

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E POS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

SÍLICA DE ESPONJA DE ÁGUA-DOCE COMO SUPORTE DE HPW EM
REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO

Bolsista: Jocilândia de Brito Venâncio, CNPq

MANAUS

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO REITORIA DE PESQUISA E POS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO PARCIAL

PIB-E/0085/2011

SÍLICA DE ESPONJA DE ÁGUA-DOCE COMO SUPORTE DE HPW EM
REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO

Bolsista: Jocilândia de Brito Venâncio, CNPq

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

MANAUS

2012

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de esterificação.....	8
Figura 2 – Ânion de Keggin.....	9
Figura 3 – Estrutura da sílica.....	9
Figura 4 – Reator Parr.....	11
Figura 5 – Espectros de IV-FT.....	13
Figura 6 – Difractogramas de DRX.....	14
Figura 7 – Micrografias do MEV.....	15
Figura 8 – Comparação do rendimento das reações de esterificação.....	15

LISTA DE SIGLAS

DRX – Difractometria de raios-X

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

HCl – Ácido clorídrico

HF – ácido fluorídrico

HPAs – Heteropoliácidos

HPW – Ácido fosfotúngstico

IV-FT – Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

RESUMO

A crescente demanda pela obtenção de catalisadores ambientalmente puros para o setor industrial propicia o estudo de novos catalisadores, especialmente os heterogêneos que apresentam a vantagem de serem reutilizados. Este trabalho visa à produção de um catalisador utilizando HPW suportado em biossílica para aplicação na esterificação de ácido oléico, sendo que a fonte de sílica é proveniente das esponjas de água-doce da Amazônia, popularmente conhecidas como “cauxi”. Foram preparados catalisadores variando a concentração de HPW de 20 a 60 % (m/m) em relação à biossílica, os quais foram caracterizados pelas técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-FT), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-chave: heteropoliácido, esterificação, catálise heterogênea, biossílica.

SUMÁRIO

1-	INTRODUÇÃO	7
2-	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1.	Catálise heterogênea	8
2.2.	Esterificação	8
2.3.	Heteropoliácidos (HPAs)	8
2.4.	Sílica	9
2.5.	Ácido oléico	Erro! Indicador não definido.
3.	MÉTODOS UTILIZADOS.....	10
3.1.	Obtenção da sílica	10
3.2.	Preparação do catalisador	10
3.3.	Caracterização do catalisador HPW suportado em biossílica.....	10
3.3.1.	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (IV-FT)	10
3.3.2.	Método de difração de raios-X (DRX)	10
3.3.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	11
4-	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	12
4.1.	Obtenção da sílica	12
4.2.	Caracterização do catalisador HPW suportado em biossílica.....	12
4.2.1.	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (IV-FT)	12
4.2.2.	Difratometria de raios-X (DRX)	13
4.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	14
4.3.	Ensaio de esterificação.....	15
5-	CONCLUSÃO	16
6-	REFERÊNCIAS	17
7-	CRONOGRAMA EXECUTADO	18

1- INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis têm se mostrado uma alternativa interessante quando se fala em desenvolvimento auto-sustentável pois, utilizam recursos renováveis substituindo os tradicionais recursos fósseis (CARDOSO, 2008).

Um dos processos empregados para produção de biodiesel é a esterificação que consiste numa reação entre um ácido orgânico e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, formando éster e água. Os catalisadores ácidos podem ser tanto homogêneos quanto heterogêneos. Os catalisadores homogêneos possuem a desvantagem de serem corrosivos e ambientalmente impuros. Já os catalisadores heterogêneos são facilmente separados do meio reacional e podem ser reutilizados.

Os heteropoliácidos podem ser usados em catálise heterogênea devido sua alta estabilidade térmica no estado sólido. Porém, por apresentar uma baixa área superficial é necessário a utilização de um suporte para aumentar sua atividade catalítica. Dentre vários suportes estudados a sílica é a que vem sendo mais utilizada por proporcionar uma boa dispersão do HPW no suporte e maior exposição dos sítios protônicos (DIAS et al, 2003).

Já existem estudos na utilização de catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação e esterificação, como a reação de esterificação do ácido palmítico com um catalisador heterogêneo baseado em sílica impregnado com heteropoliácidos (CAETANO *et al*, 2008). No entanto existe muito a ser explorado no estudo da utilização de novos suportes para o heteropoliácidos como a alumina, sílica (Dias et al, 2003), zeólita e outros.

Dessa forma, o presente trabalho priorizou o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo para a esterificação de ácido oléico, mediante a impregnação de HPW sobre um suporte pulverizado de biossílica proveniente das esponjas de água doce encontradas no Amazonas. As espécies que dominam a espongo fauna desta região são características de ambientes de florestas de várzeas inundadas estacionalmente (VOLKMER – RIBEIRO, 1985). Elas têm como característica básica a produção de um esqueleto de espículas compostas de sílica com estrutura amorfa e foram empregadas como fonte alternativa para obtenção de SiO_2 utilizando uma metodologia simples que envolve a oxidação do material orgânico empregando meios fortemente ácidos (SILVA et al, 2010). Por fim, os catalisadores preparados foram testados na esterificação do ácido oléico, como reação modelo para a produção de biodiesel empregando matéria-prima ácida.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Catálise heterogênea

A catálise heterogênea é muito empregada na síntese de biodiesel devido as suas vantagens técnicas e ambientais. Na catálise heterogênea o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Geralmente o catalisador se encontra na forma sólida e os reagentes na fase líquida ou gasosa, o que proporciona a reutilização do catalisador, devido a fácil separação do meio reacional. (SCROCCARO, 2009).

Existem requisitos necessários para que matérias sólidas apresentem potencial para uso como catalisadores heterogêneos, como a alta área superficial por unidade de volume, alta seletividade para síntese das moléculas de interesse, possibilidade de várias reutilizações antes da desativação, alta estabilidade térmica, dentre outras. (CORDEIRO *et AL*, 2011).

2.2. Esterificação

A esterificação consiste em uma reação química entre ácidos carboxílicos e alcoóis. Deste modo é uma reação orgânica reversível e com total seletividade para éster e água, conforme indicado na figura 1. (OLIVEIRA, 2007).

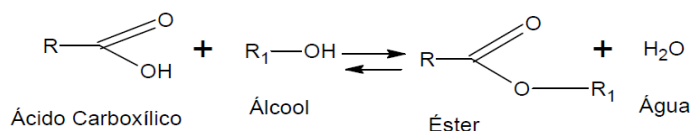


Figura 1. Reação de esterificação

FONTE: Google, 2010.

A reação de esterificação é um dos meios de obtenção de biodiesel, sendo favorecida em catálise ácida.

2.3. Heteropoliácidos (HPAs)

Os HPAs chamam atenção como catalisadores ácidos, embora apresentem baixa área superficial. Quando suportados tornam-se mais eficientes para os processos de esterificação em processos heterogêneos.

Apesar de existirem muitos tipos de HPAs estruturais, a maioria das aplicações catalíticas utiliza as estruturas de keggin conforme a figura 2 abaixo, especialmente para a catálise ácida. A acidez dos HPAs é mais forte do que a de catalisadores

ácidos sólidos convencionais. O ácido fosfotungstíco $H_3PW_{12}O_{40}$ é considerado o HPA mais forte da série desses compostos devido a sua facilidade em gerar carbocátions, esse ácido interage com a sílica da seguinte forma $(\Xi SiOH_2)^+(H_2PW_{12}O_{40})^-$ (KUANG, et al., 2003).

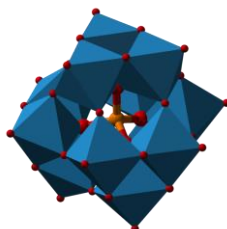


Figura 2. Ânion de Keggin

FONTE: OLIVEIRA, 2007.

Estudos como o de Lingaiah et al, (2011) mostraram conversão de 81,2 % nas reações de esterificação com TPA/SnO₂, enquanto que Oliveira, (2007), obteve 88 % de conversão utilizando HPW impregnado em zircônia.

2.4. Sílica

Caetano e colaboradores utilizaram sílica como suporte para imobilização de HPW para a esterificação de ácido palmítico (CAETANO *et al*, 2008). Nascimento utilizou caulim *flint* como fonte de sílica para a esterificação do ácido oleico (NASCIMENTO et al, 2010).

As partículas de sílica são compostas de tetraedros ligados entre si pelos seus vértices. Cada vértice está ocupado por um oxigênio comum a dois tetraedros, conforme a figura 3. (SANTOS; BRITO, 2008).

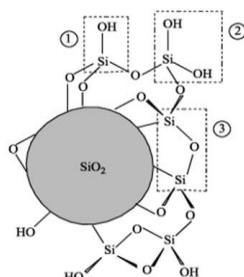


Figura 3. Estrutura da sílica (1- geminal, 2- silanol vicinal, 3- xiloxano).

FONTE: Google, 2010.

A sílica utilizada neste trabalho foi obtida das esponjas de água-doce, popularmente conhecidas como “cauxi”. A extração da sílica foi feita pelo método proposto por Silva Júnior *et al*, 2010.

3. MÉTODOS UTILIZADOS

3.1. Obtenção da sílica

A biossílica das esponjas de água-doce foi extraída de acordo com a metodologia de Silva *et al.* (2010) desenvolvida para extração de sílica em cascas de arroz. Inicialmente as espículas foram lavadas em ácido nítrico P.A. e posteriormente com solução piranha, constituída de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio na proporção de 2:1 (v/v). Após cada lavagem ácida, a amostra foi lavada com água ultra pura a fim de eliminar os resíduos de ácido, o sólido resultante foi calcinado a uma temperatura de 600 °C durante 4 horas.

3.2. Preparação do catalisador

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação aquosa (OLIVEIRA, 2007). Em uma solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ foi adicionado HPW variando sua concentração de 20 a 60 % em massa com relação à biossílica. Na sequência foi acrescentada a biossílica, sendo utilizado 10 mL de solução por grama de biossílica. O sistema foi mantido sob aquecimento e agitação constante a 80 °C em uma capela de exaustão até completa evaporação da solução. Os catalisadores obtidos em diferentes concentrações em massa: 20% (PW20S), 40% (PW40S) e 60 % (PW60S) foram secos a 100 °C por uma hora e submetidos à calcinação a 150 °C por 2 h.

3.3. Caracterização do catalisador HPW suportado em biossílica

3.3.1. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (IV-FT)

Os espectros de (IV-FT) das amostras foram obtidos em um espectrômetro de marca Nicolet, modelo IR-200, analisadas em pastilhas de KBr contendo 1% das amostras com capacidade para 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. A região espectral selecionada foi infravermelho médio (400-4000 cm⁻¹).

3.3.2. Método de difração de raios-X (DRX)

Os catalisadores preparados foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X, conduzido em um equipamento Shimadzu modelo XD3A. Os experimentos

foram realizados empregando 40Kv e 30mA e um intervalo de análise de 2θ entre 10-80°, com uma velocidade de varredura de 2°/min. As amostras foram analisadas pelo método de pó, em que foram postas sobre um porta-amostra de alumínio e compactada com a ajuda de uma lâmina de vidro.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônica de varredura foram obtidas utilizando um microscópio QUATAM 250 (FEI-COMPANY) com tensão de 20 kv. Para melhorar a condutividade das amostras estas foram recobertas com fina camada de ouro.

3.4. Ensaio de esterificação

Os ensaios foram realizados a 100°C por 2h em um reator Parr® de aço inoxidável com capacidade de 250 mL, equipado com um agitador mecânico, um termopar e um manômetro (figura 4). A razão molar ácido oleico/metanol foi igual a 1:30. O catalisador foi separado em um funil de placa porosa, e o restante do material foi lavado com água destilada aquecida a 80 °C em um funil de decantação, utilizando 60 mL a cada lavagem.



Figura 4. Reator Parr

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Obtenção da sílica

A obtenção de sílica foi realizada através do método desenvolvido por Silva *et al.*(2010). No entanto foi observado que o volume de ácido nítrico e sulfúrico utilizados era grande sendo que a metodologia descrita foi utilizada para extração de sílica a partir da cinza de casca de arroz, seguindo o método a proporção de cauxi em relação ao ácido nítrico P.A. é 1:13,5 (m/v) e do material obtido após a primeira etapa de extração em relação a solução piranha (H₂SO₄:H₂O₂ – 2:1 v/v) de 1:4 (m/v). Como uma alternativa de tornar o método mais adequado para obtenção de sílica a partir da esponja de água doce, foram testados novas proporções de ácido nítrico, conforme mostrado na tabela 1. O cauxi foi triturado e mantido em ácido nítrico por pelo menos 12 horas, para a eliminação de matéria orgânica, após a filtração e secagem, foram feitas sucessivas lavagens com água ultra pura, até a obtenção de uma coloração branca, com rendimento de 45 %. O melhor resultado foi utilizando uma quantidade menor de ácido nítrico proporção 1:3 e eliminando o uso de solução piranha no processo.

Tabela 1. Otimização do processo de extração da biossílica

Procedimento	1	2	3
Proporção HNO ₃ (m/v)	1:13,5	1:4,5	1:3
Proporção solução piranha (m/v)	1:4	-	-

4.2. Caracterização do catalisador HPW suportado em biossílica

4.2.1. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (IV-FT)

O ânion de Keggin apresenta bandas características bastante intensas na região entre 600 e 1200 cm⁻¹ no infravermelho (IV-FT), as quais puderam ser observadas até mesmo na amostra com a menor quantidade de HPW (20% em massa). Estas bandas foram associadas á existência de quatro tipos de átomos de oxigênio na estrutura. Para o ácido 12- tungstofosfórico as bandas observadas são: (P-O) em 1080 cm⁻¹; (W=O_B) em 983 cm⁻¹; (W-O_C-W) em 797 cm⁻¹ e (W-O_D-W) em 898 cm⁻¹. Estes resultados mostram que o método usado para preparar esse tipo de catalisador suportado, por impregnação em meio ácido, conserva a estrutura de keggin na superfície da sílica e, á medida que o teor de HPW aumenta, as bandas

características do mesmo modo ficam mais intensas e melhor definidas. Conforme mostrado na figura 5.

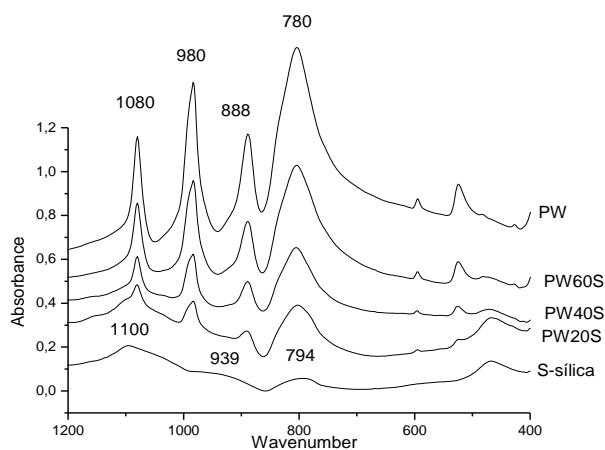


Figura 5. Espectro de IV-FT de HPW, HPW suportado em biossílica (20 a 60 %) e biossílica.

4.2.2. Difractometria de raios-X (DRX)

Na figura 6, são mostrados os difratogramas do HPW suportado com 20, 40 e 60 % em biossílica de esponja de água-doce. Além da biossílica e do HPW puros como referência. A posição e a intensidade dos principais picos que caracteriza a presença do HPW foram observados em $2\theta = 10,0; 25,3$ e $34,6^\circ$ (OLIVEIRA, 2007). O padrão de DRX da biossílica revelou uma sílica amorfa, semelhante ao observado por KUANG (2003). De acordo com o objetivo inicial do estudo, foi possível avaliar se o HPW encontrava-se cristalino ou disperso quando suportado em biossílica, sendo observadas as reflexões em $10,0; 25,4$ e $36,4^\circ$ para a amostra PW20S que confirmaram a forma cristalina do sólido. E à medida que o teor de HPW aumentava, em 40 e 60 %, PW40S e PW60S, respectivamente, as intensidades dos picos característicos de HPW foram ficando mais evidentes.

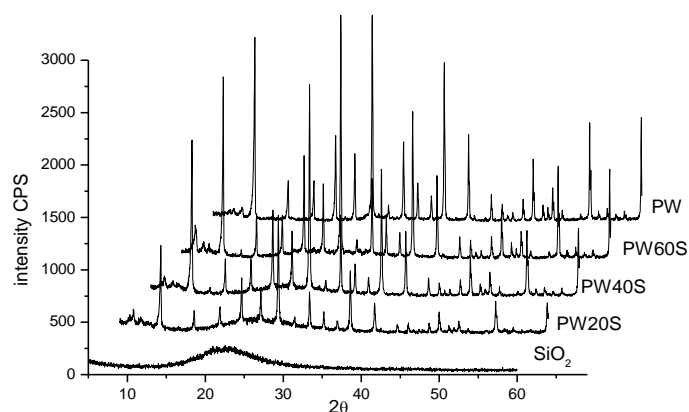


Figura 6. Difratogramas de raios-X do HPW, HPW suportado em biossílica (20 a 60 %) e biossílica.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias do MEV do cauxi, biossílica e dos catalisadores preparados de HPW suportado em sílica variando de 20 a 60 % (m/m) são mostradas na figura 7.

Em (a) é observado apenas o cauxi (matéria- prima para obtenção de biossílica) que mostra uma micrografia muito similar àquela apresentada no trabalho de Volkmer-Ribeiro (2005). Elas se apresentam de forma cilíndrica, tendo uma aparência lisa exceto por algumas rugosidades provenientes do material orgânico presente nas esponjas. Em (b) é mostrada a biossílica, onde as espículas presentes apresentaram-se similares às do cauxi, exceto pela aparência lisa, devido à retirada de material orgânico durante a extração. Em (c) é observado o HPW com alguns aglomerados e rugosidades. Em (d), (e) e (f), foi possível notar que conforme aumenta a porcentagem em massa de HPW em biossílica, foi ocorrendo uma maior deposição de HPW na sílica, sendo que as espículas já não se encontram mais inteiras, devido ao processo de impregnação, diferenciando a biossílica do HPW.

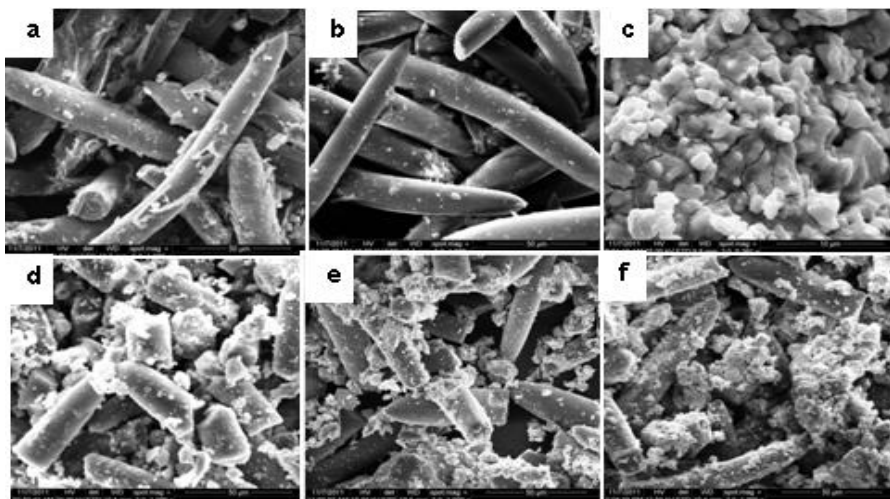


Figura 7. Micrografias do MEV, a) cauxi, b) sílica, c) HPW, d) PWS20S, e) PW40S, f) PW60S.

4.3. Ensaio de esterificação

Os catalisadores preparados foram testados em reação de esterificação do ácido oleico empregando metanol em fase líquida, utilizando a razão ácido oleico/ razão metanol igual a 1:30 (figura 8). A atividade dos catalisadores preparados foi bastante superior ao desempenho da sílica sozinha, apresentando porcentagens de conversão bem semelhantes àquelas obtidas por (CAETANO, 2008). O melhor desempenho foi obtido com o catalisador PW60S, embora os três catalisadores apresentem rendimentos bem semelhantes.

Embora os resultados obtidos sejam bons, a recuperação do catalisador não foi possível. Por isso foi proposto um novo projeto PIBIC 2012/2013, tendo como objetivo o estudo de estabilidade, lixiviação e reciclo do catalisador.

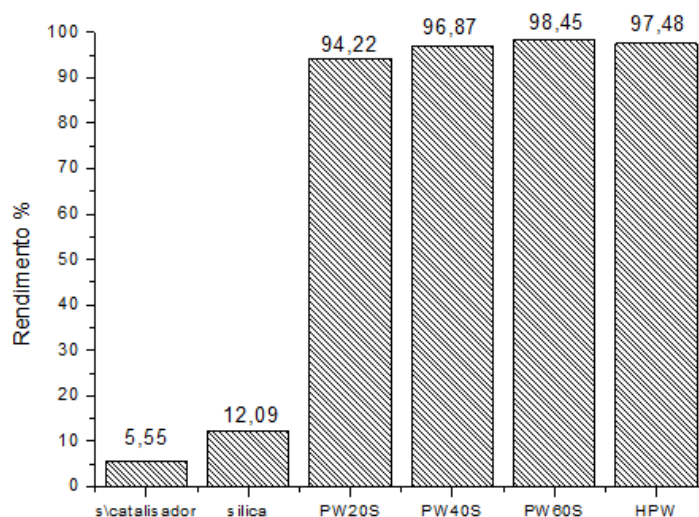


Figura 8. Comparação do rendimento das reações de esterificação sem catalisador, somente com a sílica, com PW20S, PW40S, PW60S e HPW.

5- CONCLUSÃO

A biosílica obtida de esponjas de água-doce apresentou-se como um bom suporte para aumentar a capacidade catalítica do ácido fosfotúngstico (HPW) conforme os resultados de FTIR, pois mantém conservados os ânions de kegglin. Para o DRX o menor teor de HPW 20 % apresenta-se cristalino. Na análise do MEV foi possível observar a deposição do HPW na biosílica. Já para os resultados de esterificação foram alcançados 98,45 % como valor máximo de conversão, demonstrando que o catalisador HPW impregnado na biosílica é promissor para a catálise. Não foi possível reutilizar o catalisador, no entanto um novo projeto será realizado visando um estudo da estabilidade do mesmo.

6- REFERÊNCIAS

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.

CARDOSO, ABINEY LEMOS. *Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Brønsted para a produção de biodiesel*. Viçosa – MG, 2008.

CORDEIRO, C.S.; SILVA, F.R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. *Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)*. *Quim. Nova*, Vol. 34, No.3, 477-486, 2011.

DIAS, A.J.; CALIMAN, E.; DIAS, S.C.L; PAULO, M.; A. THYRSO, C.P. de SOUZA. *Preparation and characterization of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ on sílica gel; a potential catalyst for green chemistry processes*. *Catalysis Today*, v.85, p.39-48, 2003.

DIAS, A.S; PILLINGER, M.;VALENTE, A.A. *Mesoporous silica-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for the liquid phase dehydration of D-xylos*, *Microporous and Mesoporous materials*. 2006.

KUANG, W; RIVES, A.; FOURNIER, M.; HUBAUT, R. *Structure and reactivity of silica-supported 12-tungstophosphoric acid*. *Applied Catalysis*, v. 250, p.221-229, 2003.

LINGAIAH, N. *et al. Efficient solid acid catalysts for esterification of free fatty acids with methanol for the production of biodiesel*. *Catalysis Science & Technology*. 662-668, 2011.

NASCIMENTO, et al. *Conversion of waste produced by the deodorization of palm oil as feedstock for the production of biodiesel using a catalyst prepared from waste material*. *Bioresource Technology*. 2011.

OLIVEIRA, CLAUDINEI FABIANO. *Preparação, caracterização e aplicação de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em zircônia*. Brasília, 2007.

SANTOS, M.B.; BRITO,J. de. *O panorama nacional das reações alquil-sílica em betões*. Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Leiria, Lisboa, 2008.

SCROCCARO, KARINE ISABEL. *Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol*. Curitiba –PR, 2009.

VOLKMER-RIBEIRO, C.; ALMEIDA, F B. Biotupé: Meio Físico, Diversidade Biológica e Sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central. Capítulo 8: As esponjas do lago Tupé. Editora INPA, Manaus, 2005.

VOLKMER-RIBEIRO, C. Esponjas de Água Doce. In: Sociedade Brasileira de Zoologia (Ed.), Manual de Técnicas para a preparação de coleções zoológicas, São Paulo, 3 :6pp. 1985.

7- CRONOGRAMA EXECUTADO

Nº	Descrição	Ago 2011	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2012	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Revisão Bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
2	Extração da sílica das esponjas		X	X	X	X	X						
3	Preparação do catalisador			X	X	X	X						
4	Caracterização dos catalisadores			X	X	X	X						
5	Elaboração do Relatório Parcial					X	X						
6	Testes Catalíticos da reação de esterificação						X	X	X	X	X		
7	Caracterização dos produtos de conversão da esterificação						X	X	X	X	X		
8	Análise dos resultados								X	X	X	X	
9	Elaboração do Relatório Final											X	X

10	Preparação da Apresentação Oral Final para CONIC												X
-----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------