

FELIPE THIAGO CALDEIRA DE SOUZA

SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE TiO_2 e SnO_2 UTILIZANDO BIOPOLÍMERO ORGÂNICO COMO *TEMPLATE* E APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Maceió
2011

FELIPE THIAGO CALDEIRA DE SOUZA

**SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE TiO₂ e SnO₂ UTILIZANDO
BIOPOLÍMERO ORGÂNICO COMO *TEMPLATE* E APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE
ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós – Graduação em Química
e Biotecnologia, da Universidade Federal de
Alagoas para obtenção de Título de Mestre
em Química

Orientador(a): **Prof^a. Dra. Rusiene
Monteiro de Almeida**

Co-Orientador(a): **Prof^a. Dra. Simoni M.
Plentz Meneghetti**

Maceió
2011

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- S729s Souza, Felipe Thiago Caldeira de.
Síntese de catalisadores a base de TiO_2 e SnO_2 utilizando biopolímero orgânico como template e aplicação na reação de esterificação / Felipe Thiago Caldeira de Souza. – 2011.
101 f. : il. tabs., graf.
- Orientadora: Rusiane Monteiro de Almeida.
Co-Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2011.
- Inclui bibliografia.
1. Quitosana. 2. Ácidos graxos. 3. Esterificação. 3. Biodiesel. 4. Catalizador heterogêneo. I. Título.

CDU: 54-44



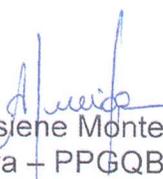
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

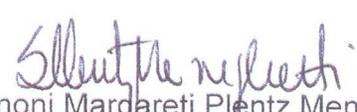


BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax (82) 3214-1384
email: cpgqb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Felipe Thiago Caldeira de Souza**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 13 de janeiro de 2011, às 9h na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

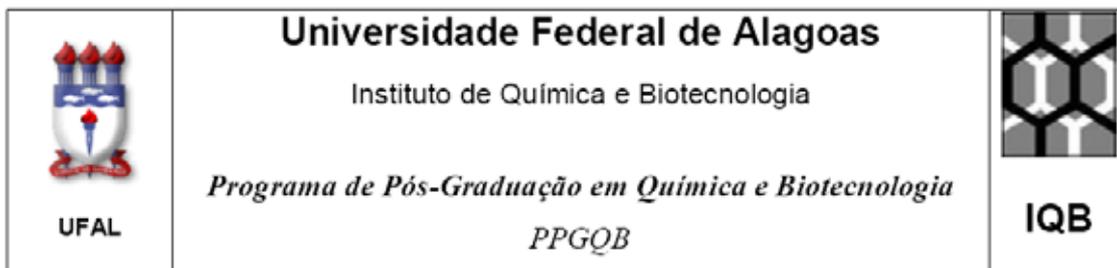
COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª Dr.ª Ruslene Monteiro de Almeida
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL


Prof.ª Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Coorientador – PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Humberto Vieira Fajardo
ICEB-UFOP


Prof. Dr. Antônio Euzebio Goulart Sant'Ana
PPGQB/IQB/UFAL



Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Felipe Thiago Caldeira de Souza intitulada: “**Catalisadores Base de TiO_2 e SnO_2 utilizando o Biopolímero Orgânico como *Template* e Aplicação na Reação de Esterificação**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 13 de Janeiro de 2010 às 9:00 na Sala de Pós-Graduação.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a Dra. Rusiene Monteiro de Almeida
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL

Prof^a Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti
Co-Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL

Prof^o Dr. Antônio Euzébio Goulart Sant’Ana
PPGQB/IQB/UFAL

Prof^o. Dr. Humberto Vieira Fajardo
ICEB/ DEQUI – UFOP/MG

DANIELA,

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado o dom da vida e fé para correr atrás do que quero;

A meu pai e minha mãe, que durante toda minha vida sempre me incentivaram a dar o melhor de mim, a ir atrás de meus sonhos e sempre com carinho me apoiando em minhas decisões e terem me ajudado chegar aonde cheguei;

A professora Rusi pela orientação, disponibilidade, dedicação, confiança e paciência;

A professora Simoni pela oportunidade, confiança e constante incentivo;

Ao professor Mario pela disponibilidade e preocupação pelo andamento dos trabalhos;

Aos professores Humberto e Euzébio por aceitarem participar da comissão julgadora;

Ao Nilson pela amizade adquirida e pelas análises de TPD-NH₃ ;

Aos colegas de laboratório Eid, Luis Carlos, Davi pelas várias reflexões sobre assuntos diversos....

Aos colegas de laboratório Gilvan, Jailma e Yariadner; Sky

A todos do Gcar, que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho.

A Fapeal pelo auxílio financeiro.

A todos o meu obrigado!!!!!!!

RESUMO

Neste trabalho os sistemas catalíticos $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ foram sintetizados pelo método de complexação metal-quitosana, utilizando um novo sistema experimental, seguido da impregnação úmida do molibdênio para aplicação na conversão de ácidos graxos em biodiesel, num processo denominado esterificação. Após a síntese, os mesmos foram caracterizados verificando a estrutura cristalina, presença de fases, área superficial, morfologia e dispersão dos materiais sobre o suporte, através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e Raman, obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , termogravimetria e temperatura programa de dessorção de amônia. Os espectros de infravermelho confirmam a coordenação da quitosana com o titânio e estanho, possivelmente via complexação e revela que a impregnação do molibdênio sobre os suportes foi eficaz. Os óxidos sintetizados apresentaram elevada área superficial e porosidade, apresentando diferentes propriedades texturais em relação aos óxidos comerciais. Porém, após a impregnação do molibdênio ocorreu alterações nas propriedades texturais. As curvas termogravimétricas mostraram que a decomposição da matéria orgânica para os compósitos metal-quitosana antes da calcinação ocorre aproximadamente em 530°C e auxiliaram na determinação da composição de molibdênio presente nos materiais. Através das análises de TPD- NH_3 foi possível observar o aumento na acidez dos óxidos TiO_2 e SnO_2 com a adição do MoO_3 , o que proporcionou atividade catalítica frente as reações de esterificação.

Palavras-chave: Quitosana. Esterificação de ácidos graxos. Catalisadores heterogêneos. Biodiesel

ABSTRACT

In this work systems $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ heterogeneous catalytics were synthesized via metal-metal chitosan complexation technique, using a new experimental system, followed molybdenum oxide anchoring application for the conversion of fatty acids into biodiesel, process called esterification. After the synthesis of these materials, the same will be characterized by checking the crystal structure, the presence of the phases, surface area, morphology and dispersion of the material on the support, through infrared absorption spectroscopy, nitrogen phsorption, thermogravimetric analysis, and Temperature programmed desorption (TPD) of ammonia. The infrared spectra confirm the of chitosan coordination with titanium and tin possibly via complexation and shows that the molybdenum oxide anchoring on supported was effective. The oxides obtained showed high surface area and porosity, with different textural properties compared to commercial oxides. However, after the molybdenum oxide anchoring significant reduction in surface area. The thermogravimetric profile suggests a temperature of 530°C for the total elimination of the organic material for the metal-chitosan composite before calcinations and helped in determining the composition of molybdenum present in the materials. Chemical analysis of TPD- NH_3 was possible to observe the increase in the acidity of the oxides TiO_2 and SnO_2 with the addition of MoO_3 , which provided catalytic activity toward the esterification reactions

Keywords: Chitosan. Esterification fatty acid. Heterogeneous catalysts. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cadeia produtiva do Biodiesel	26
Figura 2: Transesterificação de triglicerídeos para Obtenção de Biodiesel	27
Figura 3: Mecanismo de Transesterificação com Catálise Básica de Óleos Vegetais	29
Figura 4: Mecanismo de Transesterificação com Catálise Ácida de Óleos Vegetais	30
Figura 5: Reação de Craqueamento de Triglicerídeos	31
Figura 6: Algumas reações que ocorrem durante o processo de Craqueamento	32
Figura 7: Reação de Esterificação	32
Figura 8: Mecanismo da Reação de Esterificação de Ácidos Graxos Catalisadas por Ácidos de Brøsted	33
Figura 9: Mecanismo proposto para esterificação de ácidos graxos catalisada por óxidos metálicos ácidos de Lewis	34
Figura 10: Desacetilação da Quitina	38
Figura 11: Sequência de uma reação catalítica	41
Figura 12: Representação esquemática do α -MoO ₃ ortorrômbica e β -MoO ₃ monoclínica	46
Figura 13: Possível estrutura do catalisador MoO ₃ /SnO ₂	48
Figura 14: Esquema da dissociação de água adsorvida da superfície do TiO ₂	48
Figura 15: Desidratação dos grupos OH entre as moléculas de molibdênio e titânio	49
Figura 16: Estrutura do TiO ₂ -MoO ₃ no plano (110) e (001) e estrutura de coordenação da forma rutilo e anatase respectivamente	50
Figura 17: Tipos de isotermas de adsorção	59
Figura 18: Tipos de histerese	61
Figura 19: Curva típica para o TG	65
Figura 20: Curva típica para o DTA	66

Figura 21: Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes)	69
Figura 22. Síntese dos catalisadores	75
Figura 23. Reator de inox	78
Figura 24. Esquema da reação de esterificação	78
Figura 25. Espectro de infravermelho da quitosana pura	82
Figura 26. Espectros de infravermelho da quitosana pura e dos compósitos Sn-quitosana e Ti-quitosana antes da etapa de calcinação	83
Figura 27. Espectros de infravermelho das amostras SnO ₂ -MoO ₃ , SnO ₂ , MoO ₃ na faixa de 650 – 1200 cm ⁻¹	85
Figura 28. Espectros de infravermelho das amostras TiO ₂ -MoO ₃ , TiO ₂ , MoO ₃ na faixa de 650 – 1200 cm ⁻¹	86
Figura 29. Espalhamento Raman para o óxido de molibdênio	87
Figura 30. Espalhamento Raman do óxido de titânio comercial e sintetizado	87
Figura 31. Espalhamento Raman do óxido de estanho comercial e sintetizado	88
Figura 32. Espalhamento Raman do MoO ₃ , TiO ₂ e o catalisador MoO ₃ /TiO ₂	89
Figura 33. Espalhamento Raman do MoO ₃ e o catalisador MoO ₃ /SnO ₂	90
Figura 34. Curvas termogravimétricas TGA/DTA do compósito TiO ₂ -quitosana	91
Figura 35. Curvas termogravimétricas TGA/DTA do compósito SnO ₂ -quitosana	92
Figura 36. Curvas termogravimétricas TGA/DTA do catalisador MoO ₃ /TiO ₂	93

Figura 37. Curvas termogravimétricas TGA/DTA do catalisador MoO ₃ /SnO ₂	93
Figura 38. Isotermas de adsorção e dessorção para as amostra de Titânio	95
Figura 39. Isotermas de adsorção e dessorção para as amostra de estanho	96
Figura 40. Distribuição do volume de poros das amostras de titânio	97
Figura 41. Distribuição de poros das amostras de estanho	97
Figura 42. Perfis da curva de TPD-NH ₃ para o material TiO ₂ e do catalisador MoO ₃ /TiO ₂	99
Figura 43. Perfis da curva de TPD-NH ₃ para o material SnO ₂ e do catalisador MoO ₃ /SnO ₂	99
Figura 44. Rendimentos em ésteres metílicos para os óxidos de titânio e estanho	100
Figura 45. Rendimentos em ésteres metílicos para os catalisadores a 140°C em diferentes tempos reacionais	102
Figura 46. Rendimentos em ésteres metílicos para os catalisadores a 160°C em diferentes tempos reacionais	103
Figura 47. Rendimento para diferentes temperaturas em 2 horas de reação	104
Figura 48. Saponificação do óleo de soja	111
Figura 49. Sabão obtido da saponificação do óleo de soja	111
Figura 50. Processo de separação do ácido graxo e água. T = 80°C	112
Figura 51. Ácido graxo (a); água (b)	112
Figura 52. Eliminação do HCl	112
Figura 53. Ácido graxo + Éter etílico 1:1 (a); Sulfato de Magnésio (b)	113
Figura 54. Ácido graxo + carvão ativado	113
Figura 55. Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com o auxílio de um funil sinterizado	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Benefícios do Biodiesel	24
Tabela 2: Porcentagem de Ácidos Graxos Presente no Óleo de Soja	36
Tabela 3: Classificação da porosidade	64
Tabela 4: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza	73
Tabela 5: Quantificação das etapas de perda de massa associadas à decomposição dos compósitos metal-quitosana e catalisadores	94
Tabela 6: Propriedades físicas dos catalisadores	98
Tabela 7: Conversão de ácidos graxos em diferentes temperaturas	101
Tabela 8: Conversão de ácidos graxos em diferentes tempos reacionais a 140°C	101
Tabela 9: Conversão de ácidos graxos em diferentes tempos reacionais a 160°C	102

LISTA DE ABREVIÇÕES

Å - angströms

ANP – Agência nacional de petróleo

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET – Brunauer, Emmett, Teller

BJH – Barrett, Joyner, Halenda

BDDT - Brunauer, Deming, Deming e Teller

BF₃ – trifluoreto de boro

BTXs – Benzeno, tolueno e xileno

DFT – teoria de densidade funcional

DTA – Análise térmica diferencial

FAMES – Ésteres metílicos de ácidos graxos

GD – grau de desacetilação

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

IDH – Índice de desenvolvimento humano

H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅ – Ácido – ácido tugstênio-fosfórico

H₂SO₄ – ácido sulfúrico

HF – ácido fluorídrico

HCl – ácido clorídrico

H₃PO₄ – ácido fosfórico

HPAs – heteropoliácidos

H₀ – constante de Hammett e Dyrup

HY - zeólita

HZSM - zeólita

KOH – hidróxido de potássio

MoO₃ /TiO₂ – óxido de molibdênio suportado em óxido de titânio

MoO₃ /SnO₂ – óxido de molibdênio suportado em óxido de estanho

MgO – óxido de magnésio

MoO₄²⁻ - molibdato

mV – milivolts

NO – Óxido nítrico

NBB – National Biodiesel Board

NH_3 – amônia

N_2 – nitrogênio

NH_2 – grupamento amino

OH – grupo hidroxila

PIB – Produto Interno Bruto

pH – potencial hidrogeniônico

PNPB – Programa nacional de produção e uso do biodiesel

R-NH_3^+ - íon amônio

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{La}^{3+}$ - Óxido de Zircônio sulfatado suportado em lantânio

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Dicloro estanho diidratado

SbF_5 – pentafluoreto de antimônio

$\text{SnO}_2(\text{s})$ – Óxido de estanho sintetizado

$\text{SnO}_2(\text{c})$ – Óxido de estanho comercial

TPD – temperatura programada de dessorção

$\text{TiO}_2(\text{s})$ – Óxido de Titânio sintetizado

$\text{TiO}_2(\text{c})$ – Óxido de titânio comercial

TG – termogravimetria

UV – ultravioleta

XRD – difração de raios-X

α – alfa

β – beta

RMN – ressonância magnética nuclear

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	18
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Justificativa	19
1.2 Objetivo	20
1.2.1 Objetivos Gerais	20
1.2.2 Objetivos Específicos	20
REFERÊNCIAS	21
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Biocombustíveis: Uma Busca por Novas Fontes	24
2.2 Biodiesel	24
2.3 Processos de Obtenção de Biodiesel	26
2.3.1 Transesterificação	27
2.3.2 Craqueamento	31
2.3.3 Esterificação	32
2.4 Ácidos Graxos	36
2.5 Biopolímero Orgânico Quitosana	37
2.5.1 Estrutura e Propriedades da Quitosana	38
2.5.2 Aplicação da Quitosana	39
2.6 Catálise	41
2.6.1 Catalisadores	41
2.6.2 Características dos Catalisadores	42
2.6.3 Métodos de Preparação de Catalisadores	42
2.6.4 Método de Precipitação	43
2.6.5 Método Sol-Gel	43
2.6.6 Método de Impregnação	44
2.6.7 Método de Co-Precipitação	44
2.6.8 Catalisadores Superácidos	45
2.7 Estruturas e Propriedades do Óxido de Molibdênio(MoO₃)	45
2.7.1 Estruturas e Propriedades do MoO ₃ -SnO ₂	47
2.7.2 Estruturas e Propriedades do MoO ₃ -TiO ₂	48
REFERÊNCIAS	51

CAPÍTULO 3 TÉCNICAS E FUNDAMENTOS	57
3.1 Técnicas e Fundamentos	58
3.2 Método Adsorção de Nitrogênio a 77K	58
3.2.1 Isotermas de Adsorção	58
3.2.2 Área Superficial BET	62
3.2.3 Distribuição do Tamanho de Poros	63
3.3 Análise Térmica	64
3.3.1 Termogravimetria (TG)/ Análise Térmica Diferencial (DTA)	64
3.3.2 Temperatura Programada de Dessorção de NH ₃	66
3.4 Espectroscopia Vibracional	67
3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho	67
3.4.3 Espectroscopia Raman	68
REFERÊNCIAS	70
CAPÍTULO 4 MATERIAIS E MÉTODOS	72
4.1 Materiais e Métodos	73
4.2 Reagentes	73
4.3 Síntese dos Catalisadores	74
4.3.1 Complexação metal-quitosana	74
4.3.2 Impregnação do Molibdênio	74
4.4 Caracterização do Catalisador	76
4.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho	76
4.4.2 Espectroscopia Raman	76
4.4.3 Isoterma de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	76
4.4.4 Análises Termogravimétricas	77
4.4.5 Temperatura Programada de Dessorção de NH ₃	77
4.5 Teste Catalíticos	77
4.6 Conversão dos Ácidos Graxos em Ésteres Metílicos	79
REFERÊNCIAS	80
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
5.1 Espectroscopia da Região do Infravermelho	82
5.2 Espectroscopia Raman	86
5.2 Análises Termogravimétricas	90
5.3 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	94

5.4 Temperatura Programada de Dessorção de Amônia	98
5.5 Estudo da Atividade Catalítica em Reações de Esterificação	100
5.5.1 Testes Catalíticos para as Amostras TiO ₂ e SnO ₂	100
5.5.2 Testes Catalíticos para os Catalisadores MoO ₃ /TiO ₂ e MoO ₃ /SnO ₂	101
5.5.2.1 Influência do Tempo Reacional na Atividade Catalítica	101
5.5.2.2 Influência da Temperatura na Atividade Catalítica	103
6 CONCLUSÃO	105
7 PERSPECTIVAS	106
REFERÊNCIAS	107
ANEXO	111

Capítulo 1
Introdução, Justificativa e Objetivos

1 INTRODUÇÃO

Suprir a demanda energética mundial tem sido um grande desafio para nossa sociedade.^{1,2} A maior parte de toda energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e gás natural. As evidências de que o uso de combustíveis fósseis tem causado danos ambientais devido ao aquecimento global são irrefutáveis. A finitude dos recursos fósseis, aliada a estes danos ambientais, tem levado a humanidade a uma busca cada vez mais intensa por fontes de energia limpas e renováveis.³

Muitos estudos têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo. Assim, um combustível que apresenta um grande potencial é o biodiesel.^{4,5}

A necessidade de aprimorar os processos industriais, de racionalizar as formas de utilização de energia e desenvolver métodos de obtenção de produtos com impactos menos agressivos ao meio ambiente, tem levado a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de novos catalisadores.

O uso de catalisador ácido homogêneo na esterificação de ácidos graxos apresenta alguns pontos fracos como: dificuldades na recuperação dos catalisadores após a reação e produção de águas residuais tóxicas. Desta forma, catalisadores ácidos sólidos têm sido estudados como substituintes do ácido sulfúrico possibilitando a fácil recuperação e reutilização destes, e compatíveis com o ambiente.⁶

A catálise heterogênea, mais especificamente, o desenvolvimento de catalisadores que apresentam acidez semelhante ao ácido sulfúrico, têm se mostrado uma ferramenta promissora em reações de esterificação de ácidos graxos. Nesse contexto pode-se citar, os óxidos de zircônio, estanho e titânio sulfatados, que demonstraram boa atividade catalítica em reações de esterificação.⁷

Como há uma relativa escassez de trabalhos, que reportam a utilização de sistemas heterogêneos com elevada acidez nas reações de esterificação para produção de Biodiesel, neste trabalho resolveu-se investigar o sistema $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$, fornecendo informações a respeito de suas propriedades e possível aplicação na reação de esterificação de ácidos graxos.

1.1 Justificativa

O aumento da dependência energética mundial gera necessidades de desenvolvimento de novas tecnologias, a fim de se produzir novos materiais. Os materiais catalíticos podem ser usados em várias aplicações em especial na obtenção de energias limpas. Como consequência, há uma necessidade fundamental para se desenvolver pesquisas inovadoras aplicadas a materiais catalíticos. A atividade catalítica, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica, são as principais propriedades destes materiais e estão estritamente ligadas a metodologia de preparo.⁸ Várias técnicas são utilizadas na preparação destes materiais: o método de obtenção utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Valentini, *et al.*⁹. Tal método consiste na obtenção de material híbrido composto do óxido do metal desejado, SnO₂ e TiO₂, e o biopolímero orgânico quitosana. A quitosana possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição (devido à presença de grupos amino da unidade 2-amino-2-desoxi-D-glicose)¹⁰, o que proporciona boa dispersão deste óxido minimizando efeitos de aglomeração, característica indesejável para o material catalítico. Após a obtenção do híbrido, elimina-se o material orgânico, pelo tratamento térmico, produzindo materiais porosos e com elevados valores de área superficial. Através da degradação do polímero no interior do sólido ocorre a abertura de poros ou canais, através dos quais os produtos da decomposição térmica são liberados. Posteriormente, estes mesmos poros podem atuar como fatores determinantes na atividade catalítica da amostra.¹¹ Apesar das diversas técnicas de síntese de materiais catalíticos encontradas na literatura conduzirem à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades catalíticas, alguns parâmetros importantes devem ser observados na escolha do método de síntese, os quais direcionam para um melhor controle de área superficial e tamanho de partículas com baixo grau de aglomeração. Recentemente, alguns Trabalhos têm sido publicados utilizando a esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel, utilizando diferentes catalisadores inorgânicos heterogêneos. Entretanto, existem poucos trabalhos na literatura que reportam a utilização de óxidos metálicos de transição.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos gerais

Este projeto tem como proposta sintetizar catalisadores heterogêneos a base de óxido de titânio e óxido de estanho utilizando o biopolímero orgânico quitosana como *template*, e impregnados com molibdênio, visando à utilização destes em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.

1.2.1 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar catalisadores a base de óxido de titânio e óxido de estanho combinados utilizando o método de complexação metal-quitosana e posteriormente a impregnação úmida do molibdênio;
- ❖ Caracterizar os catalisadores através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia Raman, termogravimetria, isotermas de adsorção (fisissorção) e temperatura programada de dessorção (quimissorção);
- ❖ Investigar a atividade catalítica frente à reação de esterificação e caracterizar o produto obtido.

Referências

- [1] Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C Cruz, R. S.; **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, 32, p. 1596 – 1608, 2009.
- [2] www.mme.gov.br, acessada em Dezembro 2006.
- [3] Vichi, F.M.; Mansor, M.T.C.; **Energia, meio ambiente e economia: O Brasil no contexto mundial**. Química Nova, 32, p.757 -767, 2009.
- [4] Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L.F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los**. Química Nova, 32, p. 768 – 775, 2009.
- [5] Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica** Química Nova, 30, p.667-676, 2007.
- [6] Park, J. .; Kim, D. K.; Lee J. S. **Esterification of Free Fatty Acids Using Water-Tolerable Amberlyst as a Heterogeneous Catalyst**. Bioresource Technology, 101, p.62 – 65, 2010.
- [7] Yan, L.; Zhang, X. D.; Li S.; Zhang, J., Xu, H. P.; **Fatty Acid Methyl Ester Synthesis Catalyzed by Solid Superacid Catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$** . Applied Energy, 87, p.156 – 159, 2010.
- [8] Figueiredo, J.L. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, p.47, 1989.
- [9] Almeida, R.M.; Fajardo, H.V.; Martins, A.O.; Noda, L.K.; Probst, L.F.D.; Carreño, N.L.V.; Valentini, A. **Synthesis of mesoporous Al_2O_3 microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO_2 reforming of methane** .Materials Letters, 59, p.3963-3967, 2005.

[10] Valentini, A.; Laranjeira, M.C.M.; Fiori S.; Fávere, V.T.; **Processo alternativo para Remoção de Cobre (II) e Níquel (II) de soluções Aquosas Utilizando Cápsulas de Quitosana**. Química Nova, 23, p.12-15, 2000.

[11] Ciola, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo. Editora Moderna 1°. Edição, p.15, 1981.

Capítulo 2
Revisão Bibliográfica

2.1 Biocombustíveis: Uma busca por novas fontes

O aumento da demanda mundial por combustíveis líquidos, aquecimento global, segurança energética, interesse político por desenvolvimento nos campos agrícola, social e também energético são pontos que abrem novas áreas de interesse e oportunidades para pesquisas e desenvolvimento na Academia e na Indústria.¹

Em virtude do crescimento da demanda de energia e as restrições de recursos energéticos não renováveis, vários grupos de pesquisa estão envolvidos no desenvolvimento de tecnologias que permitem o uso de fontes de energia sustentáveis. Nesse contexto, o biodiesel surge como uma importante alternativa de combustíveis para motores.²

2.2 Biodiesel

A busca pela inserção do biodiesel na matriz energética tem sido um dos focos de vários países e blocos comerciais. Para que a cadeia do biodiesel gere produto interno bruto (PIB) e melhore o índice de desenvolvimento humano (IDH), é necessário que esteja alicerçada numa política de Estado envolvendo aspectos econômico-financeiros, incentivos fiscais e vantagens econômicas, além de aspectos legais como normas e especificações, obrigatoriedade de inserção na matriz energética e apropriação do conhecimento através de propriedade industrial por patentes.³

A Tabela 1 expõem os impactos econômicos, ambientais e energéticos provocados pelo uso de biodiesel.⁴

Tabela 1: Benefícios do biodiesel.

Impactos Econômicos	Impactos Ambientais	Segurança Energética
Sustentabilidade	Redução do Efeito Estufa	Fiabilidade dos Investimentos
Diversidade de combustíveis	Biodegradabilidade	Ponto Mais Alto de Flash
Redução da Dependência do Petróleo	Maior Eficiência de Combustão	Renovabilidade
Impactos Econômicos	Impactos Ambientais	Segurança Energética

Aumento dos Investimentos em Instalações e Equipamentos	Menor Teor de Enxofre	Disponibilidade Imediata
Lubricidade Inerente	Menor Teor de Aromáticos	Metas Domésticas
Competitividade Internacional	Menor Toxicidade	Distribuição Doméstica

Fonte: Demirbas⁴, 2009

No Brasil, segundo a Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.⁵

O biodiesel é definido como um mono-álquil éster de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil, que podem ser utilizadas, tais como, mamona, palma, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, dentre outras, que podem ser obtidos por diferentes tipos de processos, tais como craqueamento, transesterificação e esterificação.⁶

A cadeia produtiva do biodiesel pode ser vista de modo integrado (Figura 1) compreendendo matérias-primas e insumos, reação (transformação), processo de produção e purificação, controle de qualidade, transporte, armazenamento e estocagem, co-produtos (efluentes e subprodutos), uso e emissões. A Química permeia toda a cadeia do biodiesel, sendo indispensável para sua viabilização econômica, ambiental e tecnológica, tanto nas áreas rurais como industriais.³

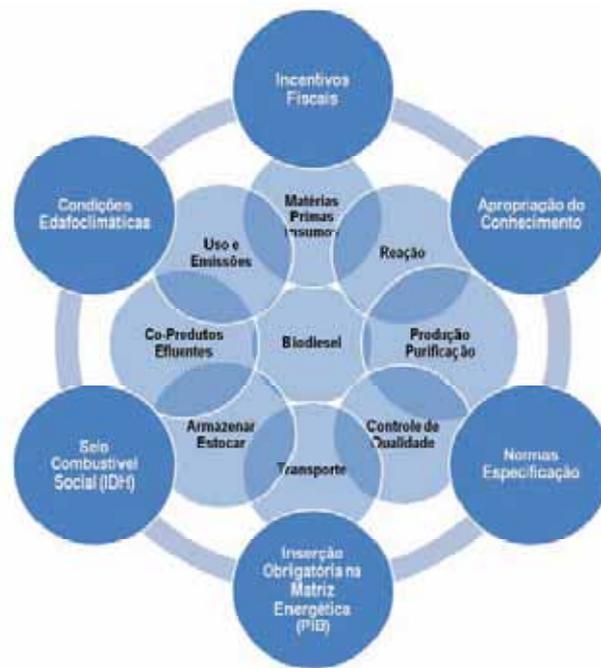


Figura 1: Cadeia produtiva do Biodiesel. Fonte: Quintela³, 2009.

A disponibilidade de biomassa e as perspectivas para a produção de biodiesel, somadas às vantagens ambientais, econômicas e energéticas já mencionadas em tópicos anteriores, sugerem que o uso de biodiesel oferece muitos benefícios ao Brasil. Desta forma, os biocombustíveis tornam-se essenciais para o desenvolvimento sustentável mundial.

2.3 Processos para Obtenção de Biodiesel

Em suma, o processo para produção de biodiesel consiste na seleção do método adequado, que varia de acordo com a matéria-prima selecionada: transesterificação e craqueamento para os triglicerídeos, e esterificação para os ácidos graxos.

2.3.1 Transesterificação

A principal tecnologia para obtenção de biodiesel no Brasil e no mundo é a transesterificação (ou alcoólise) alcalina homogênea de óleos e gorduras. Nessa reação, o óleo ou gordura, que são compostos basicamente de tri-ésteres da glicerina com ácidos graxos, é misturado a metanol ou etanol e, na presença de um catalisador, dá origem a uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerina, conforme ilustrado na Figura 2.⁷

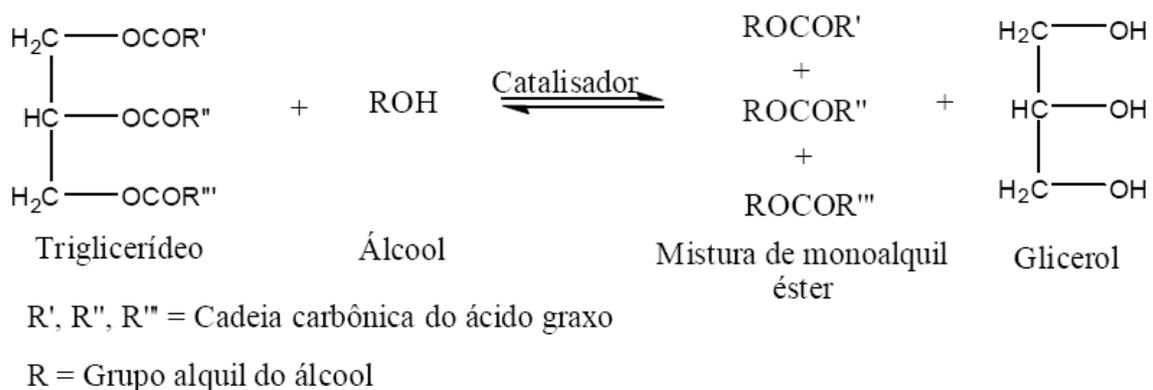


Figura 2: Transesterificação de triglicerídeos para Obtenção de Biodiesel. Fonte: Suarez¹³, 2009.

A reação de transesterificação é bem estudada e estabelecida principalmente utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos de Brønsted.

Porém, o processo de transesterificação alcalina homogênea requer matérias-primas de alta pureza, praticamente isentas de ácidos graxos livres, fosfatídeos e água, o que significa uma limitação e pode comprometer o futuro da hegemonia dessa tecnologia.⁷

Nesse contexto, catalisadores heterogêneos demonstram resultados promissores, podendo substituir catalisadores homogêneos, pois são menos corrosivos, mais fáceis de manusear e distintos, reutilizáveis e geram menor quantidade de resíduos tóxicos. A utilização de catalisadores heterogêneos nas reações de transesterificação impede a saponificação indesejável, permitindo a

simplificação do processo, oferecendo redução nos custos de tratamento eliminando etapas adicionadas exigidas na catálise homogênea.⁸

Entre os catalisadores heterogêneos, utilizados na transesterificação, podemos citar complexos metálicos, hidróxidos, carbonatos, óxidos, metóxidos, imobilizados ou não em suportes inorgânicos como zeólitas, argilas, sílica e alumina.⁹

Além dos catalisadores mencionados anteriormente, a conversão enzimática de óleos vegetais em biodiesel oferece uma opção ambientalmente atrativa frente aos processos convencionais, oferecendo vantagens como menor sensibilidade à presença de água, recuperação do catalisador, separação do produto mais simples, recuperação do glicerol, ausência de reações colaterais, entretanto apresenta altos custos.¹⁰

O mecanismo de transesterificação dos óleos vegetais, na presença de bases de Brønsted é mostrado na Figura 3. A primeira etapa (Equação 1) é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e protonando o catalisador. O ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonil do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (Equação 2), cujo rearranjo gera um éster alquílico e o ânion correspondente do diglicerídeo é formado (Equação 3).

Por último há a desprotonação do catalisador, assim regenerando a espécie ativa (Equação 4), que pode agora reagir com uma segunda molécula do álcool, começando um outro ciclo catalítico. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol.¹¹

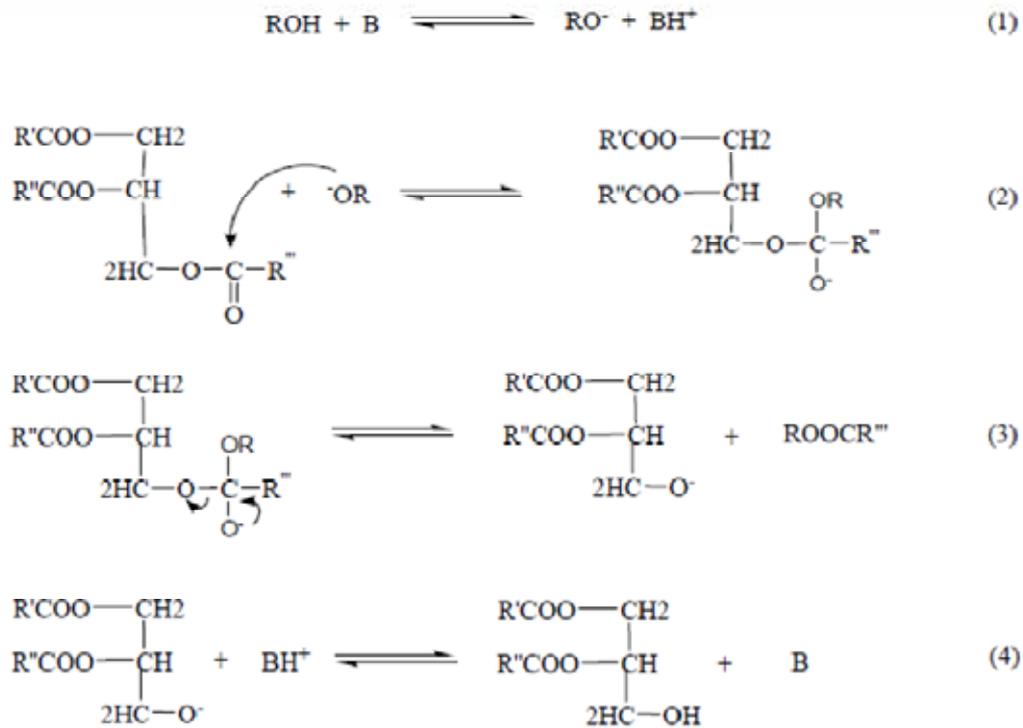


Figura 3: Mecanismo de Transesterificação com Catálise Básica de Óleos Vegetais. Fonte: Schuchardt¹¹, 1998

O mecanismo de transesterificação por catálise ácida (ácidos de Brønsted) para um monoglicerídeo é mostrado na figura 4. Entretanto, pode ser estendido a di- e a triglicerídeo. A protonação da carbonila do éster conduz ao carbocátion (II) que, após um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico (III), que elimina o glicerol para formar um novo éster (IV), e para regenerar o catalisador H^+ .¹¹

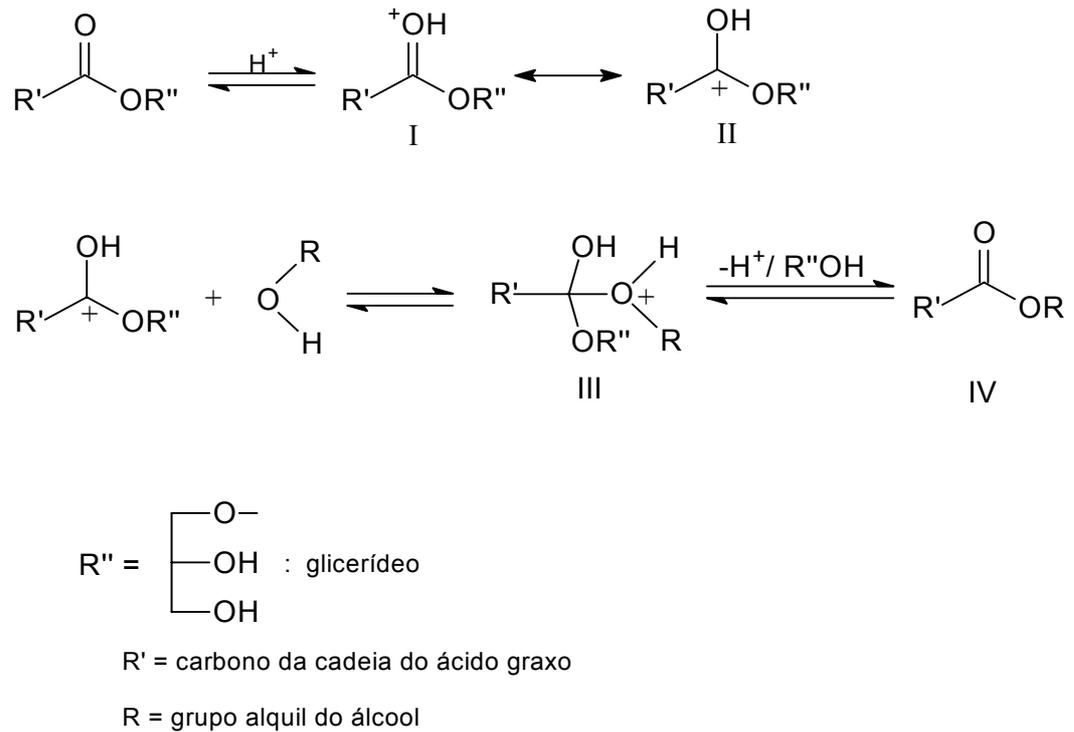


Figura 4: Mecanismo de Transesterificação com Catálise Ácida de Óleos Vegetais. Fonte: Schuchardt¹¹, 1998

De acordo com este mecanismo, os ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion (II) com água presente na mistura da reação. Isto sugere que uma transesterificação por catálise ácida deve ser realizada na ausência da água, a fim evitar a formação de ácidos carboxílicos reduzindo os rendimentos de ésteres alquílicos.¹¹

Quanto aos alcoóis utilizados na transesterificação, os que podem ser empregados são os de cadeia curta como metanol, etanol, propanol e butanol.¹²

O metanol e etanol são usados com mais frequência, destacando-se o metanol devido às facilidades cinéticas que este proporciona á reação por suas propriedades físicas e químicas como maior polaridade e cadeia carbônica menor. Outra vantagem do uso do metanol em relação aos demais alcoóis é que este gera características mais voláteis aos ésteres formados.⁹

2.3.2 Craqueamento

A reação de craqueamento de triacilglicerídeos consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos oxigenados.¹³ A Figura 5 mostra a reação de craqueamento de óleos e gorduras.

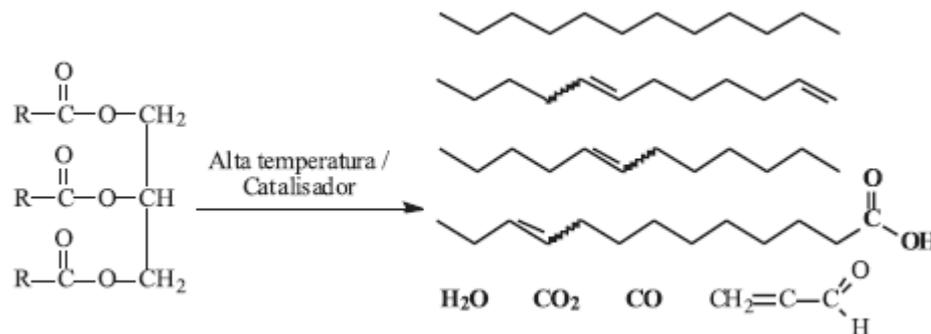


Figura 5: Reação de Craqueamento de Triglicerídeos.

Fonte: Suarez¹³, 2009.

A reação de craqueamento ocorre a temperaturas superiores a 350 °C, na presença ou ausência de catalisadores, em diversas etapas distintas e consecutivas.⁹ Na primeira etapa, mostrada na reação 1 da Figura 6, que é chamada craqueamento primário, são formadas duas moléculas de ácidos carboxílicos, uma molécula de ceteno e acroleína. A mistura formada é extremamente instável nas condições reacionais e reage rapidamente, conforme mostrado na reação 2 da Figura 6, formando novos ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas. Numa segunda etapa de craqueamento, chamada de craqueamento secundário, verifica-se a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário, principalmente os ácidos carboxílicos. De fato, os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário e reações de rearranjo são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação, conforme mostrado nas reações 3 e 4 da Figura 6. Posteriormente, podem ocorrer inúmeras reações consecutivas, tais como rearranjos, craqueamento das cadeias carbonílicas, acoplamentos radiculares, entre outras. Existem trabalhos na literatura que demonstram que os produtos finais do craqueamento dependem de diversos fatores, tais como a composição química da

matéria-prima utilizada, temperatura do processo, tempo de residência e presença de catalisadores.¹³

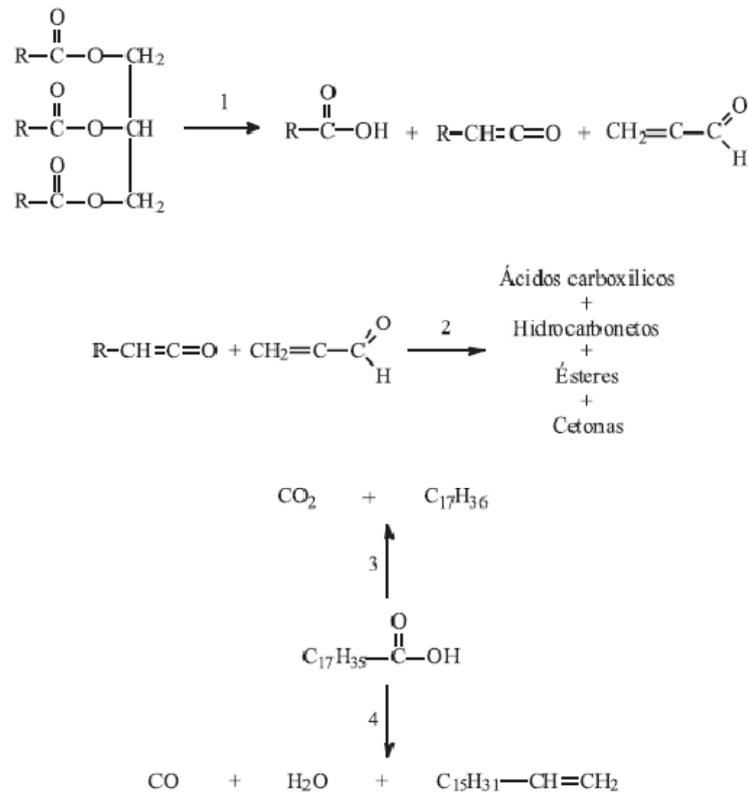


Figura 6: Algumas reações que ocorrem durante o processo de craqueamento.

Fonte: Suarez¹³, 2009

2.3.3 Esterificação

A reação de formação de ésteres através de ácidos graxos é denominada esterificação, que consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto conforme a Figura 7. A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas.¹⁵

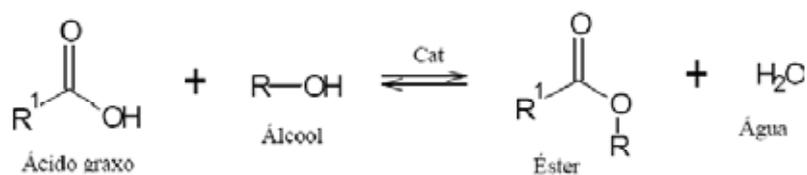


Figura 7: Reação de Esterificação. Fonte: Cardoso¹⁴, 2009.

A reação de esterificação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool.¹⁵

Nesta reação, no procedimento mais comum, o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster, como demonstrado na Figura 8.¹⁵

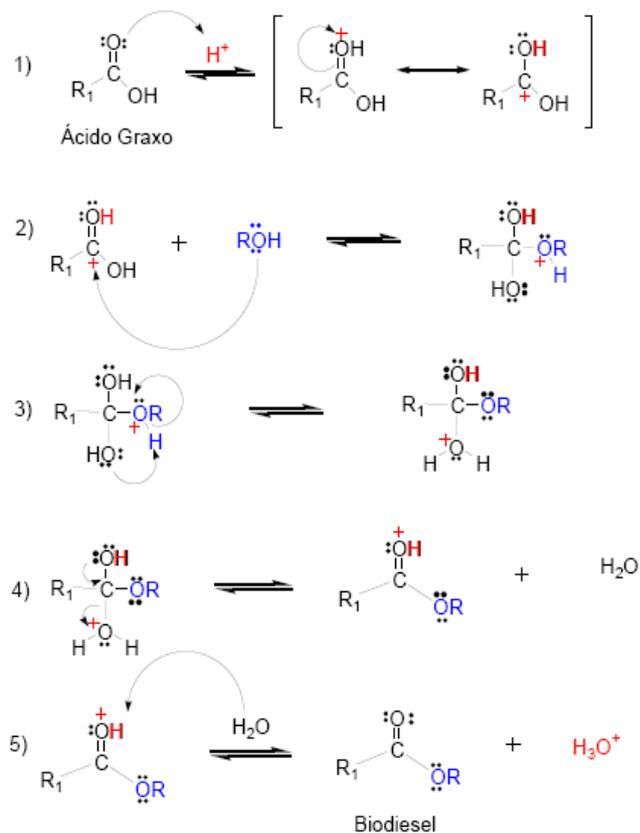


Figura 8: Mecanismo da Reação de Esterificação de Ácidos Graxos Catalisadas por Ácidos de Brønsted. Fonte: Cardoso¹⁴, 2009.

Segundo Suarez¹⁶ et. al., o mecanismo catalítico para sistemas heterogêneos baseados em óxidos metálicos de Lewis são semelhantes aos publicados para Sn (II) e aceitos para Sn (IV), proposto na Figura 9. Inicialmente o óxido metálico reage com o álcool, gerando grupamentos metóxido e hidroxila (intermediário 2). Assim, o ácido graxo reage com o grupo hidroxila formando água, que abandona o centro metálico, formando o intermediário 3. Um ataque intramolecular no grupo carbonila

pelo ligante metóxido resulta na formação do éster desejado e por fim a regeneração do óxido metálico (intermediário 1).

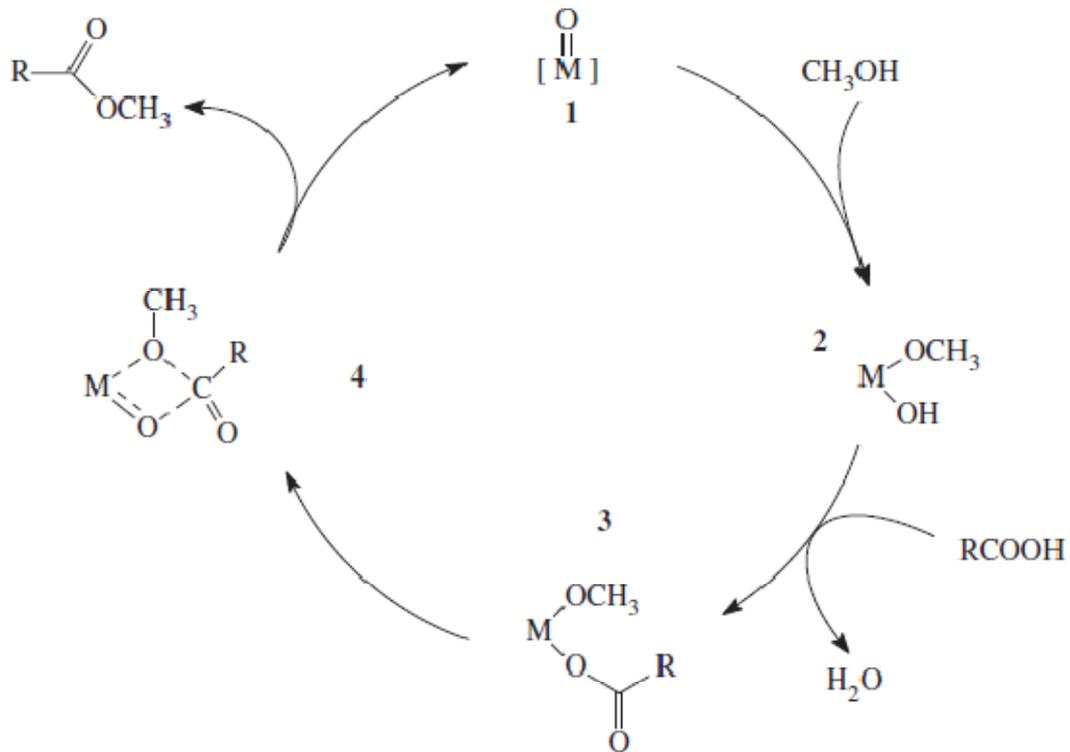


Figura 9. Mecanismo proposto para esterificação de ácidos graxos catalisada por óxidos metálicos ácidos de Lewis. Fonte: Suarez¹⁶, 2010.

Estudos mostram que a conversão de ácido graxos na reação de esterificação é influenciada pela quantidade de álcool, quantidade e tipo de catalisador, pelo aumento de temperatura e pelo tempo de reação.¹⁵

Yan Li, *et al.*, relata que a quantidade de metanol é um dos fatores mais importantes que afetam a eficiência de conversão. Neste estudo foi utilizando 5% em peso de $SO_4^{2-}/ZrO_2/La^{3+}$ como catalisador a uma temperatura de 80°C durante 5 horas, onde observa-se uma conversão máxima de aproximadamente 93% quando a quantidade de metanol é igual 1mL/g de ácido graxo.¹⁷

Cardoso *et al.*, observou a drástica redução na taxa de conversão do ácido oléico em um respectivo éster com o aumento da cadeia carbônica do álcool,

catalisada por $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dependendo do tipo álcool no meio reacional, ocorre uma queda aproximada de 60% em comparação ao álcool metílico.¹⁵

O efeito da concentração do catalisador de tungstênio suportado em nióbio $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na reação de esterificação, foi estudado por Srilatha, *et al.*, variando a quantidade de 5 a 30% em peso. Os resultados mostram que à medida que aumentam-se a concentração de catalisador, ocorre um aumento na taxa de conversão de ácidos graxos em biodiesel, estando relacionado com o aumento de sítios ativos disponíveis.¹⁸

Meneghetti, *et al.*, mostraram a influência da temperatura na conversão de ácidos graxos em biodiesel. Os resultados mostram que os rendimentos da reação, utilizando complexos de titânio e zircônio, aumentam significativamente a partir do aumento da temperatura.¹⁹

Usualmente, a esterificação é realizada utilizando vários minerais convencionais ácidos como H_2SO_4 , HF, HCl e H_3PO_4 . A substituição desses líquidos ácidos, corrosivos, perigosos e poluentes por catalisadores sólidos ácidos é uma das principais exigências da sociedade científica.¹⁸

Assim, o desenvolvimento de catalisadores alternativos para esterificação de ácidos graxos baseado em ácido de Lewis ou de Brønsted, que operam em condições brandas de reação, é um dos principais desafios a serem superados. Além disso, esta tecnologia poderia, assim, permitir a produção de biodiesel com custos competitivos, em processos de menor impacto ambiental.¹⁴

Meneghetti, *et al.*, sintetizaram catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis baseados em complexos de titânio e zircônio, contendo ligantes maltolate e butóxido. Esses complexos mostraram-se eficientes para reação de esterificação obtendo rendimentos de 70 a 90% dependendo do centro metálico.¹⁹

Yan li, *et al.*, obtiveram catalisadores superácidos sólidos de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{La}^{3+}$ com eficiência de conversão acima de 90%, podendo ser reutilizado por cinco vezes permanecendo ainda com alta conversão.¹⁷

Srilatha, *et al.*, estudaram a aplicação de catalisadores do tipo HPAs (heteropoliácidos), que são tipicamente ácidos fortes de Bronsted em reações de esterificação de ácidos graxos. Neste trabalho foi estudado o 12-ácido tungstêniofosfórico suportado em nióbio no qual comprovaram que a energia de ativação deste catalisador, é compatível com a dos ácidos minerais, indicando uma ótima possibilidade de substituição destes catalisadores líquidos corrosivos.¹⁸

2.4 Ácidos Graxos

Ácidos graxos são compostos formados por uma cadeia de carbonos, de onde se deriva a propriedade lipossolúvel, e um grupo carboxila terminal, proporcionando características ácidas.

São conhecidos ácidos graxos com comprimento de cadeia de carbonos variando entre 2 e 30, porém os mais comuns são aqueles que variam entre 12 e 22 átomos de carbono. A presença ou não de insaturações (duplas ligações na cadeia hidrocarbônica) classifica-os como: saturados, apenas ligações simples, e insaturados aqueles que possuem uma (monoinsaturados) ou mais de uma (poliinsaturados) insaturações na molécula.

Estes compostos são, geralmente, representados por símbolos numéricos (por exemplo, C18:2 n6); onde o número justaposto ao C indica o número de átomos de carbono; o segundo número, após os dois pontos, o número de duplas ligações e o número após o “n” expressa a posição da última dupla ligação a partir do grupamento metil terminal.

Os ácidos graxos com 2-4 átomos de carbono são considerados ácidos graxos de cadeia curta ou voláteis; entre C6-C12, os de cadeia média, que formam os triglicerídeos de cadeia média e entre C14-C24, constituem cadeia longa. Os ácidos graxos poliinsaturados podem ser classificados em n-6 e n-3.

Na Tabela 2, podemos verificar diversos tipos de ácidos graxos do óleo de soja, sendo o Linoléico presente em maior quantidade.⁸

Tabela 2: Porcentagem de Ácidos Graxos Presente no Óleo de Soja.

Ácido Graxo	Nome Químico do Ácido Graxo	Estrutura (xx:y)	Ponto de Fusão	% Ácido Graxo
Láurico	Dodecanóico	12:0	44,8	0,1
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	54,4	0,2
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	62,9	9,9 -12,2
Estearico	Octadecanóico	18:0	70,1	3 – 5,4
Araquídico	Eicosacanóico	20:0	75,4	0,2 – 0,5
Behênico	Docosanóico	22:0	80,0	0,3 – 0,7

Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	84,2	0,4
Oléico	9 –Octadecanóico	18:1	16,3	17,7 – 26
Linoléico	9,12Octadecadienóico	18:2	5,0	49,7 – 56,9
Linolênico	9,12,15,Octadecatrienóico	18:3	11,0	5,5 – 9,5
Erúico	13-Docosenóico	22:1	33,8	0,3

Fonte: Helwanil⁸, 2009.

As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contêm são determinadas, principalmente, pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica dos mesmos. A cadeia hidrocarbônica apolar é a responsável pela insolubilidade dos ácidos graxos na água. Logo, quanto maior a cadeia do ácido graxo e menor o número de duplas ligações, menor a solubilidade em água e álcool. Por outro modo, o ponto de fusão aumenta com o número de átomos de carbono e diminui com o número de insaturações de ácidos graxos que compõem o óleo ou gordura. A presença de duplas ligações (insaturações) na cadeia faz com que haja uma modificação espacial na cadeia carbonada promovendo seu dobramento no plano o que confere um arranjo mais fraco entre as moléculas o que permite uma dissociação mais fácil, conferindo o estado físico mais liquefeito em relação ao ácido graxo saturado de número de carbonos correspondente.²⁰

2.5. Biopolímero Orgânico Quitosana

A quitosana é um biopolímero em abundância, contendo unidades glucosamina e acetilglucosamina obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina(um polímero composto por unidades acetilglucosamina) Figura 10. A quitina está presente nos exoesqueleto de crustáceos, cutículas de insetos e nas paredes celulares da maioria dos fungos.²¹

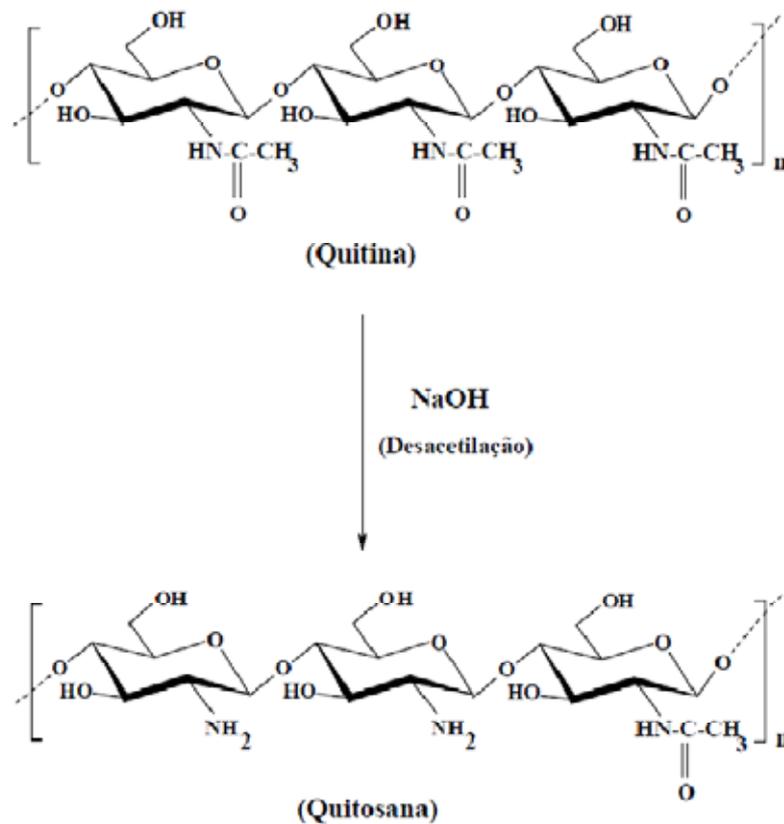


Figura 10: Desacetilação da Quitina. Fonte : Guibal²³, 2004.

2.5.1 Estrutura e Propriedades da Quitosana

A quitosana é caracterizada por ser uma base fraca, sendo insolúvel em água e solventes orgânicos, porém é solúvel em soluções ácidas diluídas ($\text{pH} < 6,5$), onde ocorre a conversão das unidades glucosaminas para a forma solúvel R-NH_3^+ .²² A quitosana possui uma alta viscosidade em solução, que esta ligada intimamente à elevada massa molecular do polímero e em contato com soluções alcalinas ocorre precipitação.²¹

Esse biopolímero é opticamente ativo sendo caracterizado por uma forte afinidade com metais de transição.²¹ A coordenação do íon metálico com a quitosana pode ocorrer através de mecanismo de quelação para cátions metálicos próximos de soluções neutras ou através de atração eletrostática e troca iônica de metais e ânions em soluções ácidas.²³

As propriedades da quitosana têm grande importância para entender os mecanismos de adsorção de íons metálicos e sua utilização para diferentes aplicações. O grau de desacetilação (GD) e a cristalinidade são as características mais importantes da quitosana, porque regulam a dilatação e a difusão (capacidade de permeação) e influenciam nas propriedades físicoquímicas deste biopolímero, tais como a solubilidade em meio aquoso e na capacidade de formar complexos metálicos através dos grupos amino e hidroxila.²⁴

Segundo Guibal²³ e Franco²⁵, o grupo NH₂ ligado ao carbono 2 (C-2) tem sido relatado como sítio de complexação. Entretanto, outros grupos, tais como a hidroxila ligada ao carbono 6 (C-6), também podem participar na coordenação. Por se tratar de um carbono primário mais exposto na estrutura polimérica, a hidroxila ligada ao carbono 6 (C-6) possui maior capacidade de desprotonação do que aquelas ligadas aos outros carbonos da estrutura da quitosana. Além disso, pode haver interação conjunta dos sítios vicinais NH₂ carbono 2 (C-2) e OH do carbono 3 (C-3) presentes no biopolímero, quelando o íon metálico presente .

. Uma das vantagens deste biopolímero em relação a outros polissacarídeos naturais como celulose, dextrano, e a pectina, é que estes compostos naturais são neutros ou ácidos, enquanto que a quitosana é um polissacarídeo básico, sendo uma característica importante para aplicação na catálise.²⁶

2.5.2 Aplicações da Quitosana

Por se tratar de um polímero natural biodegradável extremamente abundante e atóxico a quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos. O potencial de aplicação da quitosana, o principal derivado da quitina, é multidimensional, passando desde aplicações na área alimentícia como em nutrição, terapia genética, drogas e produtos farmacêuticos, agricultura e proteção ambiental, biotecnologia, catálise e ciência dos materiais.²⁷

No entanto, um número crescente de trabalhos tem sido publicado no campo da catálise heterogênea e ciências dos materiais. O interesse em utilizar a quitosana juntamente com metais está ligada pela capacidade de alta sorção, estabilidade dos ânios de metais em quitosana, versabilidade química e física, além de ser condicionado em diversas formas, tais como, em flocos, esferas, gel, ou materias suportados inertes.²¹

Castro *et. al.*, verificou a possibilidade da utilização de um polímero carregado como dispersante para o SnO₂. A Quitosana mostrou-se bastante eficaz na geração

de cargas em partículas de SnO_2 , elevando o potencial zeta à +30 mV, valor suficiente para manter a suspensão estável. As cargas positivas geradas, são provenientes dos sítios nitrogenados do polímero que se encontram carregados em $\text{pH} = 4$.²⁸

Souza, estudou a degradação fotocatalítica de BTXs em águas subterrâneas através da fotocatalise heterogênea, utilizando catalisadores TiO_2 e TiO_2 /quitosana foto-ativados por radiação ultravioleta (UV). Esses catalisadores apresentaram resultados satisfatórios na decomposição fotocatalítica dos BTXs e etanol. O TiO_2 /quitosana foi o mais eficiente dos catalisadores apresentando uma degradação de 80% do benzeno em presença do etanol.²⁹

Estudos mostram que aplicações da quitosana pura na transesterificação de óleos vegetais não obtiveram bons resultados, chegando a um rendimento máximo de apenas 6%. Entretanto a quitosana acidificada apresentou excelentes resultados na reação de transesterificação obtendo um rendimento de aproximadamente 70%, justificado pela acidificação dos grupos amins pelos ácidos graxos, possibilitando uma catálise ácida.³⁰

Silva, *et al.*, descreve a síntese de biodiesel a partir do óleo de soja e babaçu, utilizando um catalisador heterogêneo de cobre(II) e Cobalto(II) adsorvido em quitosana. Estudos de espectroscopia de absorção atômica mostrou o processo de adsorção dos catalisadores, sendo mais eficiente no Cu(II). As análises termogravimétricas, mostraram a ocorrência da reação de transesterificação desses óleos.³¹

Almeida, *et al.*, sintetizaram catalisadores do tipo MgO utilizando a quitosana, empregando-os na transesterificação do óleo de soja com etanol. A síntese destes catalisadores levou a um aumento significativo da área superficial quando comparados ao material comercial. Além de um possível aumento na força básica, o que acarreta maior conversão de ésteres etílicos de ácidos graxos formados(%FAMES).³²

Nossa proposta é sintetizar catalisadores de titânio e estanho utilizando a quitosana como precursor, com vista a obter um material de elevada área superficial, maior volume de poros e maior diâmetro médio de poros, visando à aplicação destes catalisadores em reações de esterificação de ácidos graxos.

2.6 Catálise

A pesquisa em catálise é multidisciplinar e envolve diversas áreas, tais como materiais, cinética química, organometálicos, química de coordenação, química de sólidos e de superfícies, química supramolecular, modelagem e química teórica, nanotecnologia, biotecnologia etc. Sua aplicação na indústria química é bastante diversificada, sendo intensamente utilizada nos setores petroquímico, plásticos, controle ambiental, entre outros. Dada sua vasta aplicação na indústria química, aproximadamente 85-90%, a catálise torna-se a chave das transformações.³³

2.6.1 Catalisadores

Uma definição válida até hoje é a de Ostwald (1895): Um catalisador acelera uma reação química, sem afetar a posição do equilíbrio.

Embora tenha sido anteriormente assumido que o catalisador permanecesse inalterado no decorrer da reação, sabe-se que o catalisador está envolvido na ligação química com os reagentes durante o processo catalítico.

Assim, a catálise é um processo cíclico, ilustrado na Figura 11, onde as moléculas dos reagentes reagem sob a superfície do catalisador obtendo os produtos. Em seguida, os produtos separam-se do catalisador, e regenera-se na etapa seguinte.³⁴



Figura 11: Sequência de uma reação catalítica. Fonte: Chorkendorff³⁴, 2003.

Normalmente, os catalisadores são classificados de acordo com o procedimento de preparação em: catalisadores mássicos e impregnados. Nos

catalisadores mássicos o próprio material já é a fase ativa, por exemplo: catalisadores metálicos, constituídos exclusivamente por metais em pó, carbetos e nitretos mono ou multimetálicos de elementos de transição. Nos catalisadores impregnados, a fase ativa é introduzida, ou fixada, em um sólido já desenvolvido por um processo específico. Por exemplo, um catalisador metálico suportado é constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, normalmente, um óxido. O desenvolvimento desse catalisador envolve muitos processos, desde a escolha da fase ativa até o método de formação das partículas precursoras do suporte.

2.6.2 Características dos Catalisadores

A adequação de um catalisador em um processo industrial depende principalmente de três propriedades: atividade, seletividade e estabilidade.³⁵

A atividade implica diretamente em obter uma velocidade de reação elevada, ou seja, mols de produto formado por volume de catalisador por hora, ou ser expresso como frequência de rotação (moléculas do reagente transformadas por sítio ativo, na unidade de tempo). Normalmente um bom catalisador deve combinar elevadas atividade e produtividade.

A seletividade de uma reação é a fração de reagentes que é convertida num produto desejado, fornecendo informações importantes sobre o curso da reação. Alguns reagentes de natureza orgânica, dão origem a reações paralelas ou sucessivas que permitem obter uma mistura de produtos cuja separação nem sempre é fácil ou econômica. Um catalisador de alta seletividade promove um bom rendimento do produto de interesse e reduz a formação de espécies secundárias.

A estabilidade química, térmica e mecânica de um catalisador, determina o tempo de vida útil em reatores industriais. A estabilidade dos catalisadores é influenciada por inúmeros fatores, incluindo decomposição, incrustação e envenenamento. A vida útil do catalisador é de importância crucial para a economia de um processo químico.

2.6.3 Métodos de Preparação de Catalisadores Heterogêneos

A conversão dos reagentes químicos ocorre na superfície dos catalisadores, que possuem os chamados sítios ativos. Deste modo a atividade e a seletividade do sistema catalítico estão diretamente relacionadas com o número e a natureza destes

sítios, assim como as características texturais e estruturais. Sendo assim, essas características são influenciadas pelo método de síntese empregado. Dentre os métodos utilizados, o método de precipitação, sol gel, impregnação e co-precipitação são os mais empregados em síntese de catalisadores.³⁶

2.6.4 Método de Precipitação

Este método envolve um estágio inicial de mistura de duas ou mais soluções ou suspensões, causando a precipitação e em seguida pelo processo de filtração, lavagem, secagem, conformação e aquecimento do material. Altas temperaturas podem ser aplicadas para prover a homogeneização, formação dos compostos pela difusão térmica e reação no estado sólido, mas esse processo usualmente causa um grau indesejado de sinterização (processo em que duas ou mais partículas sólidas se aglutinam pelo efeito do aquecimento a uma temperatura inferior à de fusão, mas suficientemente alta para possibilitar a difusão dos átomos das duas redes cristalinas) e conseqüente perda de área de superfície.³⁶

2.6.5 Método Sol Gel

O método sol-gel consiste na formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação a baixas temperaturas. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas.³⁷

As reações resultam na transição de um líquido para um sólido, sendo que os reagentes precursores dos componentes, orgânico e inorgânico, que são geralmente alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio, zircônio, se encontram inicialmente dissolvidos nesse líquido. No decorrer do processo, as reações de gelificação levam à formação de um estado sol, que se caracteriza por apresentar oligômeros que formarão cadeias de dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. A evolução desse processo forma o estado gel que apresenta conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional, entrelaçada macroscopicamente observável.³⁸

Além da possibilidade de obter os componentes orgânico e inorgânico altamente dispersos, o método sol-gel de síntese apresenta outras características

interessantes, tais como: i) as reações de gelificação são processadas a baixas temperaturas, o que permite inserir à matriz sólida biomoléculas como enzimas, proteínas e anticorpos, de difícil incorporação por outros métodos que utilizem temperaturas mais elevadas;¹⁵⁻¹⁷ ii) possibilidade de obter materiais sob diferentes configurações como fibras, corpos cerâmicos, monolitos, filmes, membranas e pós. Já como desvantagens do processo sol-gel podem-se destacar: i) o alto custo de alguns precursores; ii) o número limitado de precursores disponíveis comercialmente; iii) longos tempos de processamento; iv) a reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais só é alcançada com um controle minucioso das condições experimentais de síntese.³⁹

2.6.6 Método de Impregnação

A etapa de impregnação tem um forte impacto sobre a qualidade final do catalisador, o que depende do método de impregnação específico, do material a ser impregnado, das propriedades das partículas, da natureza das substâncias ativas, e as condições de secagem. A impregnação é um método mais fácil no processo de fabricação de um catalisador. O suporte poroso ativado, por secagem e desidratação é colocado em contato com uma solução do sal usualmente aquosa, de um ou mais compostos metálicos.³⁶

2.6.7 Método de Co-Precipitação

A co-precipitação é uma técnica semelhante a precipitação em que, o catalisador é precipitado juntamente com seu suporte. A co-precipitação é muito adequada para geração de uma distribuição homogênea dos componentes do catalisador, ou utilizados como precursores com estequiometria definida, que podem ser facilmente convertidos em catalisadores ativos. Uma boa dispersão dos componentes é um tanto difícil obter por outros tipos de síntese, portanto, a co-precipitação torna-se uma técnica bastante útil na preparação de catalisadores.³⁶

2.6.3 Catalisadores Superácidos

O termo “superácido” surgiu pela primeira vez na literatura em 1927 num artigo de Connant e Hall. Ao estudarem a atividade do íon hidrogênio em solução ácida não aquosa, notaram que o ácido sulfúrico e o ácido perclórico em ácido acético glacial eram capazes de protonar bases orgânicas fracas, como aldeídos e cetonas.⁴⁰

Gillespie propôs uma definição arbitrária, mas amplamente aceita de superácidos, como sendo qualquer sistema ácido mais forte que o ácido sulfúrico 100%, isto é, com $H_0 \leq -12$.⁴⁰

Líquidos superácidos baseados em HF, H₂SO₄, BF₃, SbF₅, H₃PO₄ e HCl, que são eficientes e seletivos em temperatura ambiente, não são adequados para processos industriais devido à problemas na etapa de separação, razões econômicas e corrosão, limitando-os em aplicações industriais.⁴¹

Em consideração as questões citadas acima, muitos pesquisadores têm realizado grandes esforços para substituição dos catalisadores ácidos convencionais por novos catalisadores sólidos superácidos. Esta substituição é atribuída principalmente pela sua elevada acidez, menor corrosão em reatores, facilidade na entrega, menos dispendioso e fácil recuperação e reutilização em comparação com os ácidos líquidos tradicionais.⁴²

Nas últimas décadas, catalisadores superácidos sólidos com acidez maior do que o H₂SO₄ ($H_0 \leq -12$) têm sido sintetizados e utilizados em diversas áreas devido à sua capacidade de catalisar muitas reações, tais como a esterificação, transesterificação, craqueamento, alquilação e isomerização.⁴¹

2.7 Estrutura e Propriedades do Óxido de Molibdênio (MoO₃)

O trióxido de molibdênio é um dos materiais amplamente investigados devido a suas propriedades distintivas que permitem atuar como um componente ativo em catalisadores suportados.⁴³

O composto MoO₃ consiste em duas estruturas cristalinas polimorfas, a ortorrômbica ou fase α -MoO₃ e a monoclinica ou fase β -MoO₃, ilustradas na Figura 12. A fase α -MoO₃ é termodinamicamente mais estável consistindo em cadeias de MoO₆ ligadas pelos vértices. Estas cadeias conectam-se pelas arestas com outras cadeias similares, formando camadas que são interconectadas por forças de Van

der Waals, enquanto a fase metaestável, β - MoO_3 , os octaedros MoO_6 são conectados pelos vértices de modo a formar uma estrutura tridimensional.⁴³

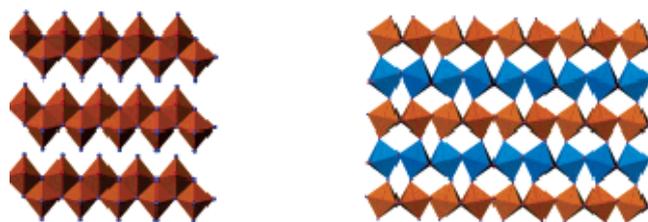


Figura 12. Representação esquemática do α - MoO_3 ortorrômbica e β - MoO_3 monoclinica. Fonte: Mcevoy⁴⁴, 2005.

O MoO_3 é um óxido ácido, insolúvel em água e branco, devido ao Mo possuir configuração d^0 (não possuir elétrons responsáveis por transições eletrônicas que resultam em cor). Torna-se amarelo quando aquecido, devido à formação de defeitos na rede cristalina. Ele não é atacado por ácidos, à exceção do HF, mas se dissolve em NaOH, formando o íon tetraédrico discreto MoO_4^{2-} . Esse íon pode ser encontrado tanto em solução como em sólidos. O MoO_3 não apresenta propriedades oxidantes e o MoO_4^{2-} é um agente oxidante muito fraco.⁷¹ O óxido de molibdênio é o principal componente de catalisadores de oxidação alílica e de alcoóis, sendo componente secundário em outros catalisadores de oxidação, como aqueles usados na desidrogenação de alcenos e em muitos desses catalisadores, o MoO_3 seja usado em complexas misturas catalíticas, em outros, é usado puro.⁴⁵

As propriedades catalíticas podem ser realçadas e modificadas quando utilizado como forma suportada. O emprego do suporte, além de promover uma maior dispersão da fase ativa, e controle das propriedades texturais, causam um efeito sinérgico que modifica as propriedades físico-químicas do sistema levando a uma melhor atividade catalítica.⁴⁶

Os óxidos metálicos suportados pertencem a uma classe de catalisadores sólidos que desempenham um papel importante em muitos processos industriais. Particularmente, o molibdênio suportado em óxidos metálicos vem sendo estudado por muitos pesquisadores, usando várias técnicas, incluindo espectroscopia Raman, temperatura programada de dessorção (TPD), espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-x (XRD), entre outras.⁴⁷

O catalisador MoO_3 tem sido bastante utilizado nas reações de oxidação seletiva, pois apresentam alta atividade catalítica. Os tipos de suportes mais

utilizados nos catalisadores a base de molibdênio são o estanho, a ferrita, a zircônia, a alumina e a titânia.⁴⁸

2.7.1 Estruturas e Propriedades do MoO₃ - SnO₂

O catalisador MoO₃-SnO₂ vem sendo utilizado em reações de oxidação devido à sua alta seletividade⁴⁸. É utilizado na oxidação do metanol a formaldeído⁴⁹, oxidação do etanol a acetaldeído ou ácido acético e decomposição do metano para formação de formaldeído.⁵⁰

A síntese de catalisadores Mo-SnO₂ por impregnação e por co-precipitação indicaram a existência de três estruturas possíveis, com sítios diferentes na superfície: molibdatos tetraédricos, originados preferencialmente em catalisadores obtidos por co-precipitação e baixas concentrações de molibdênio; polimolibdatos, obtidos a partir de impregnações (e mesmo co-precipitações), com maiores teores de molibdênio; e MoO₃, obtido por impregnações com altas concentrações de molibdênio.⁴⁸

Niwa, *et al.*, demonstraram que o sistema Mo-O-Sn apresentou maior redutibilidade e força ácida maior em relação a outros suportes, proporcionando alta atividade na oxidação do metanol.⁴⁹

Os cálculos de espectroscopia de RMN do estado sólido e a teoria funcional de densidade (DFT) foram empregados para estudar a estrutura e propriedades, especialmente a acidez do sistema MoO₃-SnO₂. Foi demonstrado que as espécies de Mo estão dispersas sobre o SnO₂, ao invés de dissolvido, e constatou-se a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis no catalisador. Além disso, esse sistema apresentou força ácida maior do que as zeólitas, por exemplo, HY e HZSM-5, embora a concentração de sítios ácidos seja relativamente menor.⁴⁷

Appel, *et al.*, utilizaram a adsorção de piridina na espectroscopia do infravermelho para determinar a presença de sítios ácidos, bem como sua força. Os resultados mostraram que o SnO₂ apresenta apenas sítios de Lewis, enquanto, o sistema Mo-Sn apresenta ambos os sítios. Verificou-se ainda, um aumento dos sítios de Brønsted à medida que a concentração de molibdênio aumentava.⁴⁸

Niwa, *et al.*, explica a formação dos sítios ácidos na superfície do óxido de molibdênio, através da redução da ligação Mo⁶⁺=O a Mo⁵⁺-OH, ou ainda, a partir da formação de clusters aniônicos de molibdênio sobre a superfície do estanho.⁴⁹

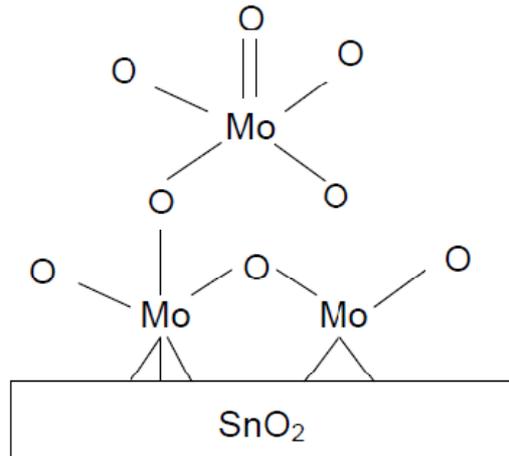


Figura 13. Possível estrutura do catalisador $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$. Fonte. Khder⁴⁹, 2009.

2.7.2 Estruturas e Propriedades do $\text{MoO}_3 - \text{TiO}_2$

Os catalisadores baseados em $\text{MoO}_3 - \text{TiO}_2$ são ativos em várias reações de grande importância industrial, tais como, hidrodessulfurização, oxidação parcial do metanol, epoxidação de alil-acetato, redução catalítica seletiva de NO_x e oxidação do 1-buteno e butadieno.⁵¹

O titânio existe em três formas cristalinas (anatase, rutilo e brookita) e cada qual apresenta estrutura cristalina e propriedades físico-químicas diferentes, que resultam em diferentes propriedades nos catalisadores baseados em molibdênio e titânio.⁵²

A Figura 14 mostra um diagrama esquemático da dissociação de H_2O adsorvidas na superfície do TiO_2 . Como mostrado, a dissociação da molécula de água poderá formar dois tipos de grupos hidroxila. O grupo OH associados com íons Ti^{4+} designado por OH_b , enquanto o íon H^+ associado com a superfície cristalina do ânion O^{2-} é designado como OH_a , possuindo menor basicidade em comparação ao grupo OH_b .⁵³

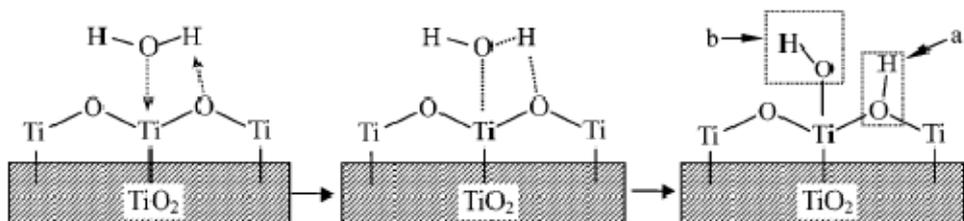


Figura 14. Esquema da dissociação de água adsorvida da superfície do TiO_2 .
Fonte: Zhu⁵³, 2005.

Os diferentes modos de dispersão das espécies de molibdênio deverão resultar da desidratação dos grupos OH da superfície do titânio e molibdênio. A basicidade da hidroxila OH_b da forma rutilo é relativamente mais forte do que a hidroxila OH_b da forma anátase, conseqüentemente o grupo OH do molibdênio interage preferencialmente com a hidroxila OH_b da forma rutilo.⁵³

O processo de desidratação durante a etapa de calcinação poderia ser descrita pela ilustração 15.

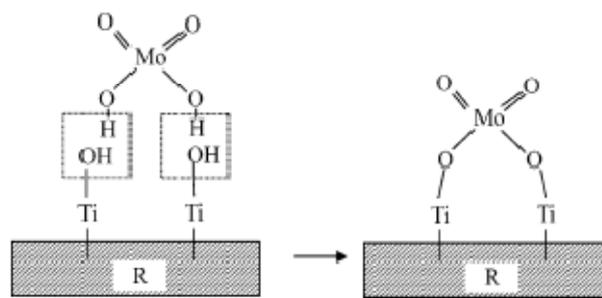


Figura 15. Desidratação dos grupos OH entre as moléculas de molibdênio e titânio.

Fonte:Zhu⁵³, 2005

Zhu, *et al.*, utilizou difração de raio-X, a espectroscopia Raman e espectroscopia no Infravermelho para investigar a dispersão do molibdênio sobre o óxido de titânio variando a razão entre a área superficial da fase rutilo e a mistura rutilo e anatase. Os resultados mostraram que espécies do tipo MoO₃/rutilo apresentam coordenação tetraédrica, enquanto que o sistema MoO₃/anatase exibiram coordenação octaédrica, conforme a Figura 16.⁵³

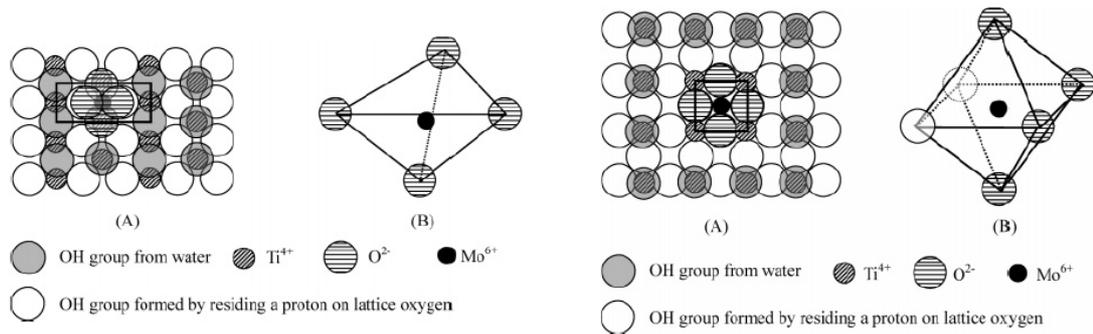


Figura 16. Estrutura do $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ no plano (110) e (001) e estrutura de coordenação da forma rutilo e anátase respectivamente. Fonte: Zhu⁵³, 2005.

A espectroscopia do infravermelho indicou a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para os catalisadores baseados em MoO_3 /rutilo e MoO_3 /anatásio. Para o sistema MoO_3 /rutilo que possuíam baixa concentração de molibdênio foram detectadas apenas bandas referentes aos sítios ácidos de Lewis, no entanto, para concentrações maiores de molibdênio ocorre formação de sítios de Brønsted, estando relacionado com a formação de espécies poliméricas de molibdênio na superfície. Para o sistema MoO_3 /anatásio, tanto em baixa ou alta concentrações de molibdênio ocorre formação de ambos os sítios, o que implica formação de espécies poliméricas de molibdênio na superfície.⁵³

REFERÊNCIAS

- [1] Dabdoub, M.J.;Bronzel, J. Biodiesel: **Visão Crítica do Status atual e Perspectivas na Academia e na Indústria**. Química Nova, 32, p.776 -792, 2009
- [2] Meneghetti, S. M. P.;Meneghetti, M. R.; Almeida, R. M.; Wolf, C. R.; Mendonça, D. R.; Silva, J. P. V.; **Transesterification of Soybean Oil in the Presence of Diverse Alcoholysis Agents and Sn(IV) Organometallic Complexes as Catalysts, employing two Different Types of Reactors**. Applied Catalysis A: General, 365, p. 105 – 109, 2009.
- [3] Quintela, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Neto, P. R. C.;Torres, E.; Castro, M. P.; Jesus, C. C.; **Cadeia do Biodiesel da Bancada à Indústria uma Visão Geral com Prospecção de Tarefas e Oportunidades para P&D&I**. Química Nova, 32, p.793 – 808, 2009.
- [4] Demirbas, A.; Biofuels **Securing The Planet's Future Energy Needs**. Energy Conversion and Management, 50, p.2239 – 2249, 2009.
- [5] www.biodiesel.gov.br acessado em 18/09/09
- [6] Brito, Y. C.; **Esterificação e Transesterificação em Presença de Complexos de Titânio e Zircônio**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2008.
- [7] Suarez, P. A. Z.; Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C. R.;**Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols**. Journal Molecular. Catalysis. A, 2009, p.29- 33, 2003.
- [8] Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N.; **Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review**. Applied Catalysis A: General, 363, p. 1 – 10, 2009.
- [9] Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K.;**Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: A Review**. Fuel Processing Technology, 90, p. 770 – 777, 2009.
- [10] Vyas, A. P.; *, Verma, J. L.; Subrahmanyam, N.; **A Review on FAME Production Processes**. Fuel, 89, p.1 – 9, 2010.

- [11] Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; **Transesterification of Vegetable Oils: A Review**. Journal of The. Brazilian. Chemical. Society, 09, p.199 -210, 1998.
- [12] Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A.; **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia** Química Nova, 28, p.19-23, 2005.
- [13] Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los**. Química Nova, 32, p.768-775, 2009.
- [14] Cardoso, A. L.; Neves, S. C. G.; Silva, M, J.; **Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production**. Energy & Fuels, 23, p. 1718 – 1722, 2009.
- [15] Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.; **Heterogeneous Esterification of Oil with High Amount of Free Fatty Acids**. Fuel, 86, p. 906 – 910, 2007.
- [16] Mello, V. M.; Pousa, G. P. A. G.; Pereira, M. S. C.; Dias, I. M.; Suarez, P. A. Z.; **Metal Oxides as Heterogeneous Catalysts for Esterification of Fatty Acids Obtained from Soybean Oil**. Fuel Processing Thecnology, 92, p.53 – 57, 2011.
- [17] Li, Y.; Zhang, X. D.; Sun, L.; Zhang, J.; Xu, P. H. **Fatty Acid Methyl Ester Synthesis Catalyzed by Solid Superacid Catalyst $SO_4^{2-}/ZrO_2-TiO_2/La^{3+}$** . Applied Energy, 87, p. 156 -159, 2009.
- [18] Srilatha, K.; , Lingaiah N., Prabhavathi Devi, B.L.A.; Prasad, R.B.N.; Venkateswar, S.; Sai Prasad, P.S. **Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts**. Applied Catalysis, 365, p. 28 – 33, 2009.
- [19] Meneghetti, M. R.; Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Brito, Y. C.; Mello, V. M.; Macedo, C. C.; **Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and n-butoxide Ti(IV) and Zr(IV) complexes**. Applied Catalysis A: General, 351, p.24 – 28, 2008.

- [20] Leão, L. S.; **Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados sobre o Ácido Nióbico**. *Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro*, 2008.
- [21] Guibal, E.; **Heterogeneous Catalysis on Chitosan-Based Materials: A Review**. *Progress in Polymer Science*, 30, p. 71 – 109, 2004.
- [22] Guibal, E. **Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review**. *Separation and Purification Technology*, 38, p.43 – 74, 2004.
- [23] Guibal E. **Metal ion interactions with chitosan—A Review**. *Separation Purification Technology*; 38,:p.43–74, 2004.
- [24] Crini, G.; Badot, P .M.; **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature**. *Prog. Polym. Science.*, 33, p. 399-447, 2006.
- [25] Franco, A. P.; **Caracterização Estrutural e Adsorção de Íons Metálicos por Carboximetilcelulose e Quitosana *in Natura* e Impregnada Com Zeólita**. *Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná*, 2009.
- [26] Kumar, M. N. V.R.; **A Review of Chitin and Chitosan Applications**. *Reactive and Functional Polymers*, 46, p. 1 – 27, 2000.
- [27] Azevedo V. V. C.; Chaves, S. A.; Bezerra, D. C.; Lia Fook M. V.; Costa, A. C. F. M. **Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2, P. 27 – 34, 2007.
- [28] Castro, R. H. R.; Gouvêa, D.; Murad, B. B. S.; **Influence of The Acid–Basic Character of Oxide Surfaces in Dispersants Effectiveness**. *Ceramics International*, 30, p.2215 -2221, 2004.
- [29] Souza, E. E. S.; **Degradação Fotocatalítica de Derivados de Pétroleo em Águas Subterrâneas: Estudo da Influência do Etanol**. *Dissertação de Mestrado. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes*, 2009.

- [30] Martins, P. C.; **Quitosana como Catalisador na Transesterificação de Óleo de Soja para Produção de Biodiesel**. *Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Brasília*. Brasília, Br, 2008.
- [31] Silva, R. B.; Neto, A. F. L.; Santos, L. S. S.; Lima, J. R. O.; Chaves, M. H.; Junior, J. R. S.; Lima, G. M.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.; **Catalysts of Cu(II) and Co(II) Ions Adsorbed in Chitosan Used in Transesterification of Soybean and Babassu Oils – A New Route for Biodiesel Syntheses**. *Bioresource Technology*, 99, p.6793 – 6798, 2008.
- [32] Almerindo, G.; Monteiro, R.; Meneghetti, S. M. Plentz ; Meneghetti, M. R. Fajardo, H.; Probst, L. F.D.; **Catalisador Heterogêneo MgO Obtido por Diferentes Métodos para a Produção de Biodiesel - Rota Etilica**. *Anais do IV Congresso Brasileira da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, 2007
- [33] Santos, E. D.; Lago, R. M.; **Publicações na área de catálise envolvendo instituições brasileiras: uma comparação entre os periódicos especializados e os da SBQ**. *Química Nova*, p.1480 – 1483, 2007.
- [34] Chorkendorff I.; Niemantsverdriet, J. W.; **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [35] Silva, J. B.; Rodrigues, J. A. J.; Nono, M. C. A.; **Caracterização de Materiais Catalíticos**. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas espaciais – INPE, 2008.
- [36] Ertl, G.; Znozinger.; Schuth, F.; Weitkamp, J.; **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Edit Wiley-VCH Verlag. Second, Completely and Enlarged Edition, 2008.
- [37] Almeida, R. M.; **Preparação do TiO₂ sulfatado via sol-gel - Caracterização por métodos espectroscópicos, termoanalíticos, BET e atividade catalítica para a reação de isomerização do n-hexano**. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [38] Dimitriev, Y.; Ivanova, Y.; Iordanova, R.; **History of Sol-Gel Science and Technology (Review)**. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, p.181-192, 2008.

- [39] Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; **Materiais Híbridos à Base de Sílica Obtidos pelo Método Sol-Gel**. Química Nova, 32, p.1926 – 1933, 2009.
- [40] Noda, L.;K.; **Superácidos: Uma Breve Revisão**. Química Nova, 19, p. 135 – 147, 1997.
- [41] Fan, G.; Shen, M.; Zhang, Z.; Jia, F.; **.Preparation, characterization and catalytic properties of $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-CeO_2$ solid superacid catalyst**. Journal of Rare Earths, 27, p. 437 – 442, 2009.
- [42] Tingshun J., Qian Z.; Mei L.; Hengbo Y.; **Preparation of Mesoporous Titania Solid Superacid and Its Catalytic Property**. Journal of Hazardous Materials, 159, p. 204 – 209, 2008.
- [43] Deki, S.; Béléké, A.; Kotani, Y.; Mizuhata, M.; **Liquid phase deposition synthesis of hexagonal molybdenum trioxidethin films**. Journal of Solid State Chemistry, 182, p. 2362 – 2367, 2009.
- [44] McEvoy, T. M.; Stevenson, K. J.; **Spatially Resolved Imaging of Inhomogeneous Charge Transfer Behavior in Polymorphous Molybdenum Oxide. I. Correlation of Localized Structural, Electronic, and Chemical Properties Using Conductive Probe Atomic Force Microscopy and Raman Microprobe Spectroscopy**. Langmuir, 21, p.3521 - 3529.
- [45] Lee, J. D.; **Química Inorgânica não tão Concisa 4a** . Edição, Editora. E. Blücher, São Paulo, 1997
- [46] Rodella, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 Suportados em TiO_2** . Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2001.
- [47] Wang, J.; Su, Y.; Xu, J.; Ye, C.; Deng, F.; **Acid sites and oxidation center in molybdena supported on tin oxide as studied by solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculation**. Physical Chemistry Chemical Physics, 8, p. 2378 – 2384, 2006.
- [48] Braun, S.; Silva, C. I.; Appel, G. L.; **Evaluation of the sodium effect on the physicochemical properties of Mo/SnO_2 catalysts**. Applied Catalysis, 314, p. 172 – 178, 2006.

- [49] Niwa, M.; Igarashi, J.; **Role of the solid acidity on the MoO₃ loaded on SnO₂ in the methanol oxidation into formaldehyde.** *Catalysis Today*, 52, p. 71 – 81, 1999.
- [50] Nasser, H.; Rédey, Á.; Yuzhakova, T.; Kovacs, J.; **In Situ DRIFT Study of Nonoxidative Methane Reaction on Mo/SnO₂ Catalyst.** *Catalysts Letters*, 94, p. 165 – 173, 2008.
- [51] Kemdeo, S. M.; Sapkal, V. S.; , Chaudhari, G. N.; **TiO₂–SiO₂ mixed oxide supported MoO₃ catalyst: Physicochemical characterization and activities in nitration of phenol.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323, p.70 – 77, 2010.
- [52] Kim, D. S.; Wachs, I. E.; Segawa, K. *Journal Catalysis.*, 146, p.268, **1994.**
- [53] Zhu, H.; Shen, M.; Wu, Y.; Li, X.; Hong, J.; Liu, B. Wu, X.; Dong, L.; Chen, Y.; **.Dispersion Behaviors of Molybdena on Titania (Rutile and/or Anatase).** *Journal Physycals Chemical B*, 109, 11720 – 11726, 2005.

Capítulo 3
Técnicas e Fundamentos

3.1 Técnicas e Fundamentos

Os catalisadores são materiais altamente complexos, desta forma, a caracterização da estrutura física ou química oferece ferramentas importantes, capazes de correlacionar o comportamento catalítico de um material com suas características, que sofrem influência pelo método de síntese empregado.

As propriedades físicas como volume de poros, distribuição de poros e área superficial específica, são rotineiramente monitoradas na produção e durante os processos industriais. Em contrapartida, a caracterização química e investigações microestruturais, especialmente na superfície do catalisador, são trabalhosas e por isso são raramente investigadas na indústria.¹

As técnicas espectroscopia na região do infravermelho, Raman, termogravimetria, isotermas de adsorção e temperatura programada de dessorção de amônia, serão empregadas para caracterização dos materiais catalíticos.

3.2 Método de Adsorção de Nitrogênio

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos.

Através do método de adsorção de nitrogênio a 77K obtém-se isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais pode-se obter a área específica, diâmetro de poros, volume de poros e distribuição do tamanho de poros.

3.2.1 Isotermas de Adsorção

Quando um sólido é colocado em um espaço fechado em contato com um gás ou vapor numa pressão definida, o sólido começa a adsorver o gás, ocorrendo um aumento no peso do sólido e uma queda na pressão parcial do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A tendência das moléculas superficiais deste sólido em interagir com as moléculas gasosas ou líquidas a fim de satisfazer este desbalanço de forças moleculares ou atômicas é denominada adsorção.²

A adsorção é provocada pelas forças atuando entre o sólido e as moléculas do gás, sendo de natureza física e/ou química. A adsorção física, também denominada de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas, enquanto, a adsorção química ou quimissorção envolve as interações específicas entre o adsorvente (sólido) e o adsorvato (nitrogênio) com energia quase tão alta quanto a formação de ligações químicas.²

As isotermas de adsorção física podem ser convenientemente agrupadas em seis classes, apresentadas na Figura 17, proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller(BDDT).²

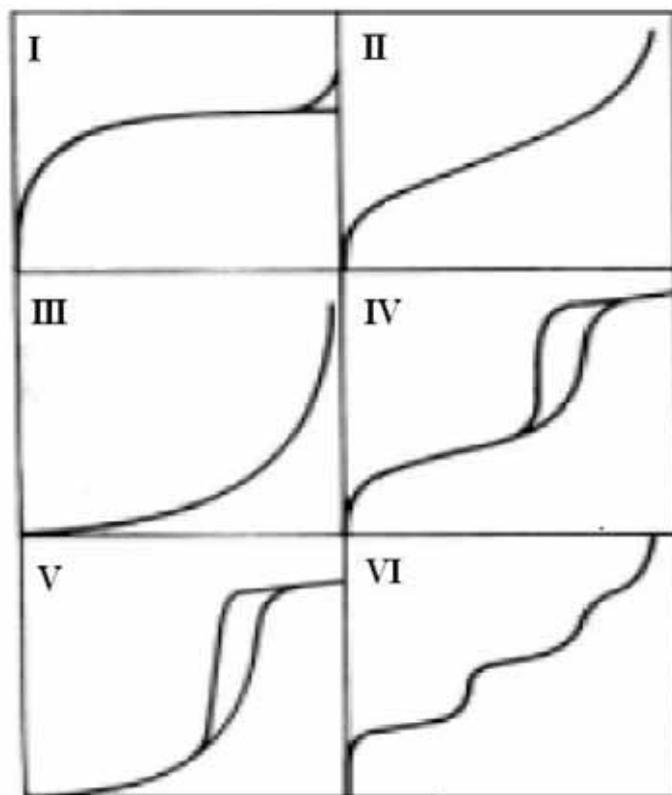


Figura 17.Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: Gregg, 1982.

As isotermas do tipo I ocorrem quando a adsorção é limitada a uma ou a poucas camadas moleculares. São geralmente obtidas por adsorção química. A adsorção física que produz esta isoterma, indica que os poros são microporosos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.

As isotermas do tipo II são encontrados quando a adsorção ocorre em pós não-porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.

As isotermas do tipo III são características, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.

As isotermas do tipo IV ocorrem com adsorventes porosos com diâmetro de poros entre 15 e 1000 angströms. A inclinação (a menores valores de P/P_0) corresponde também à cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar.

As isotermas do tipo V resultam quando existem pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo joelho que nas isotermas do tipo IV.

As isotermas do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

Pode-se observar nas isotermas do tipo IV e V a presença de histerese. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, e este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros.³

Segundo Everett *et. al.*,⁴ as isotermas podem ser classificadas em quatro tipos principais de histerese, conforme a Figura 18.

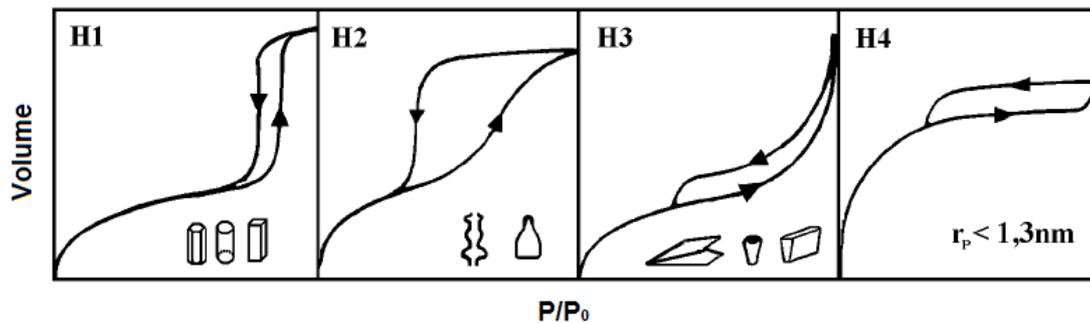


Figura 18. Tipos de histerese. Fonte: Everett⁴, 1984

A histerese H1 é caracterizada por dois ramos de isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida). Normalmente, esta é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e regularmente ordenadas. Resulta da distribuição apertada de tamanhos de poros e é aceitável um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo do tamanho de poros.

Na histerese H2, só o ramo de dessorção é praticamente vertical aos valores da ordenada. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a qual corresponde a uma distribuição de tamanho e formato de poros bem definidos. Por vezes, associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo longo (poros em forma de tinteiro), neste caso, não se deve usar o ramo de dessorção no cálculo de distribuição de poros.

A histerese do tipo H3 caracteriza-se por dois ramos assintóticos relativamente à vertical ($P/P_0=1$). Esta é associada a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição do tamanho de poros deve-se utilizar o modelo de fendas em placas paralelas.

A histerese do tipo H4 é caracterizada por dois ramos de isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo de histerese também está associado a poros estreitos em forma de fenda.

3.2.2 Área Superficial BET

A área específica, ou área de superfície total do sólido por unidade de massa, é o parâmetro crucial a ser determinado, pois é nela que toda reação se processa.

Para um catalisador, quanto maior a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos, quando fenômenos difusivos não estão envolvidos.

Na prática, o catalisador não possui uma superfície energeticamente homogênea, ou seja, com todos os seus sítios de adsorção equivalentes e com a mesma quantidade de energia para interagir com as moléculas do reagente. Se fosse completamente homogênea, a área específica seria diretamente proporcional a atividade do catalisador, mas, mesmo com superfícies heterogêneas, há casos em que a área é proporcional a superfície.³

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, afim de se determinar o volume dos gases adsorvidos em função da pressão relativa.⁵ Todavia a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET)⁶, que generaliza a equação de Langmuir, permite entrar em mais detalhes no fenômeno de adsorção física sendo aplicado principalmente na determinação da área de superfície de catalisadores.

O método baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando a equação (1 ou 2), afim de determinar o volume de N₂ (V_m) necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido.

A forma BET simples, é representada pela equação (1), que pode ser modificada para a mais familiar(2):

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_o - P) \left\{ 1 + \frac{(C-1)P}{P_o} \right\}} \quad (1)$$

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2)$$

Onde V é o volume de gás adsorvido a pressão P , P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvente e C uma constante.

Se fizermos $P/P_0 = X$, chegaremos à equação (3):

$$\frac{1}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{(1-X)}{X} \quad (3)$$

A interseção do gráfico de $\frac{1}{V(1-X)}$ contra $\frac{1-X}{X}$ corresponde ao recíproco de V_m , isto é, do volume necessário para cobrir uma monocamada. Este é, possivelmente, a área superficial de um adsorvente.

3.2.3 Distribuição do Tamanho de Poros

A distribuição de tamanhos ou de volumes de poros em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado.⁵

Barret, *et. al.*⁷, propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin (4) e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.⁸

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma M_v \cos\theta}{RT r_m}\right) \quad (4)$$

Os sistemas de poros em substâncias sólidas possuem variados tipos, tanto em tamanho como na forma. Uma característica especial é o interesse em determinar o formato e dimensão dos poros. A classificação dos poros em função do diâmetro corresponde ao efeito das isotermas de adsorção. Uma classificação adequada é adotada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)⁴ e resumida na tabela 3.

Tabela 3. Classificação da porosidade.

Classificação	
Microporos	$\Phi \sim 20 \text{ \AA}$
Mesoporos	$20 < \Phi < 500 \text{ \AA}$
Macroporos	$\Phi > 500 \text{ \AA}$

3.3 Análise Térmica

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.⁹

3.3.1 Termogravimetria(TG) / Análise Térmica Diferencial (DTA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica, que avalia a variação da massa de uma determinada amostra em função da temperatura, no modo de varredura, ou como função do tempo no modo isotérmico. Esta técnica é utilizada para caracterizar a decomposição da amostra, a estabilidade térmica dos materiais sob variadas condições e estudo da cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra.¹⁰

As curvas de TG são normalmente plotadas com a variação da massa (Dm), expressa em percentagem em relação ao eixo vertical e a temperatura ou tempo no eixo horizontal. Uma representação esquemática de um estágio é mostrado na Figura 19. A reação é caracterizada por duas temperaturas, T_i e T_f , que são chamadas de temperatura de decomposição processual e temperatura final, respectivamente.

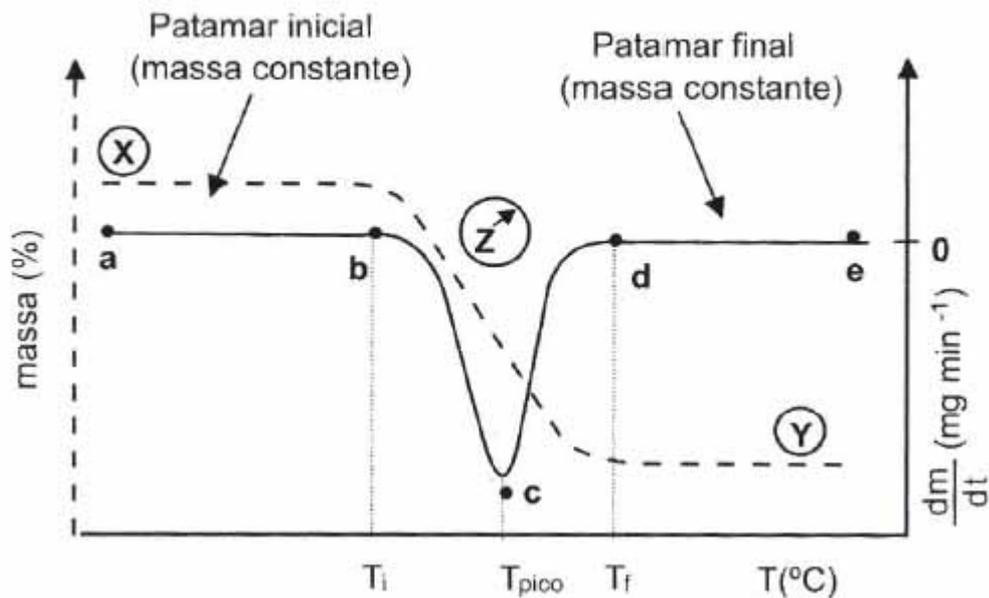


Figura 19. Curva TG(tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa. Fonte: Quinn, 1999.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte(referência), quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento ou resfriamento⁹.

Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) decorrentes de mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, de dissociação ou decomposição, oxidação e outras reações^{9,10}.

O número, a forma e a posição dos vários picos endotérmicos e exotérmicos, em função da temperatura, identificam qualitativamente uma determinada substância. Desta forma, a técnica pode ser utilizada na identificação qualitativa e quantitativa de compostos inorgânicos e orgânicos, minerais materiais poliméricos, entre outros.^{9,10}

Uma curva típica de DTA é ilustrada na Figura 20 onde são apresentados quatro tipos de transições^{9,10}:

- a) transição de segunda ordem detectada com mudança horizontal na linha de base;
- b) Pico endotérmico causado pela fusão ou transição da fusão;
- c) Pico endotérmico devido a reações de decomposição ou dissociação;
- c) Pico exotérmico decorrente de mudança de fase cristalina;

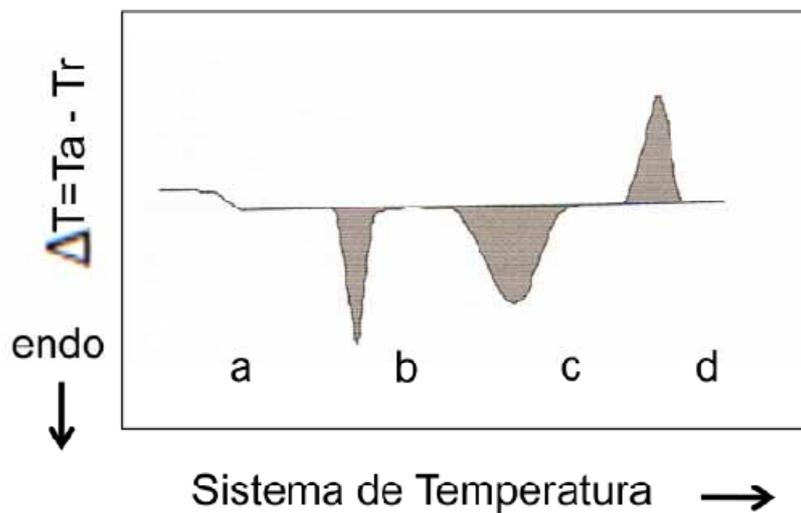


Figura 20. Curva típica do DTA. Fonte: Mothé⁹, 2009.

3.3.2 Temperatura Programada de Dessorção de NH₃

A atividade e seletividade dos catalisadores estão diretamente relacionados com a quantidade e a natureza dos sítios ácidos distribuídos sobre a superfície do mesmo, tornando-se necessários quantificá-los.

A temperatura Programada de Dessorção (TPD) é uma técnica utilizada na caracterização da magnitude dos sítios ácidos, utilizando moléculas sonda básicas quimissorvidas, como a amônia ou aminas.¹¹

Neste método a molécula sonda é adsorvida sobre a amostra limpa e então se procede à dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios ácidos pode ser feita monitorando-se o gás através da espectrometria de massas, ou determinando-se a perda de massa da amostra por análise termogravimétrica.¹¹

O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de TPD geradas pelas medidas de espectrometria de massa ou pela perda de massa, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies, ou seja, quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo, isto é, dessorvê-lo.¹²

A TPD de amônia é uma técnica relativamente barata, bem estabelecida e que permite obter resultados satisfatórios em pouco tempo. Contudo, têm-se relatado alguns contratempos, como a não especificidade da amônia para os sítios ácidos de Brønsted, o qual, sendo uma base muito forte, pode quimissorver em sítios ácidos muito fracos, dificultando a interpretação.¹² Além disso, é incapaz de diferenciar os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted.¹¹

3.4 Espectroscopia Vibracional

A caracterização espectroscópica de compostos químicos, fornece informações estruturais e funciona como um complemento da abordagem quântica moderna sobre a ligação química.

A espectroscopia vibracional consiste em transições dos níveis rotacionais de outro estado vibracional no mesmo termo eletrônico, no qual a excitação eletrônica permanece inalterado. A espectroscopia vibracional pode ser dividida em espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman.¹³

As vibrações moleculares estimuladas pelo processo Raman não são necessariamente as mesmas vibrações observadas pela técnica de infravermelho e, portanto, as duas técnicas são complementares e ajudam a deduzir e/ou a prever a estrutura de algumas moléculas.¹³

3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia de IV é uma das técnicas mais comuns para se avaliar a natureza da acidez em sólidos porosos. Tradicionalmente utiliza-se a quimissorção da molécula de piridina como molécula sonda. A interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis gera espécies com frequências de vibração características, que são correlacionadas aos sítios. A quantificação destas espécies pode ser feita pela área das bandas formadas nos espectros, de acordo com a lei de Lambert-Beer. O monóxido de carbono também é uma molécula sonda bastante

utilizada no estudo de acidez em sólidos, mas as medidas têm de ser realizadas a baixa temperatura, pois o CO é uma base muito fraca, o que constitui uma dificuldade a mais. O maior problema associado a estas medidas está sempre na quantificação absoluta dos sítios ácidos ou básicos, sendo muitas vezes limitado a comparações relativas entre amostras.¹²

3.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica bastante sensível a composição, ligação, ambiente químico, fase e estrutura cristalina da amostra.¹³ Portanto, essas características tornam essa técnica uma excelente ferramenta na caracterização de catalisadores.

O espectro Raman de uma determinada molécula consiste de uma série de picos ou faixas, cada uma transferida por uma frequência vibracional característica daquela molécula. Cada molécula tem o seu próprio espectro característico, e dessa forma, pode fornecer uma “impressão digital” de uma substância da qual a composição molecular pode ser determinada.¹⁴

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de fótons monocromáticos sobre amostra conforme a Figura 21, na qual são absorvidos, refletidos ou transmitidos pela amostra obtendo o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman, o qual pode ser de dois tipos: Stokes e anti-Stokes.¹³

Os fótons com frequência ν de uma radiação eletromagnética, podem ser absorvidos por uma molécula, caso apresentem energia $E_0=h.\nu$ correspondente à diferença entre o estado fundamental e um nível excitado da molécula. Após a absorção, a molécula volta para o seu estado fundamental e os fótons são reemitidos em todas as direções, sem ocorrer mudança de frequência, este processo é um espalhamento elástico, denominado Efeito Rayleigh.¹⁵

Entretanto, em muitos casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento de frequência originando uma colisão inelástica entre a molécula e o fóton, através da perda de energia com excitação de modos vibracionais da molécula, sendo este fenômeno chamado de efeito Raman.¹⁵

Os espalhamentos inelástico da luz pode resultar tanto em um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia. No primeiro caso, o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado deixa em um estado vibracionalmente excitado; então, a diferença de energia entre

o fóton incidente e o espalhado corresponde, portanto, à energia necessária para excitar esse nível vibracional. O mesmo acontece caso o fóton espalhado tenha maior energia que o fóton incidente, devido à distribuição de Boltzmann, existe um número finito de moléculas que, nas condições ambientes, já estão vibracionalmente excitadas e quando a molécula retorna ao estado fundamental à partir de um estado virtual, um fóton com maior energia do que o fóton incidente é criado. No primeiro caso mencionado, tem-se o espectro Raman na região Stokes, enquanto que no segundo a região anti-Stokes.¹⁶

Figura 21. Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes). Fonte: Gonçalves¹⁶, 1997.

REFERÊNCIAS

- [1] Hagen, J.; **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. Second, Completely Revised and Extended Edition. Edition Published by Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2006.
- [2] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Second Edition. Edition Published by Academic Press (INC), New York, 1982.
- [3] Silva, B.; J.; Rodrigues, J. A. J.; Nono, M. C. A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. *Tese de doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*, 2008.
- [4] Everett, D. H.; Moscou, L.; Haul, R. A. W.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.; Sing, K. S. W.; **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**. Published by International Union of Pure and Applied Chemistry, 1984.
- [5] Ciola, R.; **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- [6] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. *Journal American Chemical Society*, 60, p. 309-319, 1938..
- [7] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances**. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal American Chemical Society*, 73, 373–380, 1951.
- [8] Teixeira, V. G.; Coutinho, F.; M.; B.; Gomes, A. S.; **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de resinas à Base de Divinilbenzeno**. *Química Nova*, 24, p. 808 – 818, 2001.
- [9] Mothé, C. G.; Azevedo, A. D.; **Análise Térmica de Materiais**. Editora Artliber, São Paulo – SP, 2009.

- [10] Quinn, F. X.; Hatakeyama, T.; **Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science**. Second Edition, Edition Published by Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 1999.
- [11] Niwa, M.; Katada, N.; **Combined Method of Ammonia IRMS – TPD Experiment and DFT to Characterize Zeolite Acidity**. Journal of the Japan Petroleum Institute, 52, p. 172 – 179, 2009.
- [12] Moreno, E. L.; Rajagopal, K.; **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. Química Nova, 32, p. 538 – 542, 2009.
- [13] Smith, G. D.; Clark, R. J. B.; **Raman Microscopy in Archaeological Science**. Journal of Archaeological Science, 31, p. 1137 – 1160, 2003.
- [14] Lorincz, A.; Haddad, D.; Naik, R.; Naik, V.; Fung, A.; Cao, A.; Manda, P.; Pandya, A.; Auner, G.; Rabah, R.; Langenburg, S, E.; Klein, M. D.; **Raman Soectroscopy for Neoplstic Tissue Diferentiation: A Pilot Study**. Journal of Pediatric surgery, 39, p 953 – 956, 2004.
- [15] Imelik, B.; Vedrine, J. C.; **Catalyst Characterization : Phisycal Thecniques for solid Materials**. Edition Plenum Press, Newe York and London, 1993.
- [16] Gonçalves, N. S.; Faria, D. L. A.; Santos, L. G. C.; **Uma Demonstração sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman**. Química Nova, 20, 319 – 323, 1997.

Capítulo 4
Materiais e Métodos

4.1 Materias e Métodos

Esta parte do trabalho descreve os reagentes utilizados, a metodologia experimental utilizada para síntese e caracterização dos catalisadores, bem como as condições empregadas nos testes catalíticos.

4.2 Reagentes

Os experimentos deste trabalho foram realizados utilizando os reagentes e solventes apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Metanol	99,5%	Dinâmica
Isopropóxido de titânio	>98%	Aldrich
Molibdato de amônio	99,5%	Aldrich
Hidróxido de sódio	99%	Dinâmica
Ácido clorídico	38 – 36%	Dinâmica
Éter etílico	>98%	Quimis
Hidróxido de potássio	>85%	Vetec
Hidróxido de amônio	28 – 30%	Dinâmica
Ácido acético	99,7%	
Quitosana	200.00cps	Aldrich
Heptamolibdato de amônio	-	Aldrich
Dibutil acetato de estanho	-	Across
Etanol	96%	Dinâmica
Sulfato de magnésio	98 – 100%	Dinâmica
Água destilada		UFAL/IQB
Óleo de soja	Refinado	Bunge alimentos

4.3 Síntese dos Catalisadores

Os catalisadores em estudo foram sintetizados em duas partes principais: obtenção dos compósitos quitosana-titânio e quitosana-estanho, seguido da impregnação do molibdênio.

4.3.1 Complexação Metal Quitosana

A síntese dos óxidos de titânio e estanho foi realizado a partir do método descrito por Valentini¹ *et al.*, com alterações, visando à obtenção de um material híbrido composto do metal desejado juntamente com o biopolímero orgânico quitosana.

Dissolveu-se a quitosana em uma solução de ácido acético (30% V/V) até formação de um gel. Após a formação deste gel, adicionou-se o precursor de titânio ou estanho (isopropóxido de titânio – dibutil acetato de estanho) na proporção 1,5:2 (quitosana:metal). Em seguida, com o auxílio de uma seringa adicionou-se a mistura numa solução de hidróxido de amônio (50%V/V) sob vigorosa agitação.

O precipitado formado foi retirado da solução alcalina e seco à temperatura ambiente por 5 dias. Em seguida o mesmo foi calcinado à 250°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, seguida da maceração e calcinação a atmosfera oxidante à 550°C por 4 horas.

4.3.2 Impregnação do Molibdênio

O sistema MoO₃/MO₂ foi obtido a partir do método de impregnação úmida. Uma quantidade desejada de heptamolibdato de amônio foi dissolvido em água deionizada e em seguida adicionou-se aos óxidos de titânio e estanho obtidos na etapa anterior. A solução ficou sob agitação durante 1 hora, afim de obter uma maior homogeneidade e, em seguida, foi aquecida a 70°C até eliminação parcial da água. Por fim, o material obtido passou pelo mesmo processo de calcinação descrito anteriormente. A Figura 22 mostra resumidamente a síntese dos catalisadores.

Figura 22: Síntese dos catalisadores

4.4 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia Raman e do infravermelho, isotermas de adsorção e dessorção em nitrogênio líquido, termogravimetria e temperatura programada de dessorção de NH_3 , oferecendo ferramentas úteis na investigação da natureza do catalisador.

4.4.1 Espectroscopia da Região do Infravermelho

Os espectros de adsorção na região do infravermelho médio, foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier modelo Varian 660 IR usando o método ATR.

4.4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Sistem In Via Raman com laser RL 633 Renishaw Class 3B HeNe Laser.

4.4.3. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77K

Os catalisadores foram previamente ativados a 150°C sob vácuo por 2 horas, sendo então submetidos à adsorção e dessorção de nitrogênio líquido, em um instrumento automático Quantachrome ChemBet-3000 de fisorção Autosorb – 1C, Instruments. Os valores da área superficial específica foram calculados, conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller², enquanto que as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barret-Joyner-Halenda.³

4.4.4 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA – 50 , sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 900°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

4.4.5 Temperatura Programada de Dessorção de NH₃

As análises de TPD de amônia foram realizadas no aparelho dinâmico Quantachrome Instruments Chembet 3000 e detecção por condutividade térmica ligado a um conjunto de dados de aquisição. As amostras foram inicialmente tratadas a 90°C durante 24 horas numa estufa como intuito de remover a umidade da amostra. Em seguida 200mg da amostra foi adicionado no reator de quartzo sendo condicionada a um pré-tratamento a 200°C por uma hora sob fluxo de nitrogênio gasoso, afim de retirar vestígios de umidade adsorvida na amostra. Em seguida, resfriou-se a amostra até 80°C ainda sob fluxo de nitrogênio. Logo após, deu-se o início a injeção de amônia sob um fluxo de 80 cm³/min durante 20 minutos, seguido da purga utilizando como gás de arraste o nitrogênio por 30 minutos. Após estas etapas damos início à análise propriamente dita, onde ocorre um aquecimento de 80°C a 900°C numa rampa de 15°C/min sob o fluxo de nitrogênio.

4.5 Testes Catalíticos

O equipamento utilizado para as reações de esterificação, constitui-se de um reator de aço inox pressurizado de 200 mL, acoplado a um manômetro conforme mostramos na Figura 23.



Figura 23. Reator de inox

O reator é composto de um poço onde foi instalado o termopar, com finalidade de monitorar a temperatura no meio reacional. O equipamento foi colocado sobre uma chapa aquecedora equipada por um controlador de temperatura sob agitação magnética. Os testes reacionais foram efetuados em diferentes temperaturas que variaram em 120°C, 140°C e 160°C.

Os experimentos foram realizados em um reator de batelada, usando a seguinte razão molar (400:100) para álcool (metanol), ácido graxo (anexo1), respectivamente e 1% em massa de catalisador, partindo de 5g de ácido graxo, como mostrado na Figura 24.

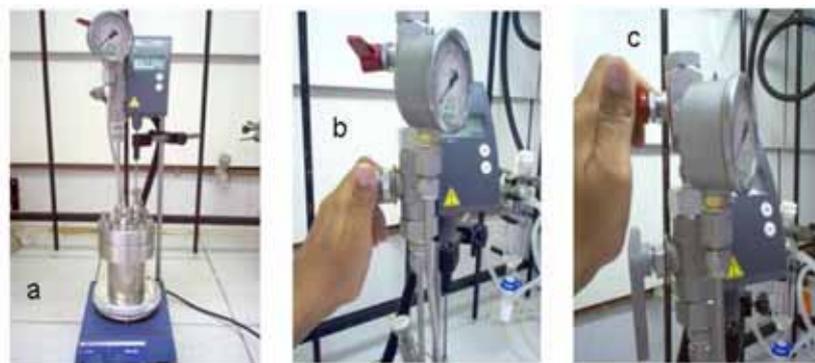


Figura 24. Esquema da reação de esterificação. a) reator acoplada a chapa aquecedora; b) Abertura da válvula para que o álcool (que estar na parte superior do reator) entre em contato com o ácido graxo e o catalisador após atingir a temperatura do sistema e dar início a reação; c) Abertura da válvula para liberação do álcool no final da reação

4.5 Conversão de Ácidos Graxos em Ésteres Metílicos

A conversão das reações de esterificação foi medida através da diminuição do índice de acidez dos produtos em relação ao índice de acidez da mistura inicial de ácidos graxos de acordo com a norma AOCS Cd3d63.

Para titulação ácido-base, foi utilizada solução de KOH 0,1 mol/L como solução titulante, solução de éter etílico/álcool etílico na proporção 2:1(V/V), 0,5g do produto da esterificação e fenoftaleína.

Inicialmente, separou-se um erlenmeyer de 125 mL contendo um agitador magnético onde foi pesado 0,5g do produto de esterificação, em seguida adicionou-se 10mL da solução éter/álcool e três gotas de fenoftaleína. Por fim, foi adicionado a esta solução, sob agitação, a solução de KOH 0,1M com o auxílio de uma bureta de 25 mL até o ponto de viragem(rosa claro). O volume gasto de KOH em cada titulação foi anotado e obtido uma média. Os resultados de rendimento foram calculados conforme a equação (1):

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Valor da Acidez Inicial} - \text{Valor da Acidez Final}}{\text{Valor da Acidez Inicial}} \times 100\%$$

REFERÊNCIAS

- [1] Valentini, A.; Fajardo, H.; Almeida, R.; probst, L.F.D.; **Synthesis of Mesoporous Al₂O₃ Macrospheres using the Biopolymer Chitosan as a Template: A Novel Active Catalyst System for CO₂ Reforming of Methane.** Materials Letters, 59, p.3963-3967, 2005.
- [2] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.;**Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** Journal American Chemical Society, 60, p. 309-319, 1938.
- [3] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.** I. Computations from nitrogen isotherms, Journal American Chemycal Society, 73, 373–380, 1951.

Capítulo 5
Resultados e Discussões

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em duas partes. A primeira consta os resultados da caracterização dos catalisadores, e na segunda parte, encontram-se os resultados dos testes catalíticos.

5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Uma das principais aplicações do espectro do infravermelho está na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos. O espectro de infravermelho da quitosana (Figura 25) apresentou as mesmas bandas aos relatados pela literatura.¹

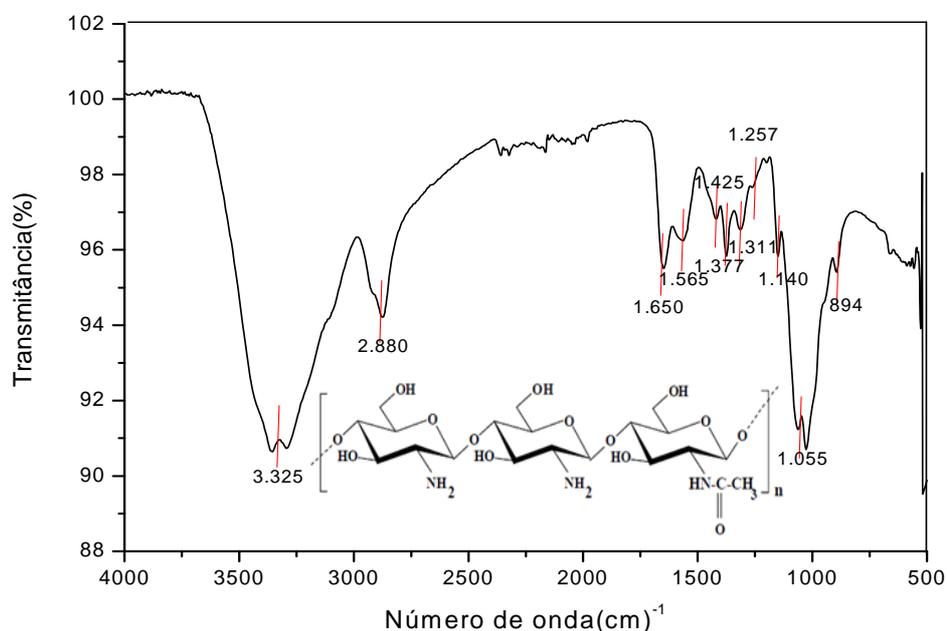


Figura 25. Espectro de infravermelho da quitosana pura

A banda larga entre 3.360 – 3.280 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento ν O-H + ν N-H. A banda em 2.880 cm⁻¹ é associada ao estiramento ν C-H, enquanto que a banda em 1.377 cm⁻¹ é atribuída à deformação δ C-H do grupamento metila. A banda em 1.650 cm⁻¹ é associada ao estiramento ν C=O, conhecida como banda de amida, devido aos grupos acetilados residuais de quitina. Em 1.565 cm⁻¹, corresponde à deformação δ N-H de aminas, enquanto que em 1.421 cm⁻¹ corresponde à deformação δ C-N. O estiramento das ligações ν C-O-C do glicosídeo corresponde a região em 1257 cm⁻¹. A região entre 1.140 – 1.055 cm⁻¹ esta relacionada ao

estiramento da ligação ν C-O. A banda em 840 cm^{-1} corresponde à deformação angular δ C-H.

O grau de desacetilação (GD) da quitosana foi determinado por espectroscopia do infravermelho. O método é baseado na relação entre o valor de absorbância em 1655 cm^{-1} , atribuído à carbonila do grupo acetil, e em 3450 cm^{-1} , correspondentes aos grupos hidroxilas, aplicando a equação 1.²

$$\overline{GD} = 97,67 - \left[26,486 \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \quad \text{equação 1}$$

Aplicando os valores da absorbância referentes a bandas citadas na equação 1, obtém-se o valor de grau de desacetilação igual a 70%.

Os espectros de infravermelho da quitosana pura, do compósito Ti – quitosana e Sn - quitosana foram analisados antes do processo de calcinação, afim de obter informações dos grupos funcionais que participam da ligação ou interação com o metal. A Figura 26 mostra os espectros obtidos neste trabalho.

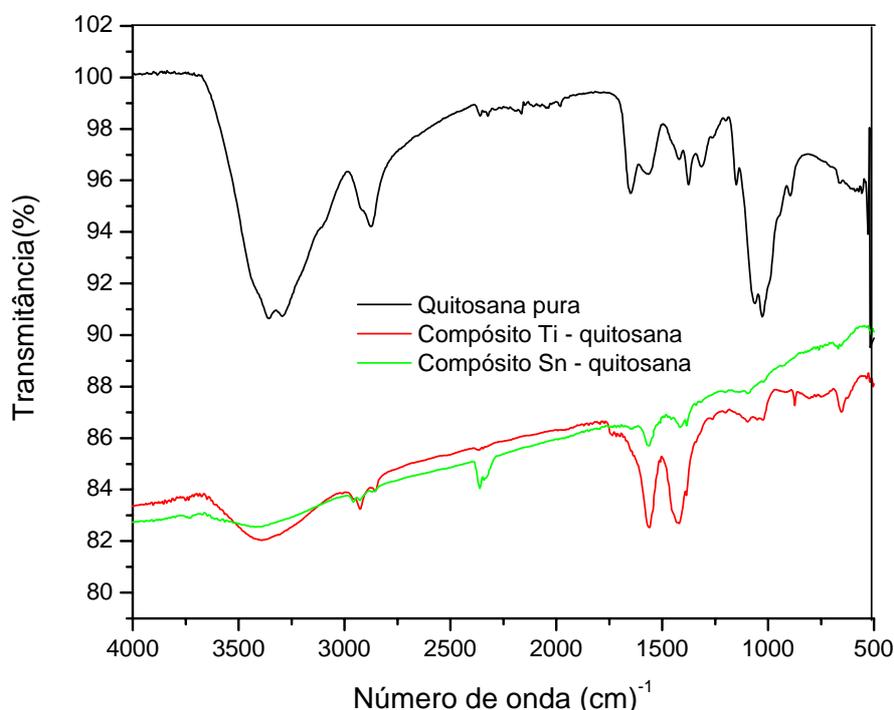


Figura 26. Espectros de infravermelho da quitosana pura e dos compósitos Sn-quitosana e Ti-quitosana antes da etapa de calcinação

Observa-se que a banda relativa ao grupamento hidroxila não apresentou deslocamento para as regiões de menor número de onda, indicando que as

interações intermoleculares através das pontes de hidrogênio do biopolímero foram mantidas.³ Além disso, temos uma diminuição da intensidade desta banda, podendo ser indicativo da interação com os metais.

O estiramento do grupo ν C=O (1.650 cm^{-1}) pertencente ao grupamento amida (NHC=OCH₃) e a deformação δ N-H (1.565 cm^{-1}) da amina, foram deslocadas para regiões de menores números de onda, devido a menor diferença de eletronegatividade observada nos sítios de coordenação do biopolímero, ao interagir com os íons metálicos.⁴

Na região 1100 cm^{-1} houve uma diminuição bastante significativa e um deslocamento dos estiramentos característicos de grupamentos C-O relativo ao carbono ligado ao grupo O-H da quitosana referente a interação com o titânio e estanho. Os espectros sugerem a coordenação dos íons metálicos através dos grupos NH₂ e OH indicando uma modificação em determinadas regiões características de grupos funcionais do biopolímero susceptíveis a interações com os metais, sem modificação significativa na estrutura semi-cristalina da quitosana. As modificações visíveis no espectro de infravermelho, diminuição na intensidade das bandas, nos grupamentos OH e NH₂, indicam a interação destes íons com a quitosana, possivelmente via complexação.

As Figuras 27 e 28 mostram os espectros de adsorção na região do infravermelho, na faixa de $650 - 1200\text{ cm}^{-1}$, das amostras sintetizadas SnO₂-MoO₃, SnO_{2(s)} e MoO₃ e TiO₂-MoO₃, TiO_{2(s)}, MoO₃ após calcinação.

O óxido de titânio antes da impregnação, não apresentou bandas características deste material, pois não apresenta bandas ativas nesta região. Enquanto, o óxido de estanho apresentou a banda de estiramento em 598 cm^{-1} associado ao estiramento Sn-O.⁵ Além disso, verifica-se que a etapa de calcinação é efetiva, visto que, não são observadas bandas referentes à matéria orgânica provenientes do biopolímero.

O óxido de molibdênio apresentou três bandas características, em 978 cm^{-1} indicativo do estiramento da ligação Mo=O para Mo⁺⁶, característico da estrutura cristalina do MoO₃ e adsorção em 851 e 812 cm^{-1} podendo estar relacionada a ligação Mo-O-Mo, indicativa de presença de polimolibdatos.⁶

Daturi *et. al.*⁷, relatam que a banda em 993 cm^{-1} e a vibração na faixa de 865 cm^{-1} do espectro SnO₂-MoO₃, deve ser associado ao estiramento das ligações Mo-O-Sn, ou, da ligação Mo-O-Mo. Cabe salientar que, os resultados de FTIR não permitem distinguir espécies de Mo com coordenação tetraédrica (Mo-O-Sn) ou

espécies polimolibdatos bidimensionais (Mo-O-Mo). Para isso, análises de DRX possibilitariam diferenciar o tipo de coordenação.

O espectro de infravermelho para o sistema Mo-Ti apresentou as mesmas bandas características do espectro $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$, onde o deslocamento do estiramento Mo=O e a diminuição da intensidade da banda comprovam a interação dos metais. Além disso, o resultado encontrado para o catalisador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ está de acordo com os resultados obtidos por Ono *et. al.*⁸

Os resultados encontrados comprovam que a impregnação do molibdênio foi efetiva.

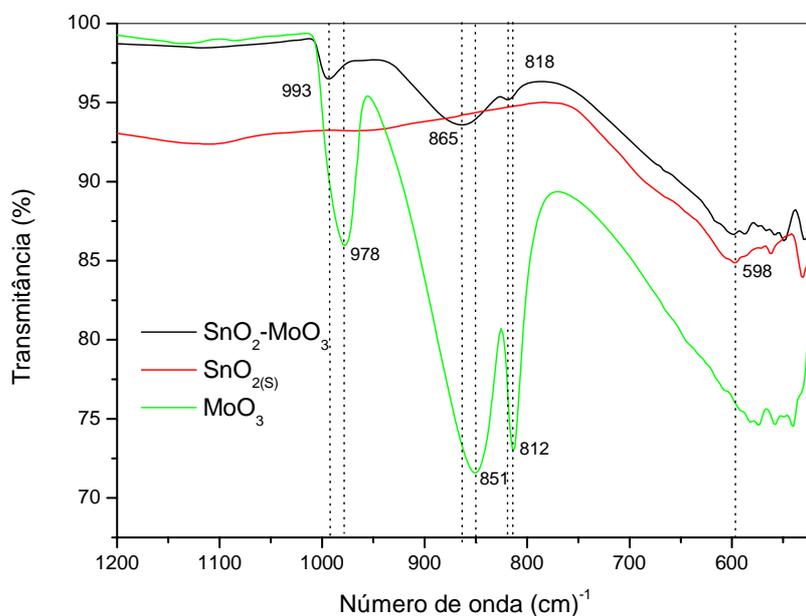


Figura 27. Espectros de infravermelho das amostras $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$, SnO_2 , MoO_3 na faixa de $650 - 1200 \text{ cm}^{-1}$

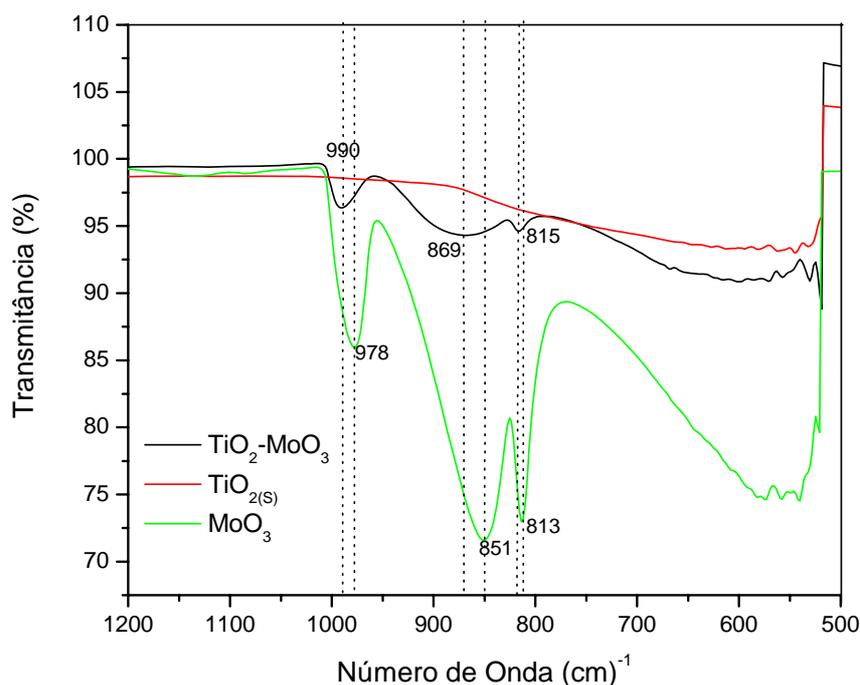


Figura 28. Espectros de infravermelho das amostras $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2(\text{s})$, MoO_3 na faixa de $650 - 1200 \text{ cm}^{-1}$

5.2 Espectroscopia Raman

A Figura 29 mostra as bandas do espalhamento Raman para o óxido de molibdênio, sendo observado a presença do MoO_3 na fase ortorrômbica descritos por Seghin² et. al. Os modos de vibração para o MoO_3 encontram-se em $1000 - 600$ e $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ e abaixo de 200 cm^{-1} , que corresponde, respectivamente, ao estiramento, deformação e modos de rede.³ As bandas característicos deste material são 1000 cm^{-1} (A_g), 823 cm^{-1} (A_g), 670 cm^{-1} (B_{2g}), 473 cm^{-1} (A_g), 378 cm^{-1} (B_{1g}), 338 cm^{-1} (B_{1g}), 286 cm^{-1} (B_{2g}), 249 cm^{-1} (B_{3g}), 218 cm^{-1} (A_g), 200 cm^{-1} (B_{2g}), 160 cm^{-1} (A_g), 118 cm^{-1} (B_{1g}).^{9,10}

As características das amostras de TiO_2 foram examinadas e mostradas conforme a Figura 30. É comumente sabido que o TiO_2 pode-se apresentar em três diferentes fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita. Podemos observar que ambos os óxidos apresentaram quatro picos característicos da fase anatase, 144 cm^{-1} (E_g), 400 cm^{-1} (B_{1g}), 520 cm^{-1} (B_{1g}) e 642 cm^{-1} (E_g).¹¹

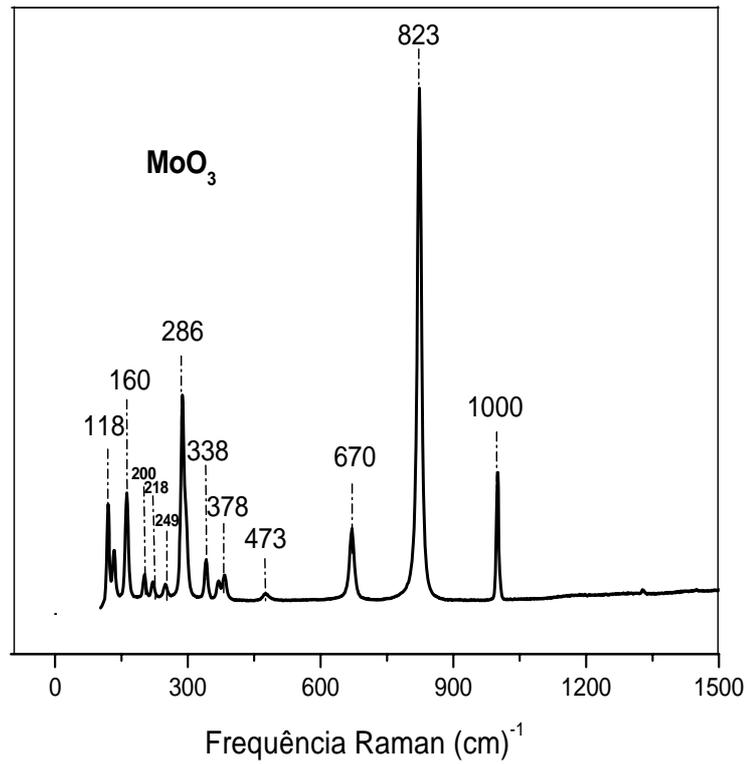


Figura 29. Espalhamento Raman para o óxido de molibdênio

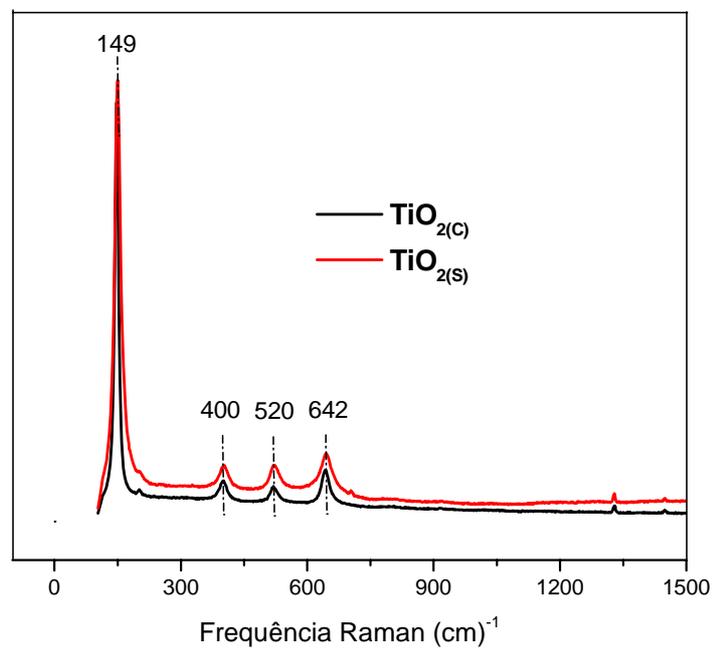


Figura 30. Espalhamento Raman do óxido de titânio comercial (C) e sintetizado (S)

A Figura 31 mostra os espectros Raman do SnO_2 (s) e SnO_2 (c). O estanho sintetizado apresentou uma única banda, em torno de 631 cm^{-1} com modo (A_g), característicos da forma cassiterita. Em contrapartida o estanho comercial apresentou 6 bandas 475 cm^{-1} (E_g), 503 cm^{-1} (B_{1u}), 546 cm^{-1} , 631 cm^{-1} (A_{1g}), 692 cm^{-1} (A_{2u}) e 771 cm^{-1} (B_{2g}) relacionados a fase rutilo.^{12,13}

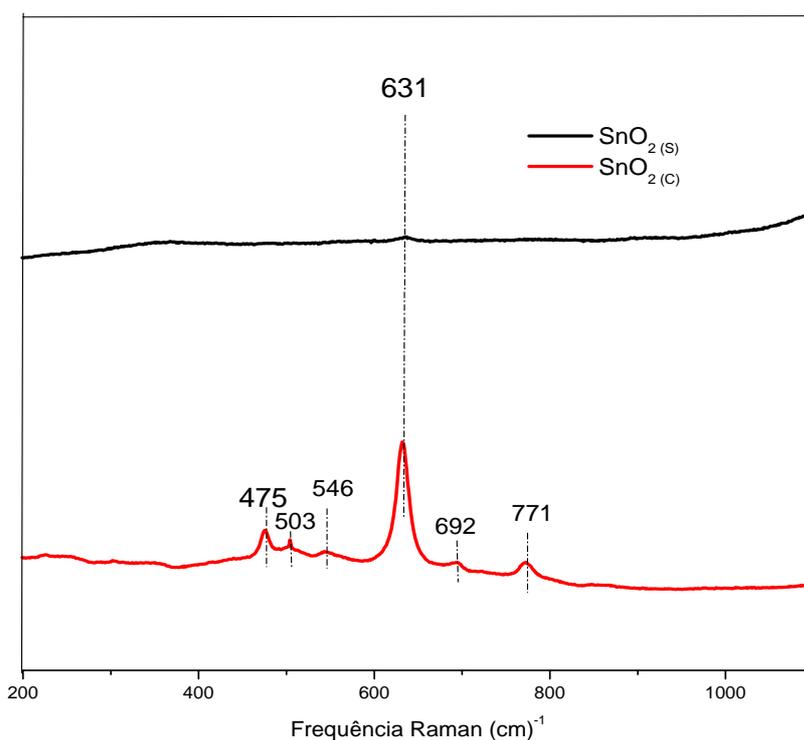


Figura 31. Espalhamento Raman do óxido de estanho comercial e sintetizado

A Figura 32 mostra os espectros Raman do catalisador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e das amostras TiO_2 e MoO_3 . Podemos observar que o espectro raman para o catalisador apresenta as bandas características do MoO_3 , porém de menor intensidade. Além disso, apenas uma banda característica do TiO_2 é visível no espectro, devido a alta concentração de molibdênio na superfície do titânio.

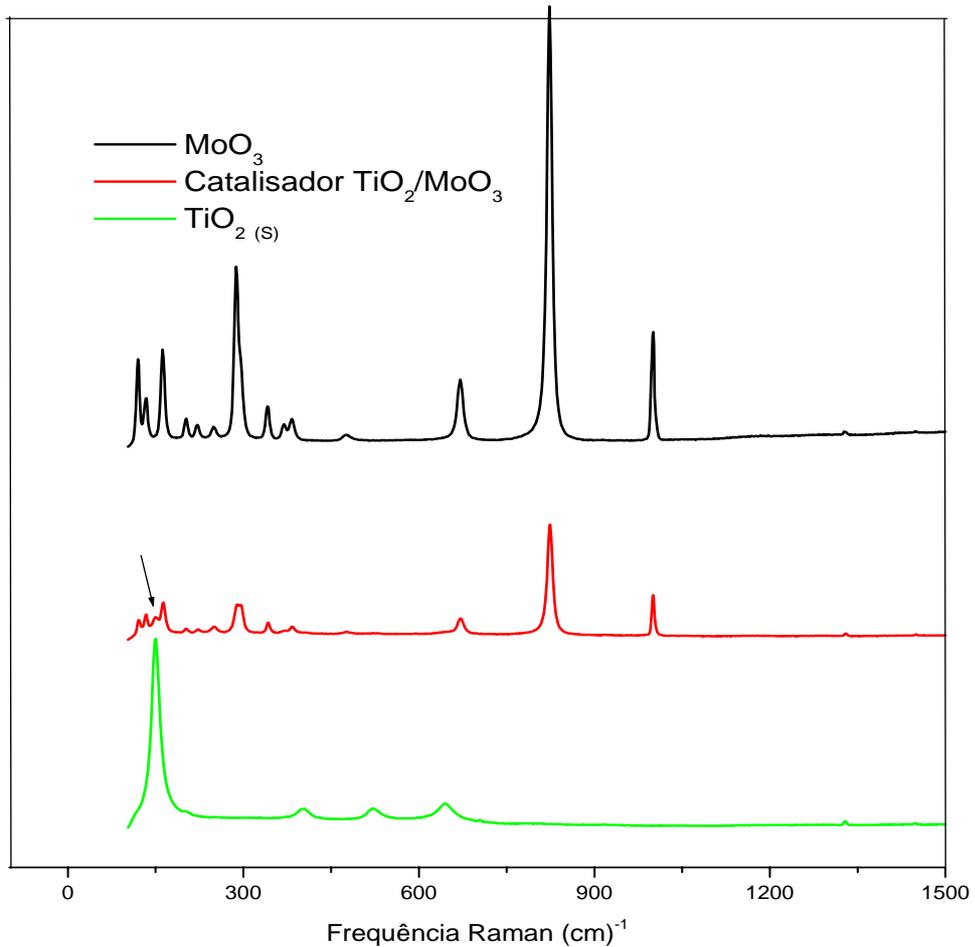


Figura 32. Espalhamento Raman do MoO₃, TiO₂ e o catalisador TiO₂/MoO₃

A figura 33 apresenta o espalhamento Raman do catalisador MoO₃/SnO₂ e das amostra MoO₃ e SnO₂ (s). A partir desses resultados, constatamos apenas a presença das bandas relacionadas ao MoO₃ porém de menor intensidade.

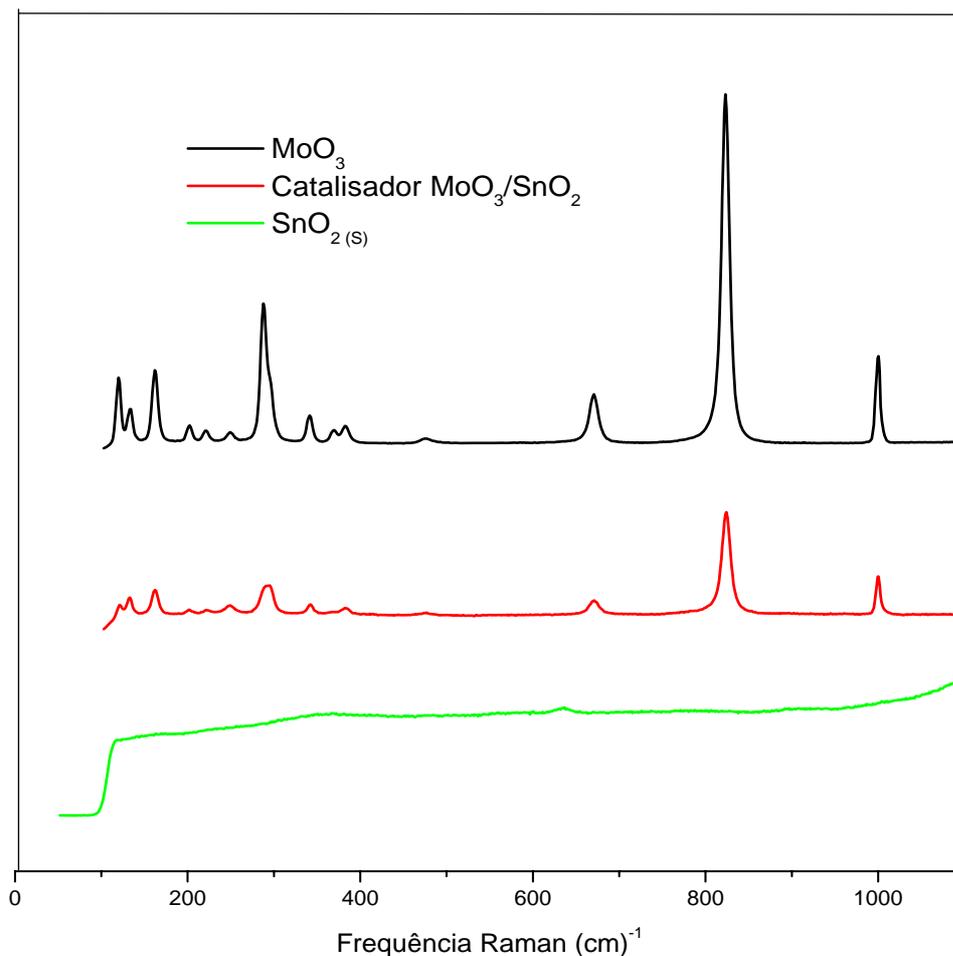


Figura 33. Espalhamento Raman das amostras MoO₃, SnO_{2(s)} e o catalisador MoO₃/SnO₂

5.3 Análises Termogravimétricas

Os ensaios termogravimétricos realizados com os compósitos titânio-quitosana e estanho-quitosana antes da calcinação (Figura 34 e 35) mostram as curvas TG/DTA em atmosfera de ar sintético, que tiveram como objetivo avaliar o comportamento térmico dos materiais.

A curva termogravimétrica dos compósitos metal-quitosana apresentam diferentes intervalos de temperatura para eliminação dos resíduos. Os intervalos de temperaturas podem ser divididos em três estágios distintos de decomposição, no qual os valores de perda de massa e faixa de temperatura estão resumidos na Tabela 5.

De acordo com a literatura¹⁴, a primeira perda de massa (1º estágio) está relacionada à perda de moléculas de água que estariam associados aos grupos aminos e hidroxilas pertencentes ao biopolímero, através de pontes de hidrogênio. A segunda perda de massa (2º estágio), é atribuída ao processo de eliminação da matéria orgânica, que tem início através da quebra aleatória das ligações glicosídicas seguida da decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas da quitosana. Por fim, A terceira perda de massa (3º estágio) está relacionada ao carbono residual presentes no interior do material híbrido obtido¹⁵. O perfil da curva de TGA sugere uma temperatura em torno de 530°C para a eliminação total dos resíduos orgânicos.

A análise térmica diferencial (DTA) para ambas as amostras apresentam dois picos típicos. O primeiro pico está relacionado a uma reação endotérmica decorrente a decomposição, enquanto, o segundo pico é relacionado a uma transição exotérmica decorrente a mudança de fase cristalina.¹⁶

A partir das curvas termogravimétricas dos catalisadores (Figuras 34 e 35), na forma calcinada, foi possível determinar a composição mássica de molibdênio presente nas amostras e apresentadas na Tabela 5.

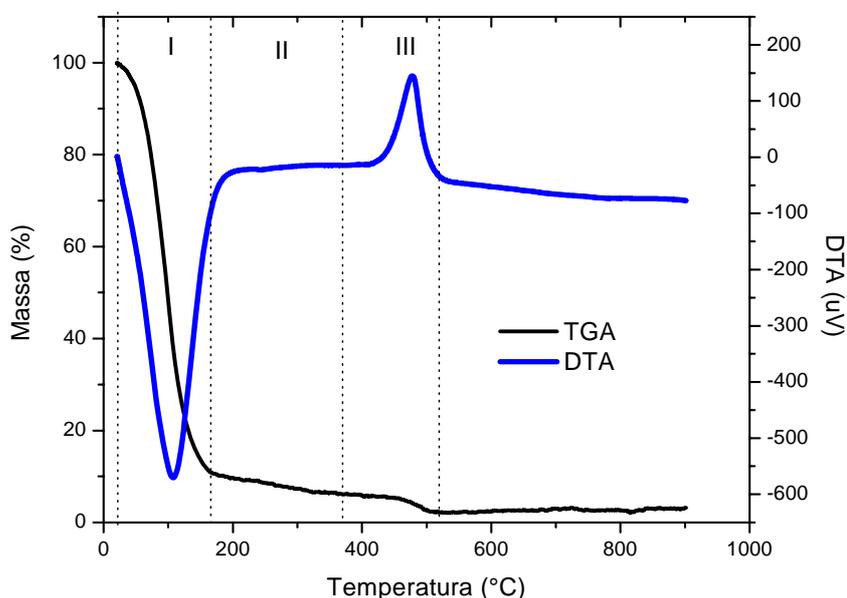


Figura 34. Curvas termogravimétricas TGA/DTA do composto TiO₂–quitosana

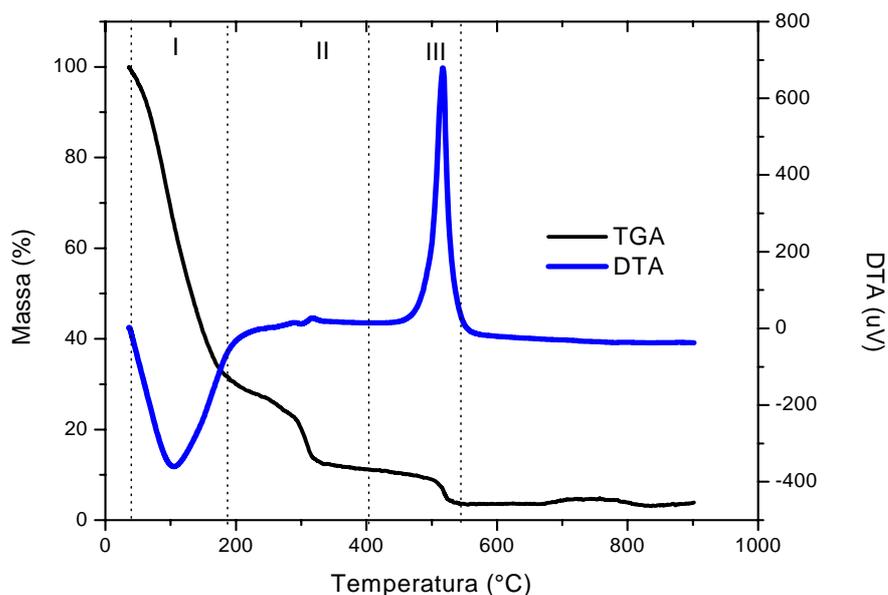


Figura 35. Curvas termogravimétricas TGA/DTA do composto SnO₂-quitosana

As curvas TGA para os catalisadores evidenciam que esses materiais sofrem decomposição térmica em uma única etapa, na faixa de temperatura de 780 a 850 °C correspondente a sublimação do óxido de molibdênio¹⁷, sendo esta perda, próximo a 37% para o suporte TiO₂ (s) e 20% para o suporte SnO₂ (s). Além disso, o resultado do TGA confirma que a calcinação destes catalisadores foi eficaz devido à total eliminação dos resíduos orgânicos.

A análise térmica diferencial (DTA) para os catalisadores apresentou um único pico associado a uma reação endotérmica decorrente a sublimação do molibdênio.

A alta concentração de molibdênio nos catalisadores sintetizados, pode proporcionar mudanças na estrutura física e, conseqüentemente, no comportamento catalítico¹⁸. De acordo com a literatura¹⁹, catalisadores de molibdênio suportados preparados por impregnação com altas concentrações indicam a existência de polimolibdatos e MoO₃ na superfície.

Appel¹⁸ *et. al.*, estudaram o sistema Ce-Mo-Sn na oxidação do etanol e verificaram que a presença de polimolibdatos na superfície, mesmo em pequenas concentrações, contribuíram para diminuir a atividade catalítica do sistema.

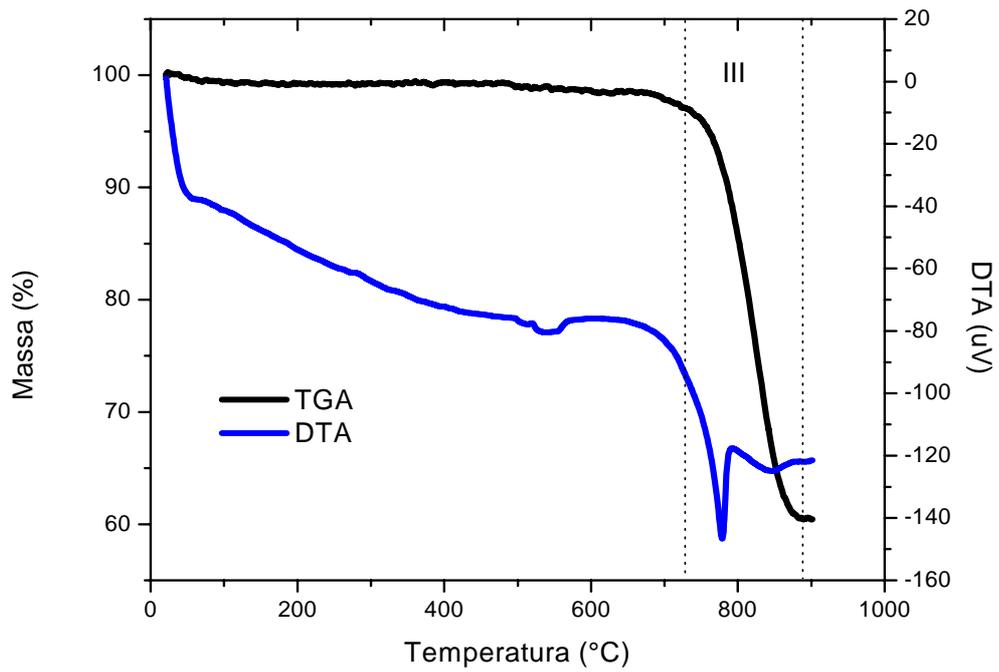


Figura 36. Curvas termogravimétricas TGA/DTA do catalisador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

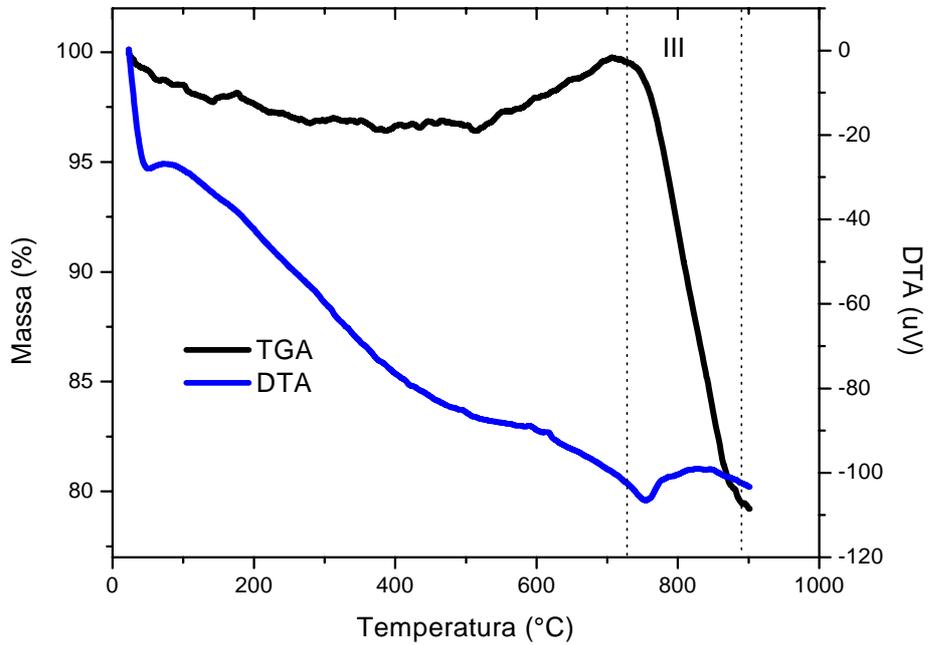


Figura 37. Curvas termogravimétricas TGA/DTA do catalisador $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$

Os valores percentuais das etapas de perda de massa associados à decomposição dos catalisadores estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5: Quantificação das etapas de perda de massa associadas à decomposição dos compósitos metal-quitosana e catalisadores

Amostras ↓	Faixa de Temperatura (°C)			Perda massa (%)			Perda Total (%)
	I	II	III	I	II	III	
Ti-quitosana	25 -168	168- 368	368 - 520	89,05	4,30	4,35	97,8
Sn-quitosana	36 - 189	189- 440	405 - 545	68,5	20,15	7,4	96
MoO ₃ /TiO ₂	-	-	720 - 850	-	-	37	37
MoO ₃ /SnO ₂	-	-	715 - 875	-	-	20	20

5.3 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As Figuras 38 e 39 mostram isotermas de adsorção a 77 K dos óxidos comerciais, dos óxidos sintetizados e dos catalisadores. De acordo com a classificação da IUPAC²⁰, os óxidos de titânio e estanho comercial, possuem isotermas do tipo III característicos de materiais não-porosos, resultantes da fraca interação gás-sólido, ou seja, as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si em comparação com as moléculas da amostra.²¹

Verifica-se nas isotermas das amostras, TiO_{2(s)} e SnO_{2(s)}, presença de histerese, estando associado à condensação do capilar em estruturas mesoporosas. Observa-se que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, indicando uma distribuição de tamanho e formatos de poros bem definidos. A histerese encontrado é do tipo H 2, caracterizado por materiais cujo poros são regulares, na forma de gargalo estreito e corpo longo (poros em forma de tinteiro). Enquanto, o formato da isoterma é do tipo IV, característicos de adsorventes porosos.²¹

Os valores da área superficial das amostras complexadas com quitosana sintetizadas neste trabalho, estão similares ao relatado na literatura^{22,23} que utilizam outros métodos de síntese, comprovando a eficácia da metodologia proposta por Valentine¹⁵ *et. al.*

A impregnação do molibdênio modificou as propriedades texturais em relação aos materiais obtidos via complexação metal-quitosana, ocorrendo uma diminuição significativa na área superficial e na capacidade de adsorção. As isotermas

referente aos catalisadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$, conforme pode ser observado nas Figuras 37 e 38, apresentam similaridade aos materiais antes da impregnação, tipo IV, características de estruturas mesoporosas. A histerese referente aos catalisadores apresentou pequenas diferenças. O catalisador $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ apresenta um aspecto do modelo H2, enquanto para o $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ demonstra histerese do tipo H2 mesclada com a do tipo H3 indicando a presença poros em forma de fenda e gargalo estreito e corpo longo¹⁷ (poros em forma de tinteiro), possivelmente devido à maior concentração de molibdênio neste catalisador.

Valente *et.al.*,²⁴ sintetizaram catalisadores a base de Mo-Sn por co-precipitação para oxidação do metanol, usando diferentes razões mássicas. O valor da área superficial do $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ sintetizado neste trabalho, está similar ao relatado por Valente *et. al.*,²⁴ para um catalisador $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$ de composição mássica análoga, estando em torno de $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

Uma série de catalisadores do tipo $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ foram sintetizados a partir da impregnação a seco, variando a concentração de molibdênio. Os resultados obtidos constataram uma diminuição progressiva da área superficial, entre 74 a $52 \text{ m}^2/\text{g}$, à medida que a concentração de molibdênio aumentou de 0 a $20\text{wt}\%$, respectivamente⁶. Essa tendência assemelha-se ao resultado encontrado neste trabalho, próximo a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, visto que a proporção mássica obtida neste trabalho foi de $37\text{wt}\%$.

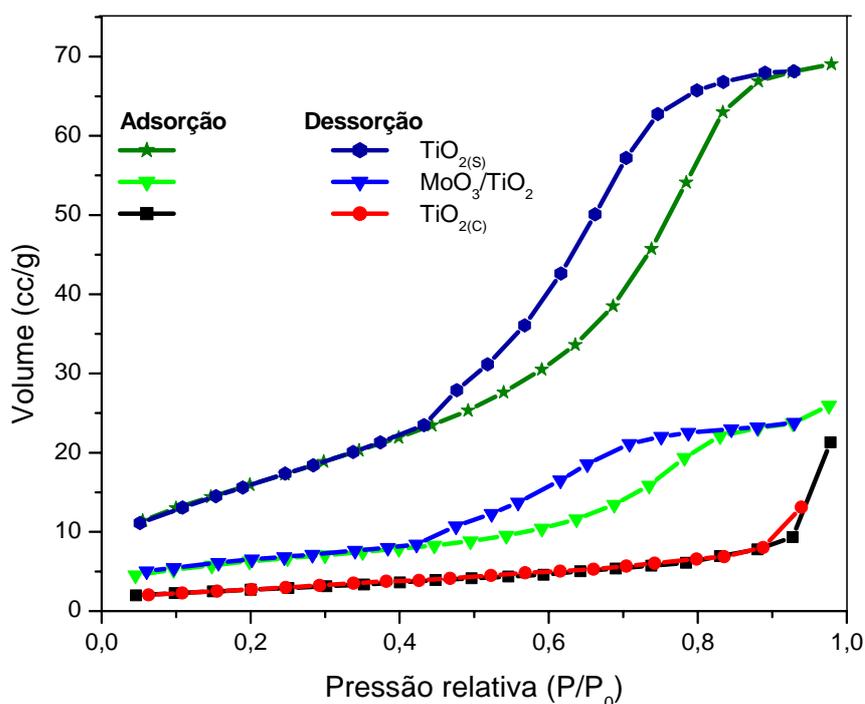


Figura 38. Isotermas de adsorção e dessorção para as amostra de titânio

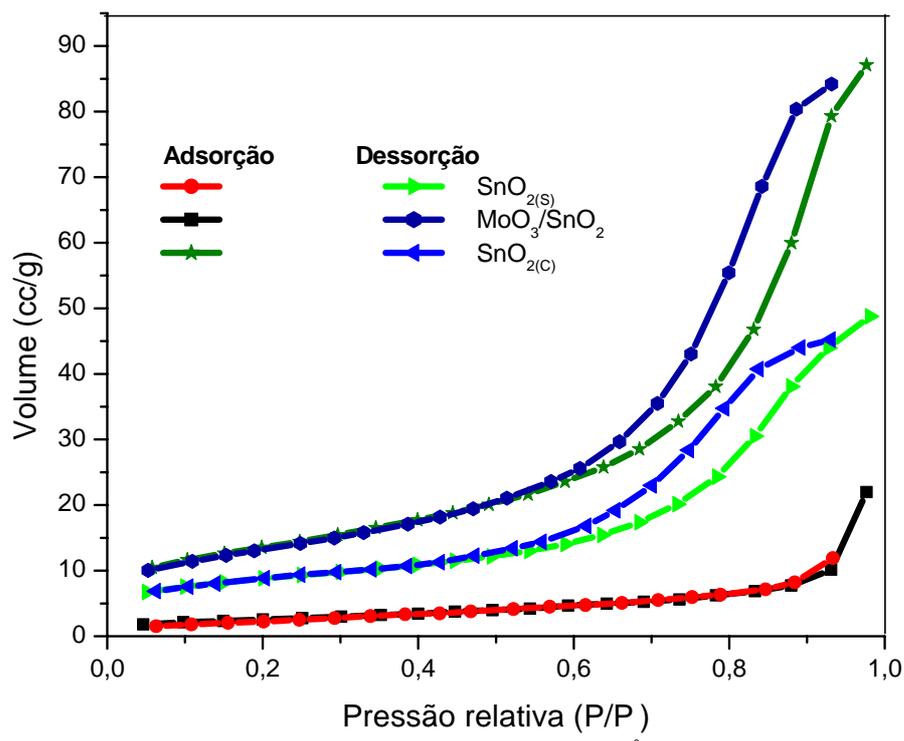


Figura 39. Isothermas de adsorção e dessorção para as amostra de estanho

As curvas de distribuição do diâmetro de poros pelo método de BJH para os catalisadores e amostras puras, são mostradas nas Figuras 40 e 41.

A partir das figuras, pode-se constatar que as amostras utilizando o biopolímero apresentaram a grande maioria de seus poros situados na faixa de 36 a 100 Å para o titânio e 36 a 250 Å para o estanho, confirmando a estrutura mesoporosa demonstrada pelas respectivas isotermas.

No gráfico de distribuição de diâmetro médio de poros, para os catalisadores, é possível observar a significativa diminuição de volume de adsorvato no sólido e diminuição da concentração de diâmetros de poros independentemente do suporte utilizado atribuída pela ocupação do óxido de molibdênio nos poros dos óxidos de titânio e estanho. Esta modificação das propriedades texturais torna-se mais acentuado no catalisador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, pois apresenta maior concentração de molibdênio.

Uma possibilidade para contornar este decaimento nas propriedades texturais, área superficial específica e volume de poros, seria a obtenção concomitante de ambos os óxidos via complexação metal-quitosana.

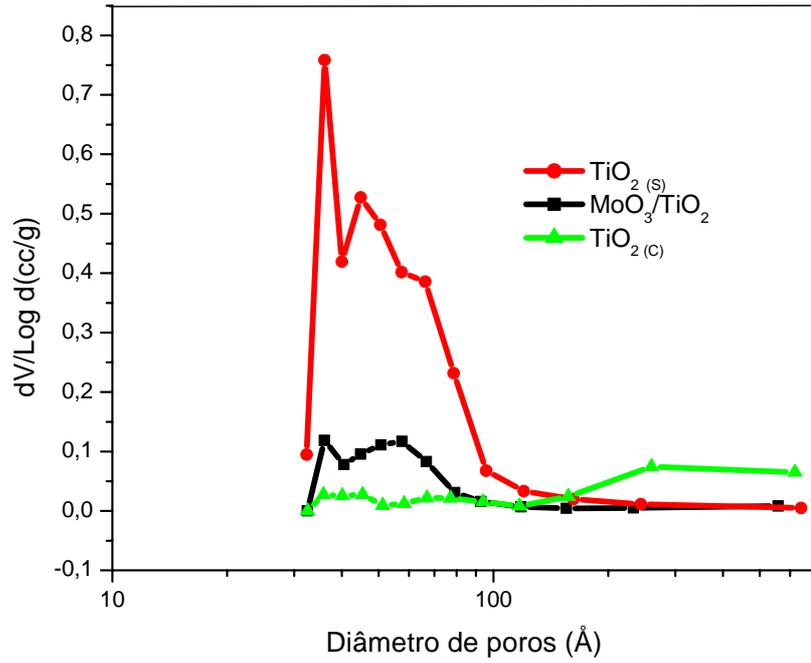


Figura 40. Distribuição do volume de poros das amostras de titânio

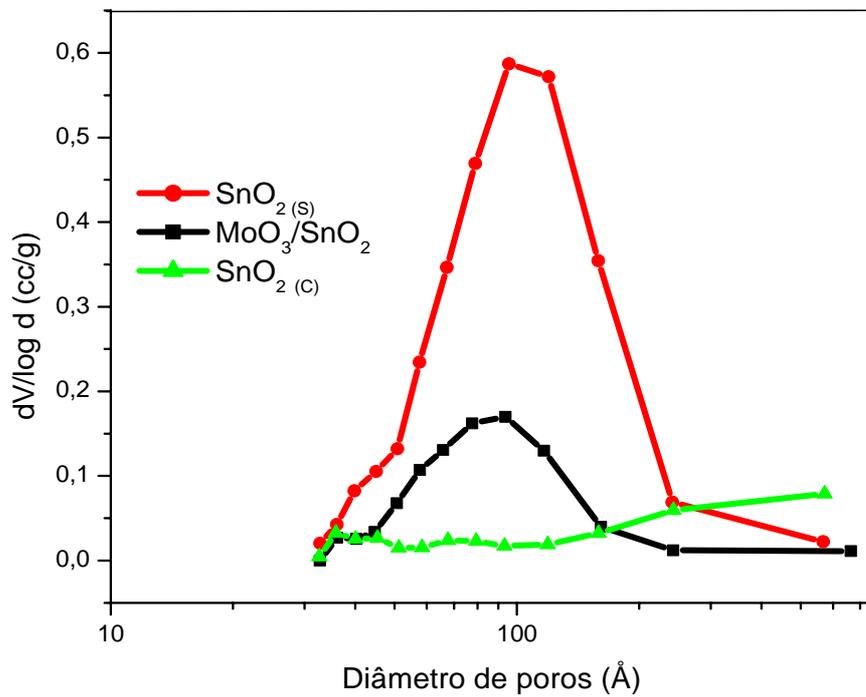


Figura 41. Distribuição de poros das amostras de estanho

A Tabela 6 indica os valores das propriedades físicas das amostras antes e após a impregnação com molibdênio, bem como dos óxidos comerciais.

Tabela 6: Propriedades físicas dos catalisadores.

Amostras	Volume de Poro (cm ³ /g)	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro de Poro (Å)
TiO _{2(C)}	0,030	10	36
TiO _{2(S)}	0,114	60	36
SnO _{2(C)}	0,033	9,5	36
SnO _{2(S)}	0,138	48	96
MoO ₃ /TiO ₂	0,043	22	36
MoO ₃ /SnO ₂	0,070	30	76

5.4 Temperatura Programada de Dessorção de Amônia

As análises de dessorção a temperatura programada (TPD), utilizando amônia, foram empregadas para determinar qualitativamente os sítios de adsorção de natureza ácida. As curvas ou picos obtido no TPD-NH₃ são geralmente distribuídos em duas regiões: a baixa temperatura (BT, T<400°C) e a alta temperatura (AT >400°C). Os picos na região AT, são atribuídos para dessorção de amônia que apresentam sítios ácidos fortes de Lewis e Brösted, enquanto os picos localizados na região BT estão relacionados aos sítios ácido fracos.²⁵

As Figuras 42 e 43 apresentam as curvas de dessorção à temperatura programada (DTP-NH₃) das amostras comerciais TiO₂ e SnO₂. Os resultados mostram um único pico na faixa de 200 a 250°C atribuído dessorção de água adsorvida nestes materiais, caracterizando um sítio ácido fraco. Os dados obtidos apresentam similiaridade com a literatura.²⁶

Os perfis das curvas de TPD para os catalisadores indicam claramente que a impregnação do molibdênio alterou as propriedades ácidas do sólido. Como pode ser observado, os catalisadores apresentam sítios ácidos fracos e moderados a fortes no intervalo de 200 a 600°C, tendo o MoO₃/SnO₂, apresentado maior intensidade destes sítios. Os resultados encontrados para os catalisadores encontram-se coerentes aos reportados pela literatura.^{27,28}

As espécies de molibdênio podem atuar como sítios ácidos de Lewis ou Brønsted dando origem a espécies NH_3 ou íons amônio NH_4^+ , respectivamente não podendo ser distinguindo pelo TPD - NH_3 ²⁶.

Figura 42. Perfis das curvas de TPD- NH_3 para o material TiO_2 e do catalisador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Figura 43. Perfis das curvas de TPD- NH_3 para o material SnO_2 e do catalisador $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$

5.5 Testes Catalíticos em Reações de Esterificação

No presente estudo, o desempenho dos catalisadores sintetizados e dos materiais TiO_2 e SnO_2 foram avaliados a em diferentes parâmetros operacionais na reação de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja.

5.5.1 Testes Catalíticos para as Amostras TiO_2 e SnO_2

Inicialmente foram realizadas reações com os óxidos de titânio e estanho obtidos a partir da complexação metal-quitosana, afim de avaliar a influência da impregnação do molibdênio. Estes foram testados em reações de esterificação de ácidos graxos a 120°C , 140°C e 160°C durante de 1 hora. Os resultados são mostrados na Figura 44 e tabela 7.

Os rendimentos obtidos para esterificação comprovam que essa reação pode ocorrer sem adição de catalisadores e nesse caso, o próprio ácido graxo, atuaria como catalisador (autocatalítica). Todavia, não apresentam resultados satisfatórios por apresentarem sítios fracos de Brønsted.²⁹ Assim, para fins de comparação, as reações foram realizadas na ausência de catalisador.

Através dos resultados constatamos que tanto o titânio como o estanho não apresentaram rendimentos satisfatórios frente à reação de esterificação. Estes resultados podem estar relacionados com a baixa acidez destes sólidos comprovados pelas análises de TPD- NH_3 .

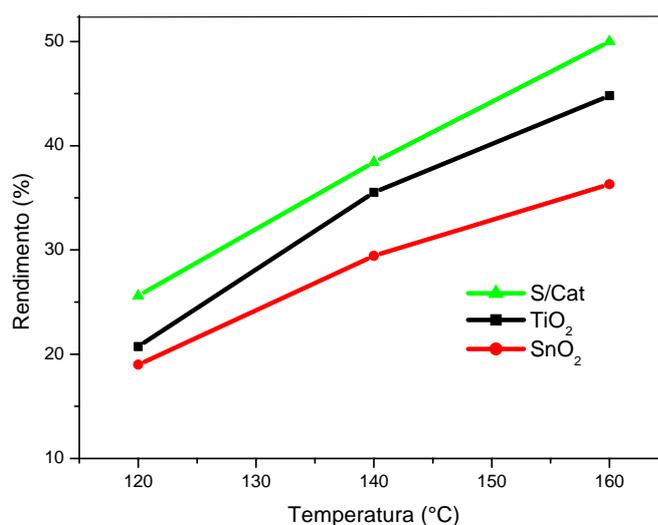


Figura 44. Rendimentos em ésteres metílicos para os óxidos de titânio e estanho

Tabela 7: Conversão de ácidos graxos em diferentes temperaturas

Temperatura ↓ Rendimento →	TiO ₂	SnO ₂	S/catalisador
120°C	20,73	19	25,6
140°C	35,53	29,44	38,41
160°C	44,81	36,3	50

5.5.2 Testes Catalíticos para os Catalisadores MoO₃/TiO₂ e MoO₃/SnO₂

Os catalisadores sintetizados foram testados frente a reação de esterificação, avaliando a influência de dois parâmetros reacionais: o tempo e temperatura.

5.5.2.1 Influência do Tempo Reacional na Atividade Catalítica

Os catalisadores sintetizados foram testados durante 1, 2, 4 e 6 horas, a 140 e 160°C e proporção molar Metanol/ácido graxo/ de (400/100) e 1% em massa de catalisador, afim de investigar a influência do tempo reacional na atividade catalítica destes materiais. Os resultados são mostrados nas Tabelas 8 e 9 e ilustrados nas Figuras 45 e 46.

Os resultados dos testes catalíticos comprovam que a impregnação do óxido de molibdênio nos óxidos de titânio e estanho foi eficaz, visto que, ambos os catalisadores apresentaram atividade frente à reação de esterificação.

Considerando os resultados experimentais e o incremento da acidez após a impregnação do molibdênio, pode-se concluir que a acidez tem uma influência direta sobre a atividade dos catalisadores.

Tabela 8: Conversão de ácidos graxos em diferentes tempos reacionais a 140°C.

Tempo ↓ Rendimento →	MoO ₃ /TiO ₂	MoO ₃ /SnO ₂	S/catalisador
1	26	27	17
2	56	49	37

4	67	70	65
6	67	74	67

Tabela 9: Conversão de ácidos graxos em diferentes tempo reacionais a 160°C

Tempo Rendimento	MoO ₃ /TiO ₂	MoO ₃ /SnO ₂	S/catalisador
1	44	37	32
2	61	70	51
4	80	80	76
6	87	82	77

Como mostrado nas figuras 45 e 46, a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos aumenta significativamente à medida que se aumenta o tempo reacional, porém com o decorrer da reação o ponto de equilíbrio foi gradativamente alcançado, estando em conformidade com outros trabalhos.²⁹

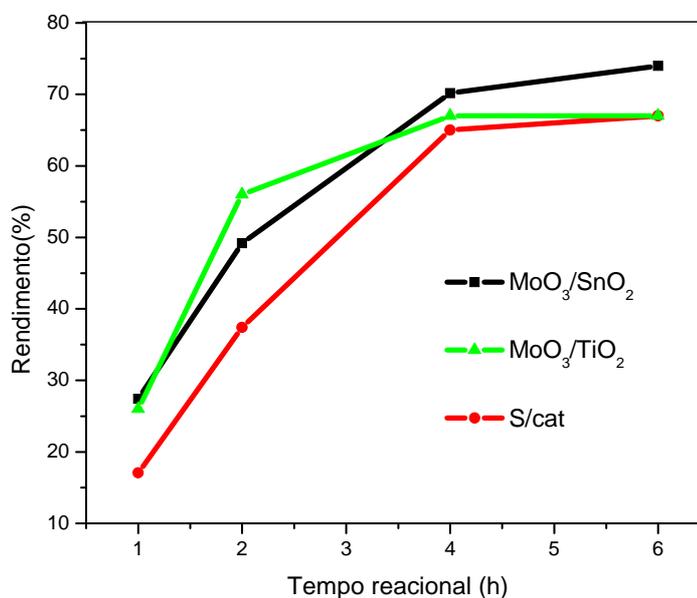


Figura 45. Rendimentos em ésteres metílicos para os catalisadores a 140°C em diferentes tempos reacionais

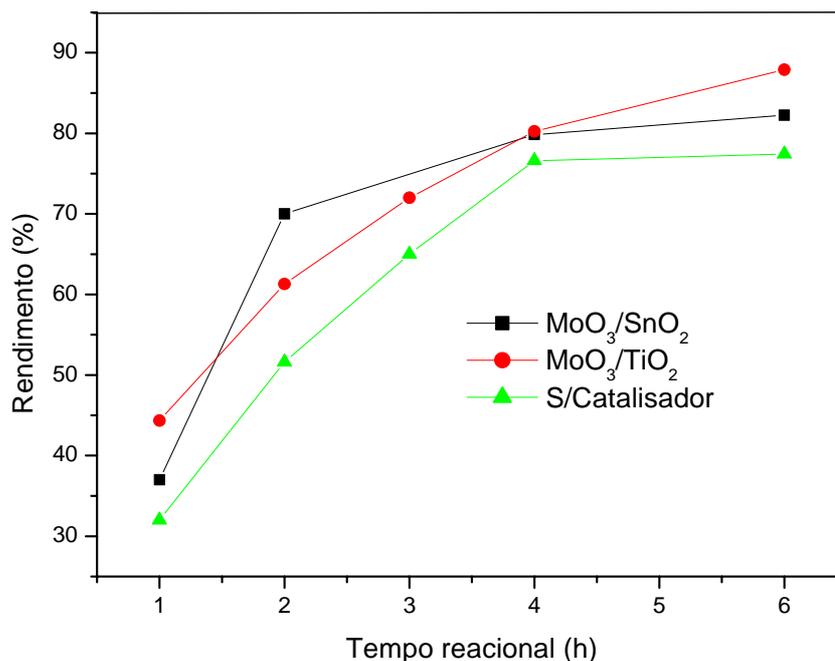


Figura 46. Rendimentos em ésteres metílicos para os catalisadores a 160°C em diferentes tempos reacionais

A partir dos dados experimentais é possível observar que o rendimento aumenta significativamente em 2 horas de reação, e após esse tempo o rendimento atinge uma certa saturação, onde ocorre pouca variação na conversão principalmente na temperatura de 140°C.

Podemos observar que a atividade catalítica para ambos os catalisadores é bastante similar mesmo possuindo concentração de molibdênio diferente. Segundo Herrmann et.al.,²³ um sistema contendo uma alta concentração de Mo formam polimolibdatos, proporcionando um decréscimo da atividade catalítica. Apesar do SnO₂ apresentar um teor de molibdênio inferior ao TiO₂, ambos apresentaram resultados similares comprovando o relato de Herman et. al.²³

5.5.2.2 Influência da Temperatura na Atividade Catalítica

Pode-se observar na Figura 47, que o rendimento em biodiesel aumenta de acordo com o aumento da temperatura. Geralmente, a alta temperatura contribui para o aumento da taxa de reação e conversão, pois a alta barreira energética

necessária para conversão dos reagentes (ácido graxo e metanol) em produtos (éster metílico e água) é beneficiada através do aumento da temperatura.

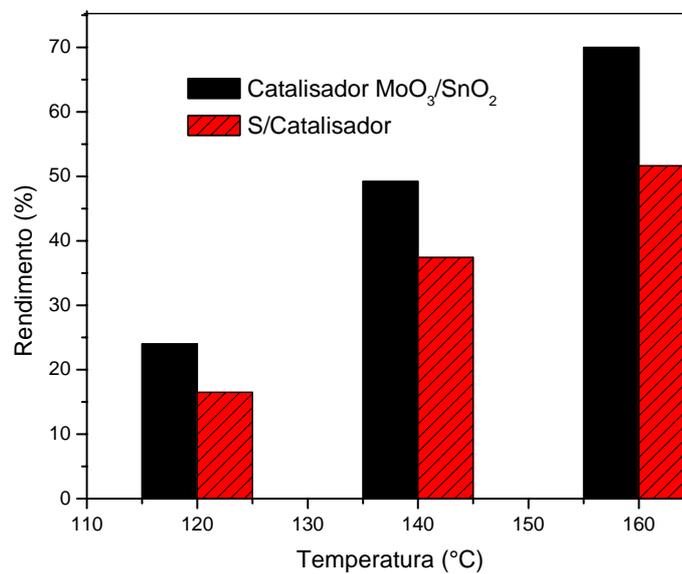


Figura 47. Rendimento para diferentes temperaturas em 2 horas de reação

6 Conclusão

A síntese dos catalisadores via o método complexação metal-quitosana demonstraram resultados satisfatórios em comparação à outras rotas de obtenção, proporcionado ao material propriedades texturais, como, área superficial, volume e diâmetro de poros em relação aos óxidos comerciais. Porém, após a impregnação do óxido de molibdênio ocorreu uma diminuição significativa das propriedades físicas dos catalisadores. Assim, estudos mais detalhados devem ser abordados, a fim de contornar o decaimento das propriedades texturais.

Apesar das amostras antes da impregnação, apresentaram propriedades texturais superiores quando compradas após a impregnação, esses fatores não influenciaram em termos de rendimento. Entretanto, a impregnação tornou os sistemas catalíticos mais ácidos em comparação ao TiO_2 (s) e SnO_2 (s), proporcionado mudanças significativas na atividade catalítica.

Os resultados, permitem concluir que os sistemas catalíticos apresentaram atividade catalítica frente à reação de esterificação, em relação às reações não catalisadas, indicando que a acidez é um dos parâmetros para que o catalisador torne-se ativo frente as reações de esterificação de ácidos graxos.

7 PERSPECTIVAS

Através dos resultados mostrado neste trabalho temos como perspectivas os seguintes tópicos:

- Obtenção concomitante dos óxidos, afim de contorna o descrécimo das propriedades texturais;
- Testes de reuso dos catalisadores;
- Avaliar diferentes proporções de molibdênio impregnados sobre o TiO_2 e SnO_2 verificando suas propriedades e atividade catalítica;
- Utilizar a espectroscopia Raman e a técnica termogravimétrica para determina se ocorreu lixiviação do molibdênio no biodiesel e nos catalisadores, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] Sahoo, S.; Abhisek Sasmal, A.; Nanda, R.; Phani, A. R.; Nayak, P.L.; **Synthesis of Chitosan–Polycaprolactone Blend for Control Delivery of Ofloxacin Drug.** Carbohydrate Polymers, 79, p. 106 – 113, 2010.
- [2] Prado, A. G. S.; Torres, J. D.; Faria, E. A.; Dias, S. C. L.; **Comparative Adsorption Studies of Indigo Carmine Dye on Chitin and Chitosan.** Journal of Colloid and Interface Science, 277, p.43 – 47, 2004.
- [3] Almerindo, G.*; Monteiro, R. A. ; Meneghetti, S. M. P.;Meneghetti, M. R. ; Fajardo, H.; Probst, L. F.; **Catalisador Heterogêneo MgO Obtido por Diferentes Métodos para a Produção de Biodiesel - Rota Etílica.** II Congresso Brasileiro de Biodiesel, 2007.
- [4] ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S.; NAGY, K. S. A.; EWEIS, M.; **Surface Modification of Polypropylene Films by Chitosan and Chitosan/Pectin Multilayer.** Carbohydrate Polymers, 71, p. 187–195, 2008.
- [5] Popescu, D. A.; Verduraz, F. B.; **Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂.** Catalysis Today, 70, p.139 – 154, 2001.
- [6] Matralis, H.; Theret, S.;Bastians, H. P.;Ruwet, M.;Grange, P.;**Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia Using MoO₃/TiO₂: Catalyst Structure and Activity.** Applied Catalysis B: Environmental, 5, 271 – 281, 1995.
- [7] Daturi, M.; Appel, G. L.;**Infrared Spectroscopic Studies of Surface Properties of Mo/SnO₂ Catalyst.** Journal of Catalysis, 209, p. 427 – 432, 2002.
- [8] Ono, T.; Kakagawa, Y.; Miyata, H.; Kubokawa, Y. **Catalytic Activity of MoO₃ and V₂O₅ Highly Dispersed on TiO₂ for Oxidation Reactions.** The chemical Society of Japan 57, p.1205 -1210, 1984.
- [9] Oha, C.; Yoona, S.; Kima, E.; Hanb, J.;Hoeil Chunga, H.; Jeongb J. H.; **Non-destructive Determination of TiO₂ Concentration in Cream Formulation using**

Raman Spectroscopy. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 53, p. 762 – 766, 2010.

[10] Seguin, L.; Figlarz, M.; Cavagnat, I. R.; Lasskgues, J. C.; **Infrared and Raman Spectra of MoO₃, Molybdenum Trioxides and MoO₃ . xH₂O Molybdenum Trioxide Hydrates.** Spectrochimica Acta Part A, 51, p. 1323 – 1344, 1995.

[11] Liu,D.; W. W. Lei W. W.; Hao,J.; Liu, D. D.; Liu,B. B.; Wang,X.; Chen,X. H.; Cui,Q. L.; Zou, G. T.;Liu, J.; Jiang, S.; **High-Pressure Raman Scattering and x-Ray Diffraction of Phase Transitions in MoO₃.** Journal of Applied Physics, 105, n° 23513, 2009.

[12] Silva, R. B.; Alcides Fernandes Lima Neto, A. F. L.;Santos, L. S. S.; Lima, J. R. O.; Chaves, M. H.; Junior, J. R. S.; Lima, G. M.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.;**Catalysts of Cu(II) and Co(II) Íons Adsorbed in Chitosan used in Transesterification of Soybean and Babassu Oils – A new Route for Biodiesel Syntheses.** Bioresource Technology, 99, p.6793 – 6798, 2008.

[13] P.G. Li, P. G.; Lei, M.; Tanga, W. H.; Guoa, X.; Wangb, X.; **Facile Route to Straight SnO₂ Nanowires and Their Optical Properties.** Journal of Alloys and Compounds, 477, p.515–518, 2009.

[14] Batizill, M.; Dielbold, U.;**The surface and materials science of tin oxide.** Progress in Surface Science, 79, p.47 – 154, 2005.

[15] Fajardo, H.; Martins, A. O.; Almeida, R. M.; Noda, L. K.; Probst, L. F. D.; Carreño, N. L. V.; Valentini, A.; **Synthesis of Mesoporous Al₂O₃ Macrospheres using the Biopolymer Chitosan as a Template: A Novel Active Catalyst System for CO₂ Reforming of Methane.** Materials Letters, 59, p.3963 – 3967, 2005.

[16] Mothé, C. G.; Azevedo, A. D.; **Análise Térmica de Materiais.** Artibler Editora Ltda, São Paulo –SP, 2009.

[17] Wang, S., Journal American chemical Society, 130, 8126-8127

- [18] Medeiros, P. R. S.; Appel, L.G.; **The Influence of the Ce-Mo-Sn Preparation Methods on Ethanol Oxidation.** Applied Catalysis, 231, p. 125 – 130, 2002.
- [19] Herrmann, J. M.; Villain, F.; Appel, L. G.; **Characterization of Mo–Sn–O System by Means of Raman Spectroscopy and Electrical Conductivity Measurements.** Applied Catalysis A, 240, p.177 – 182, 2003.
- [20] Sing, W. S. K.; Everett, D. H.; Moscou, L.; Haul, R. A. W.; Pierotti, R. A.; **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.** International Union of Pure and Applied Chemistry, 57, p.603 – 619, 1985.
- [21] Gregg, J. S.; Sing, W. S. K.; **Adsorption, Surface Area and Porosity.** Academic Press INC. (London), Second Edition, 1982.
- [22] Hangchun, H. ; Wachs, I. E.; Bare, S. R.; **Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L3-Edge XANES.** Journal Physical Chemical, 99, p.10897 -10910, 1995.
- [23] Gonçalves, F.; Medeiros, P. R. S. Eon, J. G. Appel, L. G.; **Active Sites for Ethanol Oxidation over SnO₂-Supported Molybdenum Oxides.** Applied Catalysis A, 193, p.195 – 202, 2000.
- [24] Valente, N. G.; Arrúa, L. A.; Cadús, L. E.; **Structure and Activity of Sn-Mo-O Catalysts: Partial Oxidation of Methanol.** Applied Catalysis A, 205, p.201 – 204, 2001.
- [25] Kemdeo, S. M.; Sapkab, V.S.; Chaudhari, G. N.; **TiO₂–SiO₂ Mixed Oxide Supported MoO₃ Catalyst: Physicochemical Characterization and Activities in Nitration of Phenol.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 323, p.70 – 77, 2010.

- [26] Nova, I.; Casagrande, L.; Lietti, L.; Dall'Acqua, L.; Giamello, E.; Forzatti, P.; **Characterization and Reactivity of TiO₂-supported MoO₃ De-Nox SCR Catalysts.**; Applied Catalysis B: Environmental, 17, p.245 – 258, 1998.
- [27] Sarkar, A.; Sudip K. Ghosh, S. K.; Pramanika, P.; **Investigation of the Catalytic Efficiency of a New Mesoporous Catalyst SnO₂/WO₃ Towards Oleic Acid Esterification.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 327, p.73–79, 2010.
- [28] Nova, L.; Lietti, L.; Casagrande, L.; Dall'Acqua, L.; Giamello, E.; Forzatti, P.; **Characterization and Reactivity of TiO₂-Supported MoO₃ De-Nox SCR Catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, 17, p. 245 – 258, 1998.
- [29] Mello, V. M.; Pousa, G. P. A. G.; Pereira, M. S. C.; Dias, I. M.; Suarez, P. A. Z.; **Metal Oxides as Heterogeneous Catalysts for Esterification of Fatty Acids Obtained from Soybean Oil.** Fuel Processing Technology, 92, p.53 – 57, 2011.
- [30] Park, Y. M.; Chung, S. H.; Eom, H. J.; Lee, J. S.; Kwan-Young Lee, K. Y.; **Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil).** Bioresource Technology, 100, p.6589 – 6593, 2010.

Anexo 1

Obtenção de Ácidos Graxos

Os ácidos graxos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir do óleo de soja, para a condução das reações de esterificação.

O processo teve início com a saponificação do óleo, utilizando-se um béquer de 1L contendo um agitador magnético onde foram misturados 200g de óleo de soja e 250 mL de NaOH. A reação foi conduzida em um banho-maria montado em uma chapa aquecedora a 70°C, onde permaneceu sob agitação contínua por aproximadamente 3 horas (Figura 48) até a formação do sabão (Figura 49).



Figura 48. Saponificação do óleo de soja



Figura 49. Sabão obtido da saponificação do óleo de soja

Após a saponificação, o sabão foi transferido para um béquer de 2L e diluído em água destilada até o volume de 1,5L, onde permaneceu sob agitação, em

um agitador mecânico, por 30 minutos até obtenção de um sabão líquido. Em seguida foi adicionado aproximadamente 300 mL de HCl 5M até a formação de uma massa branca pastosa (ácido graxo impuro).

A massa obtida foi separada com o auxílio de uma funil de separação e transferida para um béquer de 1L, onde foi aquecida diretamente na chapa aquecedora (Figura 50) até separação da água e do ácido graxo (Figura 51). Em seguida o ácido graxo foi transferido para um funil de decantação (Figura 52) e lavado com água destilada quente (para não haver contaminação com HCl) por aproximadamente 10 vezes até pH 5 ou 6.

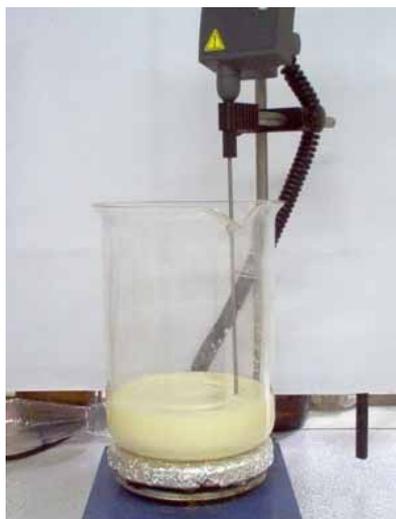


Figura 50. Processo de separação do ácido graxo e água. T = 80°C

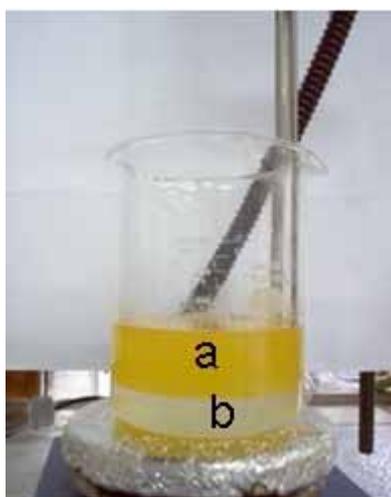


Figura 51. Ácido graxo (a); água (b).



Figura 52. Eliminação do HCl

O ácido graxo foi diluído com éter etílico na proporção de 1:1. Então foi adicionado MgSO_4 (agente dessecante) sob agitação por 10 minutos (Figura 53). O sulfato foi então retirado e em seguida adicionou-se carvão ativado (utilizado como um pré-filtro, possibilitando assim uma retirada de parte das impurezas através de

adsorção molecular) onde permaneceu sob agitação por aproximadamente 30 minutos (Figura 54).

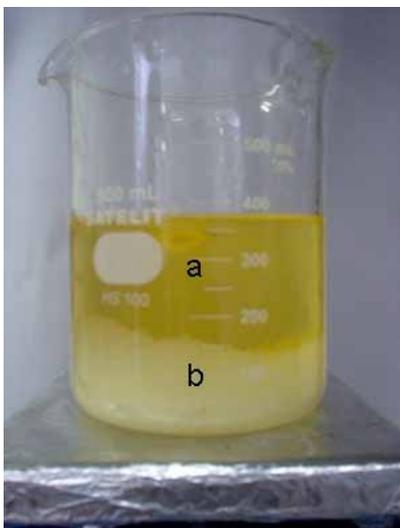


Figura 53. Ácido graxo + Éter etílico 1:1 (a);
Sulfato de Magnésio (b).



Figura 54. Ácido graxo + carvão
ativado

Por fim o carvão foi separado com auxílio de um funil de Buchner (Figura 55). A solução foi então transferida para um balão de 250 mL, onde foi acoplado a um rota evaporador por aproximadamente 4 horas e em seguida permaneceu sob vácuo total até eliminação do solvente (éter etílico). O ácido graxo foi transferido para um vidro com tampa e acondicionado em um freezer.



Figura 55. Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com o auxílio de um funil sinterizado