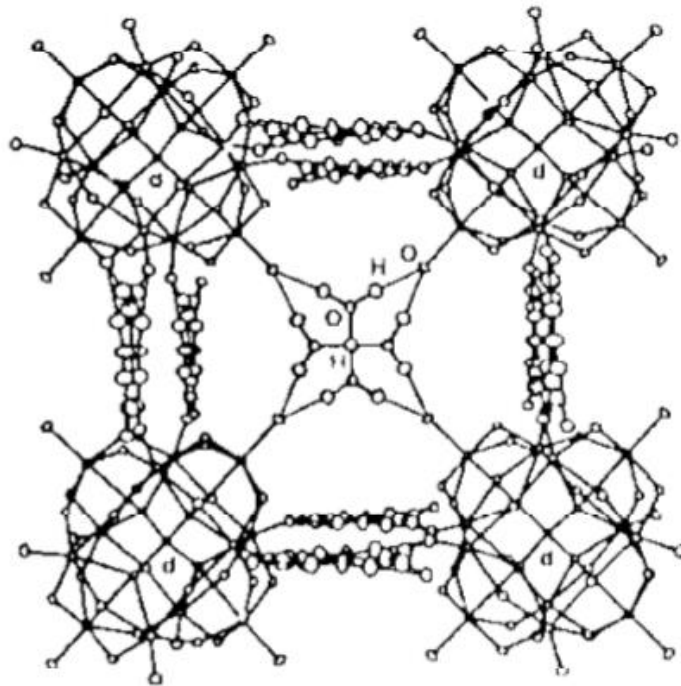
Figura 4. Estrutura do ânion de Keggin



Fonte: Ferrell, 2008

As unidades de Keggin são interligadas por moléculas de água resultando na estrutura secundária apresentada na Figura 5 (SASCA et al., 1999).

Figura 5. Estrutura do arranjo de ânions, prótons e moléculas de água no heteropoliácido.



Fonte: SASCA, 1999

Os HPAs com estruturas de Keggin tem função de ácido de Bronsted e redox, devido suas funções comportando-se como catalisador, possui acidez maior que outros catalisadores convencionais e tem uma boa estabilidade térmica (200-300°C). Uma desvantagem destes catalisadores é sua pequena área superficial (SASCA, 2015). São altamente solúveis em água e solventes orgânicos (HENZ, 2006), podendo assim se comportar como um catalisador homogêneo e dificultando sua remoção ao final do processo, além de contribuir para a formação de resíduos poluentes.

3.4.1. Modificação dos heteropoliácidos

Os heteropoliácidos são catalisadores homogêneos devido sua alta solubilidade em solventes polares (HENZ, 2006) assim sendo sua remoção ao final da reação laboriosa e gerando rejeitos que podem causar problemas ambientais. A aplicação da catálise heterogênea seria uma alternativa para o processo. Na literatura há relatos de diversas modificações HPMo suportada em suportes porosos como em sílica (SASCA et al., 2015), zeolita, sílica-alumina, entre outras, foi possível constatar

que apesar da interação do heteropoliácido com os grupos hidroxilas ocorre uma lixiviação da fase ativa (SCROCCARO, 2009).

É possível encontrar também na literatura trabalhos onde há a modificação do heteropoliácido por troca iônica de prótons por cátions metálicos monovalentes (SASCA et al., 2015; ZIEBA et al., 2008). A preparação pode ser por meio de uma solução formando um precipitado entre o heteropoliácido e o carbonato, nitrato ou cloreto com o cátion de interesse (ZIEBA et al., 2008; ZUKAL et al., 2010). Os cátions monovalentes de Cs^+ , NH_4^+ , K^+ , Ag^+ e Rb^+ são insolúveis em água, portanto, usando para se obter vários catalisadores microporosos insolúveis e de diferentes propriedades físico-químicas (HENZ, 2006; ZIEBA et al., 2008). O estudo é avançado na catalise utilizando heteropolissal de ácido tungstofosfórico (ZIEBA et al., 2008; FERRELL et al., 2008; HENZ, 2006), porém limitado na catálise utilizando o ácido fosfomolibdico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no laboratório de pesquisa e análises de combustíveis (LAPAC) e no laboratório de catálise e oleoquímica ambos situados na Universidade Federal do Pará.

4.1. REAGENTES

Os reagentes utilizados foram ácido fosfomolibdico - $H_3P Mo_{12}O_{40}$ da marca Vetec, carbonato de potássio anidro da marca Nuclear, utilizados para síntese do sal de ácido fosfomolibdico. Utilizou-se óleo de fritura obtido através do processo de frituras no bar suíço e álcool metílico - metOH da marca Dinâmica para a realização do teste catalítico. Utilizou-se álcool etílico - etOH da marca Neon, Biftalato de Potássio, Fenolftaleína, Hidróxido de potássio - KOH para quantificação dos produtos de reação.

4.2. SÍNTESE DO SAL DE ÁCIDO FOSFOMOLÍBDICO

A síntese do sal de ácido fosfomolibdico, a metodologia é descrita por Black J. B. O (1987) sal de HPMo foi sintetizado por substituição de hidrogênio ácido por cátion de potássio utilizando como fonte e K_2CO_3 . Utilizou-se uma solução aquosa de ácido fosfomolibdico e carbonato de potássio onde as quantidades estequiométricas foram de 1:3 com temperatura de $90^\circ C$ sob agitação até a evaporação parcial da água presente na solução e posteriormente levada a estufa a $90^\circ C$ para total evaporação da água por 24h e a obtenção do produto final, pó branco, calcinado em atmosfera de ar a $400^\circ C$ por 4 h.

4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi através do equipamento da marca Shimadzu modelo DTG 60H, com intervalo de temperatura de $25^\circ C$ até $800^\circ C$, com razão de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$, sob atmosfera de ar sintético utilizando cadinho de platina.

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos através do método do pó em um difratômetro da PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60). A velocidade de escaneamento aplicada foi de $0,03^\circ$ em um tempo de 0,5 s, em intervalo de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

4.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O experimento foi realizado utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo IR100, com a varredura feita na região entre 2000 e 400cm^{-1} com uma resolução de 16 e scan de 100. As amostras foram prensadas em KBr.

4.6. TESTE CATALÍTICO

Para serem utilizados nas reações, o catalisador foi primeiramente ativado a 120°C por 2 h. Os testes catalíticos foram conduzidos no reator da marca Parr modelo 5000 multi reactor nas condições 70°C durante 2h. O experimento foi realizado combinando-se 1 mol de óleo de soja oxidado com 9 mols de metanol e utilizando-se uma massa de catalisador equivalente a 10% em relação à massa de óleo de soja oxidado.

A mistura reacional foi permitida alcançar a temperatura desejada, o tempo de contato cinético foi registrado a partir do momento em que o sistema atingiu a temperatura de reação. Depois de completa a reação, o catalisador foi separado do meio reacional por filtração a vácuo. O produto final foi lavado, para remoção de glicerol e álcool remanescente, com água destilada aquecida e posteriormente removido a água do produto por evaporação a 100°C .

4.7. QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

A conversão em ácidos graxos, xAGL (%), foi estimada pela medida da acidez do produto. Esses valores foram calculados de acordo com o método descrito por Özbay et al. (2008), em que o óleo de soja é titulado com uma solução aquosa padrão

de KOH a 0,1M utilizando-se fenolftaleína como indicador. A conversão de ácidos graxos livres foi finalmente determinada pela equação:

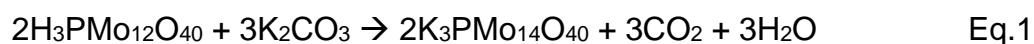
$$xAGL(\%) = \frac{ai - af}{ai} \times 100$$

onde o “ai” se refere à acidez inicial e o índice “af” se refere à acidez após certo tempo de reação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. SÍNTESE DO CATALISADOR

A substituição dos prótons de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ é mais fácil se o sal HPA produzido na reação for um sólido (IZUMI et al., 1995). Os sais de heteropoliácido sintetizados neste trabalho são insolúveis (Eq. 1).

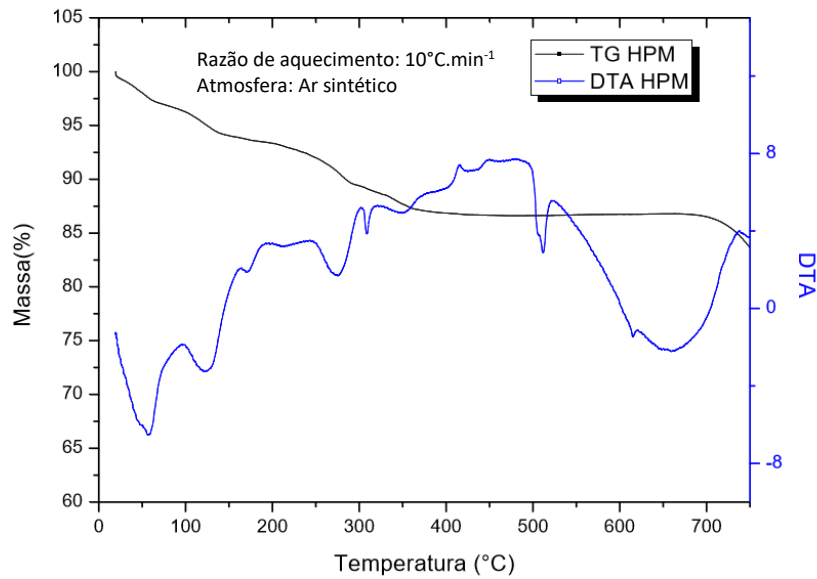


Com a formação de produtos gasosos (isto é, CO_2) ou de fácil evaporação, um aquecimento simples poderia removê-los e, assim, desenvolver o produto final. Neste procedimento de síntese, a mistura reacional foi aquecida até ficar completamente seca (cerca de 90°C / 2 h), buscando remover a água. Observou-se uma “efervescência” durante a reação, o que evidencia a formação de CO_2 durante o processo.

5.2. ANÁLISE TÉRMICA

As curvas TG/DTA foram utilizadas para estudar o comportamento térmico das amostras puras e mostrar o comportamento térmico do produto resultante da reação. No HPMo a primeira perda está relacionada com a perda de água superficial na estrutura. Perdas consecutivas em 121, 170, 273 e em 307°C estão relacionadas a perda de água de constitucional com a formação de estruturas cúbica, triclinica, cúbica instável e tetragonal. Perdas e mudanças de fases acima de 400°C indicam a decomposição para óxidos (molibdênio e fósforo), como demonstrado na Figura 6 (SASCA et al.,2015; OKUHARA et al., 1996).

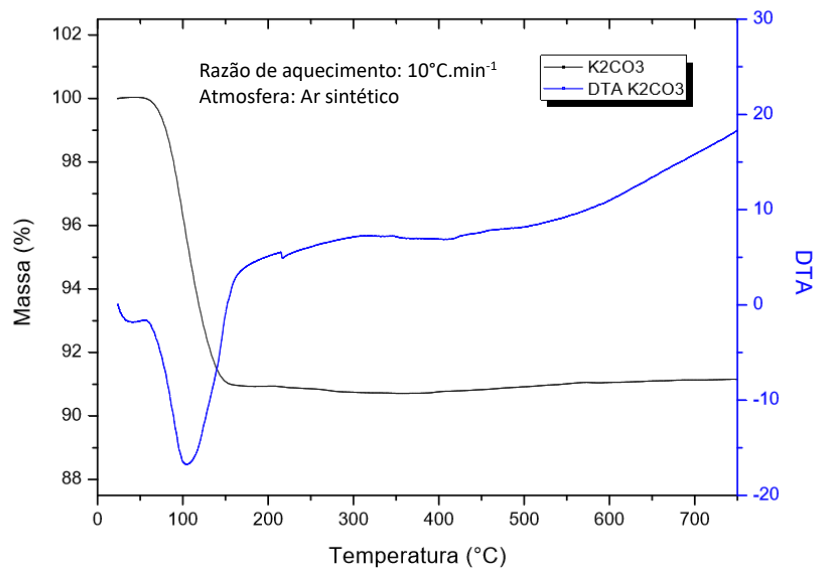
Figura 6. Análise térmica do ácido fosfomolibdico



Fonte: Própria autora

Na análise térmica do carbonato de potássio o único evento de perda de massa de aproximadamente 9% entre 50 e 150 °C, possivelmente devido a saída de água presente na estrutura. O K_2CO_3 mostrou-se estável à decomposição térmica até 800°C, como pode ser visto na curva TG apresentada na Figura 7.

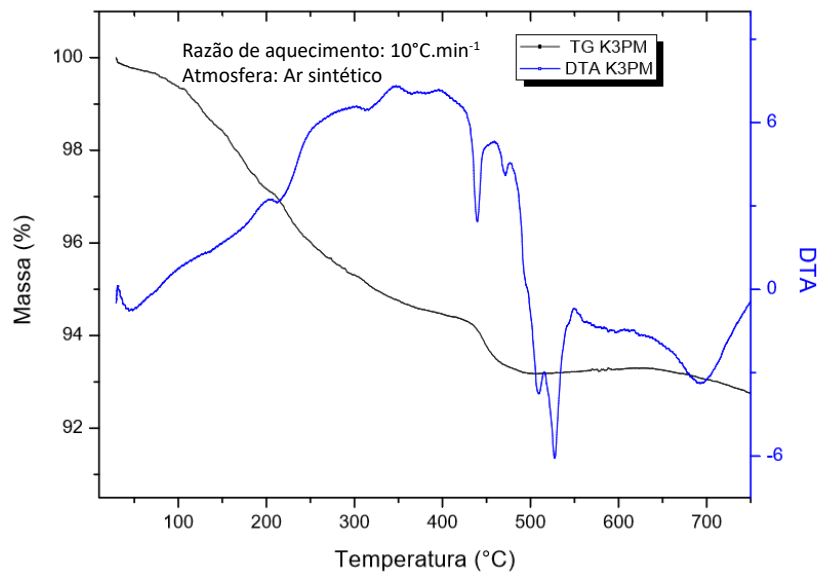
Figura 7. Análise térmica do carbonato de potássio



Fonte: Própria autora

Para o K₃PM (Figura 8) é possível observar uma série de perdas de massas consecutivas da temperatura ambiente até aproximadamente 400 °C. Isso pode estar associado novamente à liberação de água de adsorção física e perdas relacionadas a retirada da água constitucional presente no ácido fosfomolibdico, corroborando a presença da estrutura de Keggin. Nota-se uma mudança de fase em aproximadamente a 550°C que não está presente no carbonato nem no ácido, podendo inferir assim que o produto formado possivelmente pode não ser apenas um sal simples resultante da reação com o carbonato ou, ainda, uma simples mistura física dos dois materiais (K₂CO₃ e o H₃PM) e sim um novo produto da reação entre eles. Até o momento, não encontramos explicação na literatura em relação à presença desse pico no DTA.

Figura 8. Análise térmica do sal de ácido fosfomolibdico

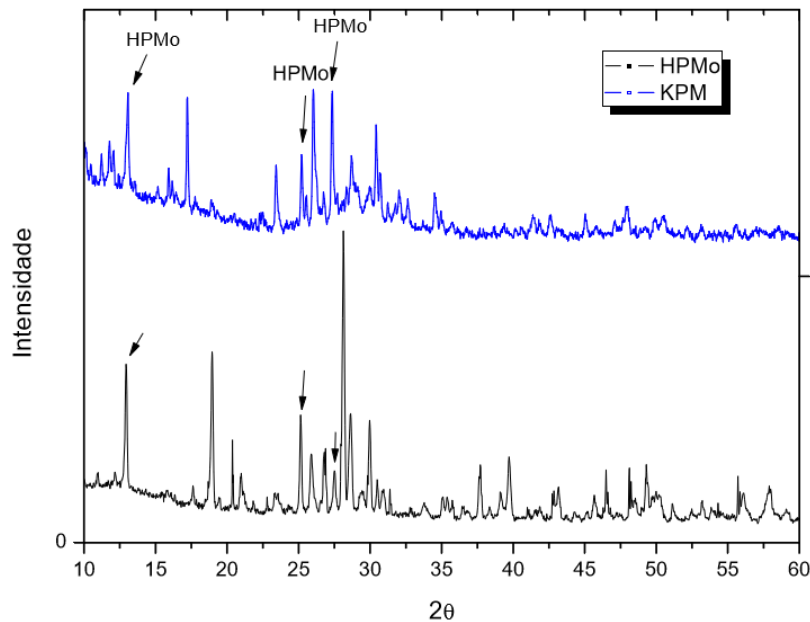


Fonte: Própria autora

5.3. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X

A pureza de fase e a cristalinidade das amostras sintetizadas foi determinada por DRX, como mostra na Figura 9.

Figura 9. Difratoograma de raios-x do HPMo e do sal de HPMo (KPM)



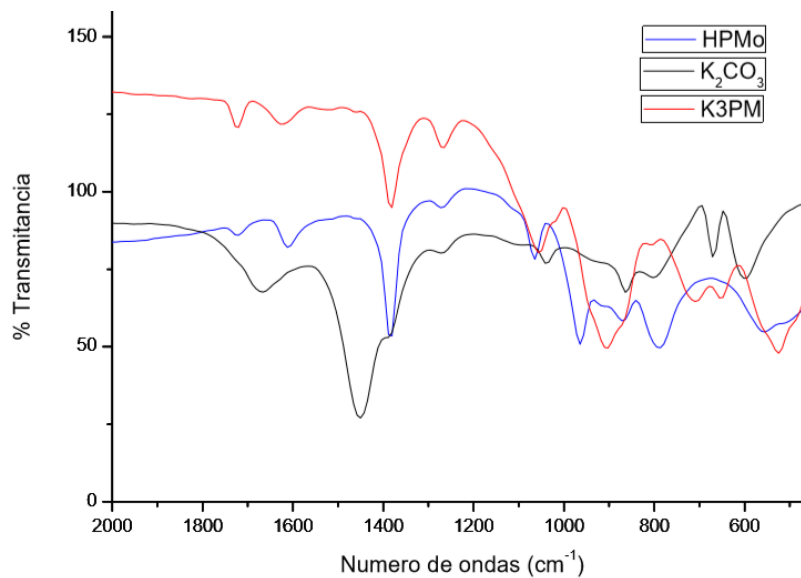
Fonte: Própria autora

O difratograma de raios-x da amostra de HPMo mostra picos de típicos em 2θ em 13, 18,9, 25, 27,5 e 39,7°. No caso de KPM, há reflexões que pertencem a estrutura de Keggin são de 13, 25 e 27,5 ° evidenciando que a estrutura de Keggin se manteve presente posterior a alteração de cátions (MISHRA et al., 210). Observa-se que com a reação com K_2CO_3 vários novos picos estão presentes evidenciando a presença de novas estruturas. A análise utilizando banco de dados disponíveis revelou que nenhum deles pertencem ao carbonato de potássio ou ainda ao óxido de potássio. Não temos ainda uma atribuição a esses sinais.

5.4. INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho é utilizada para caracterizar a estrutura do catalisador e inferir sobre suas ligações. O espectro de infravermelho da amostra do HPMo, K_2CO_3 e do sal do ácido fosfomolibdico sintetizado estão mostrados na Fig.10.

Figura 10. Infravermelho do ácido fosfomolibdico; carbonato de potássio; sal do ácido fosfomolibdico



Fonte: Própria autora

Para o composto HPMo, as bandas características da estrutura de Keggin são observadas em 1064 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento assimétrica $P-O_a$, a banda em 964 cm^{-1} corresponde a vibração assimétrica de $Mo-O_d$, em 870 cm^{-1} e em 792 cm^{-1} correspondem a vibração assimétrica, respectivamente, $Mo-O_b-Mo$ e $Mo-O_c-Mo$ (SASCA et al., 2015; GOODEHOUGH et al., 1987).

No sal do ácido fosfomolibdico é possível notar bandas características da unidade de Keggin, assim sendo possível concluir que a unidade básica de keggin está presente mesmo sendo efetuada a troca do próton. Porém, pode-se notar que entre 600 a 950 cm^{-1} há bandas que não estão presentes no HPMo e nem no K_2CO_3 , indicando, como acontece no difratograma da Figura 9, um composto com estrutura ainda a ser melhor estudada.

5.6. TESTE CATALÍTICO

O teste de atividade catalítica foi realizado nas mesmas condições de molaridade e no mesmo tempo, porém a temperatura não foi igual visando obter o resultado de parâmetros que melhor atende a reação de transesterificação realizada, mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Teste catalítico

Condição	Temperatura (°C)	Conversão de AGL (%)
Razão de 1:9 óleos/metanol por 2h sem catalisador	70	6,5
Razão de 1:9 óleos/metanol por 2h com catalisador	70	50

A partir da tabela 3 podemos concluir que a temperatura que obteve melhor conversão foi a temperatura de 70°C com o material sintetizado mostrou certa atividade como catalisador aumentando a conversão de 6,5% para 50%. Necessita-se de estudos mais profundo utilizando sínteses de diferentes variações de potássio adicionado pois sólidos com 2,5 mols de potássio ancorados obtiveram bons resultados como sólidos tendo boa cristalinidade, maior área superficial e propriedades ácidas que iria favorecer a reação de transesterificação (BLACK et al., 1987).

6. CONCLUSÃO

Conclui-se a partir do trabalho desenvolvido, pelos primeiros indícios de análise estrutural que o sal sintetizado mantém em certo grau a estrutura de Keggin. Porém ainda são necessários estudos muito mais detalhados visando refinar os parâmetros de síntese do material e sua caracterização estrutural.

O potencial catalítico do material foi evidenciado pelo teste realizado, pois a conversão aumentou significativamente.

Vários outros testes ainda precisam ser realizados nesse aspecto, variando outros parâmetros reacionais, como temperatura e relação estequiométrica.

REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEIS. **Dados estatísticos**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acessado em: 10 de janeiro 2017.

ANJOS, Albert Reis dos. **Produção de biodiesel etílico através de reação de transesterificação com caracterização por espectroscopia no infravermelho**. 2014, f. 62. Monografia. (Graduação em Engenharia de Energia) – Faculdade do Gama, Universidade de Brasília, Brasília (DF), 2014.

BLACK, J. B.; CLAYDEN, N.J.; GAI, P. L.; SCOTT, J. D; SERWICKA, E. M.; GOODENOUGH, J. B. Acrolein oxidation over 12-molybdophosphates. **Jornal of Catalysis**. Reino unido, 27 de janeiro 1987. Vol. 106, p. 1-15.

BRASIL, Constituição (2014). **Lei Nº 13.033, de 24 de setembro de 2014**. Brasília, DF: Presidencia, 2014.

EL-WAHAB, Mohamed Abd; SAID, A. A. Phosphomolybdic acid supported on sílica gel and promoted with álcali metal ions as catalysts for the esterification of acetic acid by etanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. Assiut, 22 junho 2005. Vol. 240, p. 109–118.

FERRELL, Jack R; KUO, Mei-chen; TUNER, John A; HERRING, Andrew M. The use of the heteropoly acids, $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $H_3PW_{12}O_{40}$, for the enhanced electrochemical oxidation of methanol for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**. Golden, 14 fevereiro 2008. Vol. 53, p. 4927-4933.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **Influência dos catalisadores na velocidade das reações**. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/influencia-dos-catalisadores-na-velocidade-das-reacoes.htm>>. Acessado em 11 janeiro 2018.

GERIS, Regina; SANTOS, Nádia Alessandra Carmo dos; AMARAL, Bruno Andrade; MAIA, Isabelle de Souza; CASTRO, Vinícius Dourado; CARVALHO, José Roque Mota. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quím. Nova**, Salvador, 14 de maio 2007. Vol. 30. n º 5, p, 1369-1373.

GOODEHOUGH, John B. Acrolein oxidation over 12-molybdophosphates. **Solid State Ionics**, North-Holland, 7 de dezembro 1987. Vol. 26, p. 87-100.

HENZ, Mariane Marino. **Preparação e caracterização e aplicação de heteropoliácidos modificados com estanho**. 2006. 93 f. Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília, Instituto de Química, 2006.

IZUMI, Yusuke; OGAWA, Mayumi; URABE, Kazuo. Alkali metal salts and ammonium salts of Keggin-type heteropolyacids and solid acid-catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts reactions. **Appl Catal: A General**. Nagoya, 27 junho 1995. Vol.132, p. 127-140.

MISHRA, R. K.; MONDAL, S.; DATT, M.; BANTHIA, Ajit K. Development and characterization of chitosan and phosphomolybdic acid (PMA) based composites. **Int J Plast Technol**. India, 29 março 2010. Vol. 14, p. 80-92.

NASCIMENTO, Júlio César do. **Utilização de catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 para obtenção de biodiesel via transesterificação de óleo de fritura**. 2014, f. 44. Monografia. (Graduação em Engenharia de Energia) – Faculdade do Gama, Universidade de Brasília, Brasília (DF), 2014.

NOGUEIRA, Leonardo (coord.). **Manual de catalise**. Rio de Janeiro (RJ): comissão de catalise, 1984. P. 93.

O ESTADO DE S. PAULO. **JBS: produção de biodiesel em 2017 foi de 210 milhões de litros**. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/noticia/jbs-producao-de-biodiesel-em-2017-foi-de-210-milhoes-de-litros-167623>>. Acesso em: 11 de janeiro 2017.

OKUHARA, Toshio; MIZUNO, Norita; MISONO, Makoto. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. **Advances in Catalysis**. Japão, 1996. Vol. 41, p. 113-252.

ÖZBAY, N.; OKTAR, N.; TAPAN, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchanged resins. **Fuel**, Ankara, 15 janeiro 2008. Vol. 87, p. 1789–1798.

PIMENTEL, Lorryne Esvícero. **Avaliação Tecnológica da Viabilidade da Catálise Heterogênea na Produção Industrial de Biodiesel no Brasil**. 2015, f.63. Trabalho

de Conclusão de Curso (Graduação em Química Tecnológica) - Instituto de Química, Universidade de Brasília (DF), 2015.

PIRES, Luíza Helena de Oliveira. **Preparação de catalisadores heterogêneos modificados com ácido 12-tungstofosfórico para obtenção de ésteres a partir do destilado da desodorização do óleo de palma**. 2014, f.66. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

SANCA, Viorel Zoltan; POPA, Alexandru; VERDES, Orsina. Quantitative measurement of Brönsted acidity by TPD of ammonia on $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ and its Cs1 salt, in bulk and supported on SBA-15. **J Therm Anal Calorim**, Budapest, 17 july. 2015. Vol. 123, p. 557-569.

SASCA, V.; STEFANESCU, M.; POPA, A. Studies on the non-isothermal decomposition of $H_3PMo_{12}O_{40}.xH_2O$ and $H_4PVMo_{11}O_{40}.yH_2O$. **J Therm Anal Calorim**, Timisoara, 1999. Vol.56, p.569-578.

SANTOS, Maria Fernanda Vicente dos. **Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/ Al_2O_3)**. 2016, f. 95. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química do Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2016.

SANTOS, Kenia Gabriela dos. **Atividade de catalisadores heterogêneos na transesterificação metílica e etílica do óleo de soja**. 2013, f.47. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Tecnologia de Biocombustíveis) - Universidade Federal do Paraná, Palotina (PR), 2013.

SCROCCARO, Kariane Isabel. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol**. 2009. 129 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, setor de tecnologia, 2009.

SHIN, Hee-Yong; AN, Seung-Hwan; SHEIKH, Rizwan; PARK, Yeung Ho; BAE, Seong-Youl. Transesterification of used vegetable oils with cs-doped heteropolyacid catalyst in supercritical methanol. **Fuel**. Gyeonggi, 19 janeiro 2012. Vol. 96, p. 572–578.

SHRIVER, Duward; ATKINS, Peter. **Inorgânica Química**. Porto Alegre: Bookman, 2008. p. 847.

STANZANI, Bianca Montanari. **Síntese e estudo estrutural de polioxometalatos: propriedades e aplicações**. 2009. 104 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2009.

SUAREZ, Paulo A. Z.; MENEGHETTI, Simoni M. Plentz; MENEGHETTI, Mario R.; WOLF, Carlos R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações de catalise na oleoquímica. **Química Nova**, Canoas, Vol. 30, nº 3, p. 667-676, março. 2007.

VELOSO, Carolina Barbosa. **Produção de ésteres de cadeia longa via catalise heterogênea**. 2009, f. 49. Monografia. (Graduação em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceara, Fortaleza (CE), 2009.

ZIEBA, A.; MATACHOWSKI, L.; LALIK, E.; DRELINKIEWICZ, A. Methanolysis of Castor Oil Catalysed by Solid Potassium and Cesium Salts of 12-Tungstophosphoric Acid. **Catalysis Letters**. Krakow, 7 outubro 2008. Vol. 127, p. 183–194.

ZUKAL, Arnošt; MAYEROVÁ, Jana; ČEJKA, Jiří. Alkali metal cation doped Al-SBA-15 for carbon dioxide adsorption. **Physical Chemistry Chemical Physics**. Czech Republic, 1 abril 2010. Vol. 12, p. 5240–5247.