



**UnB - Universidade de Brasília**  
Instituto de Química



**MARIANE MARINO HENZ**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS  
MODIFICADOS COM ESTANHO**

**Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Grace Ferreira Ghesti  
Coorientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília DF**

**2016**



**UnB - Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química**



# **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDOS MODIFICADOS COM ESTANHO**

**Mariane Marino Henz**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de Brasília como  
parte do requisito para obtenção do título de  
Mestre em Química

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Grace Ferreira Ghesti  
Coorientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília DF**

**2016**



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Mariane Marino Henz**, matrícula nº **14/0106120**, intitulada “**Preparação, Caracterização e Aplicação de Heteropoliácidos Modificados com Estanho**”, apresentada no (a) Auditório do CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 6 de junho de 2016.

Profª Drª Grace Ferreira Ghesti  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Alves Dias  
Membro Titular (IQ/UnB)

Drª Adriana Linhares Drummond  
Membro Titular (IFB)

Drª Luciana Diniz Borges  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 6 de junho de 2016.

“Science has not yet taught us if madness is or is not  
the sublimity of the intelligence.”

Edgar Allan Poe

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida, pela compreensão e paciência demonstradas. Nunca me deixando desistir dos meus sonhos e sempre me guiando a tomar as decisões mais sábias.

Agradeço especialmente a minha orientadora, amiga e mestra cervejeira, Prof.<sup>a</sup> Doutora Grace Ferreira Ghesti, pela sua disponibilidade que, mesmo tendo que cuidar do Theozinho, nunca deixou de me apoiar incondicionalmente e me acompanhar na realização deste trabalho. Não posso esquecer a sua grande contribuição para meu crescimento tanto profissional quanto pessoal, desde os tempos da graduação. Eternamente grata por todo seu apoio.

Ao meu coorientador, Prof. Doutor Julio Lemos de Macedo, por todo o conhecimento a mim transmitido. Suas críticas construtivas, discussões e reflexões foram fundamentais ao longo de todo o percurso.

Aos meus queridos amigos do Laboratório de Catálise que tornaram os dias de trabalho muito mais prazerosos, e os congressos muito mais divertidos. Em especial ao Lourenço pela amizade e companheirismo nas divagações e indagações da vida. À Munique pelos constantes favores prestados. “Kirida, tá na Unb?” deve ter sido—a mensagem de texto que você mais recebeu ultimamente. Ao senhor Werneburg, brevemente ouviremos sobre suas leis. À Estelle pela ajuda nas análises de caracterização dos catalisadores.

Brasília, Maio de 2016.

Mariane Marino Henz

## Resumo

A tendência a favor da sustentabilidade faz com que cresça o interesse pela química verde e o desenvolvimento de processos ambientalmente amigáveis, seja pela reutilização de resíduos industriais, ou ainda utilizando a catálise heterogênea. Nesse sentido, esse trabalho visa a modificação do catalisador heteropoliácido homogêneo,  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW), com a inserção de estanho em sua estrutura secundária, com o intuito de tornar o catalisador heterogêneo, para posterior aplicação nas reações de esterificação do ácido láctico. Os catalisadores foram preparados via troca iônica clássica em solução aquosa com cátions Sn(II) e por uma nova rota sintética, sem a utilização de solventes, a qual consiste em uma reação em estado sólido entre estanho metálico e HPW. Em ambos os casos, análises de espectroscopia no IV e DRX evidenciaram que a estrutura de Keggin do HPW foi preservada e a inserção do estanho acarretou no aumento do número de sítios ácidos ( $1,003 \text{ mmolg}^{-1}$ ) quando comparado ao HPW comercial ( $0,959 \text{ mmolg}^{-1}$ ). Todos os materiais preparados se mostraram ativos nas reações de esterificação do ácido láctico com metanol, etanol, octanol e álcool benzílico, apresentando valores de conversão e seletividade superiores aos reportados na literatura. Contudo, os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores preparados em estado sólido nas reações com octanol, apresentando valores de 95% de conversão e 100% de seletividade do éster em 2 horas de reação à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando a razão molar de 1:6 (ácido:álcool). O que indica que o mecanismo de reação da catálise heterogênea é influenciado pelo tamanho da cadeia do álcool. Os cálculos de atividade catalítica (TON) também confirmaram a maior atividade dos catalisadores preparados pelo novo método, evidenciando que a preparação mais ambientalmente amigável apresenta grande potencial para aplicação industrial, estando de acordo com os preceitos da química verde.

Palavras-chave: Heteropoliácido, Estanho, Catálise Heterogênea, Ácido láctico, Esterificação.

## Abstract

Trend towards sustainability makes the interest in green chemistry and the development of environmentally friendly processes grows, either by reuse of industrial waste, or yet using the heterogeneous catalysis. Thus, the main purpose of this work is the modification of the homogenous heteropolyacid catalyst, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPW), with tin insertion into its secondary structure, in order to make it a heterogeneous catalyst, for subsequent application in the esterification reactions of lactic acid. The catalysts were prepared via classical ion exchange with Sn (II) in aqueous solution and by a new synthetic route without the use of solvents, which consists of a solid-state reaction between metallic tin and HPW. In both cases, FT-IR and XRD measurements evidenced that the Keggin structure of HPW has been preserved and tin insertion provided an increase in the number of acid sites (1.003 mmolg<sup>-1</sup>) when compared to commercial HPW (0.959 mmolg<sup>-1</sup>). All materials were active in lactic acid esterification with methanol, ethanol, octanol and benzyl alcohol, showing higher values of conversion and selectivity than those reported in the literature. Nevertheless, the best results were obtained with the catalysts prepared in solid-state reactions with octanol, reflecting in values of 95% conversion and 100% selectivity to ester in just 2 h of reaction at 80 °C, using a molar ratio of 1:6 (acid:alcohol). This indicates that the heterogeneous catalysis reaction mechanism is influenced by the size of alcohol chain. The catalytic activity calculations (TON) also confirmed the higher activity for the catalysts prepared by the novel method, indicating that the more environmentally friendly preparation has great potential for industrial application and it is in accordance with the principles of green chemistry.

Keywords: Heteropolyacid, Tin, Heterogeneous Catalysts, Lactic Acid, Esterification

## Sumário

Lista de Tabelas .....	xi
Lista de Figuras .....	xii
<b>Introdução e Objetivos</b> .....	<b>14</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1. <b>Ácido Lático</b> .....	<b>17</b>
1.2. <b>Catálise</b> .....	<b>23</b>
1.3. <b>Polioxometalatos</b> .....	<b>25</b>
1.4. <b>Heteropoliácidos</b> .....	<b>28</b>
1.4.1. Modificação de heteropoliácidos.....	28
1.5. <b>Reação de esterificação do ácido lático</b> .....	<b>32</b>
1.6. <b>Objetivos do trabalho</b> .....	<b>36</b>
1.6.1. Objetivo Geral .....	36
1.6.2. Objetivos Específicos.....	36
<b>Parte experimental</b> .....	<b>38</b>
<b>2. EXPERIMENTAL</b> .....	<b>39</b>
2.1. <b>Materiais</b> .....	<b>39</b>
2.2. <b>Preparação dos catalisadores</b> .....	<b>40</b>
2.2.1. Síntese do catalisador pelo método tradicional de troca iônica .....	41
2.2.2. Síntese do catalisador pelo novo método em estado sólido .....	42
2.3. <b>Identificação das amostras</b> .....	<b>44</b>
2.4. <b>Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>45</b>
2.4.1. Adsorção gasosa de Piridina .....	45
2.4.2. Análises Térmicas.....	46
2.4.3. Medidas no Infravermelho (IV).....	46
2.4.4. Difração de Raios X (DRX) .....	47
2.4.5. Fluorescência de Raios X (FRX/EDX) .....	47
2.4.6. Análise de Área Superficial Específica e Tamanho de Poro .....	47
2.4.7. Atividade catalítica .....	48

<i>Resultados e Discussões</i> .....	50
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>51</b>
3.1. Caracterização Estrutural.....	51
3.2. Caracterização de acidez .....	62
3.3. Atividade Catalítica .....	64
3.3.1. Reações de esterificação.....	64
 <i>Conclusões e Perspectivas</i> .....	 77
<b>4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>78</b>
 <i>Referências</i> .....	 81
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>82</b>
 <i>Anexos</i> .....	 87
<b>ANEXOS</b> .....	<b>88</b>

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos (Ordem alfabética)

Cal-Ad – Calorimetria e Adsorção

CG-FID – Cromatografia Gasosa com detector de chama ionizável (Flame Ionization Detector)

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

DRX – Difração de Raios X

FRX/EDX – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

HPW –  $H_3PW_{12}O_{40}$  (ácido 12-tungstofosfórico)

HPA – Heteropoliácido

IV - Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier

PLA – Poli(ácido láctico)

POM – Polioxometalato

Py – Piridina

RMN  $^1H$  – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SnHPW – Heteropoliácido preparado pela modificação com estanho(II)

TG – Termogravimetria

TG-TPD – Termogravimetria de Dessorção à Temperatura Programada

TGA – Análise Termogravimétrica

TMS – Tetrametilsilano

TOF – *Turnover Frequency* (frequência de rotação do catalisador)

TON – *Turnover Number* (número de ciclos da reação)

TPO – Temperatura Programada de Oxidação

TPR – Temperatura Programada de Redução

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Características físico-químicas do ácido láctico <sup>18</sup> .....	18
<b>Tabela 2.</b> Tipos de estruturas dos heteropolímeros <sup>35</sup> .....	26
<b>Tabela 3.</b> Propriedades físico-químicas dos sais de HPAs. <sup>40</sup> .....	30
<b>Tabela 4.</b> Análise de FRX/EDX dos catalisadores sintetizados.....	60
<b>Tabela 5.</b> Número de sítios ácidos encontrados para os catalisadores.....	62
<b>Tabela 6.</b> Reações de esterificação utilizando o catalisador CS2h à 80 °C em 2h .....	66
<b>Tabela 7.</b> Reações de esterificação utilizando o catalisador SS2h à 80 °C em 2h .....	66
<b>Tabela 8.</b> Reações de esterificação utilizando o catalisador CS4h à 80 °C em 2h .....	66
<b>Tabela 9.</b> Reações de esterificação utilizando o catalisador SS4h à 80 °C em 2h .....	67
<b>Tabela 10.</b> Reações de esterificação utilizando o HPW comercial como catalisador à 80°C em 2h.....	67
<b>Tabela 11.</b> Reações de esterificação utilizando o catalisador CS4h à 80 °C em 2h .....	72
<b>Tabela 12.</b> Reações de esterificação utilizando o catalisador SS4h à 80°C em 2h .....	72
<b>Tabela 13.</b> Reações de esterificação utilizando o HPW comercial como catalisador à 80°C em 2h.....	72
<b>Tabela 14.</b> Reações de esterificação com etanol utilizando o SS4h como catalisador .....	75

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Alguns derivados produzidos a partir do ácido láctico. <sup>16</sup> .....	17
<b>Figura 2.</b> Estruturas dos enantiômeros (a) L - Ácido láctico e (b) D - Ácido Láctico.....	19
<b>Figura 3.</b> i) Reação reversível de formação do dímero linear L <sub>2</sub> A proveniente do ácido láctico. .....	19
<b>Figura 4.</b> Métodos de obtenção do ácido láctico; (a) síntese química e (b) fermentação microbiológica. SFF representa a sacarificação e fermentação simultâneas. <sup>10</sup> .....	21
<b>Figura 5.</b> Papel da catálise nas rotas sintéticas do ácido láctico e suas aplicações. <sup>18</sup> .....	22
<b>Figura 6.</b> Exemplos de estruturas de heteropoliânions (M = Mo <sup>VI</sup> , W <sup>VI</sup> ). <sup>3</sup> .....	26
<b>Figura 7.</b> (a) Estrutura do ânion de Keggin; (b) estrutura do grupo M <sub>3</sub> O <sub>13</sub> . <sup>37</sup> .....	27
<b>Figura 8.</b> Tipos de catálise de polioxometalatos com estruturas de Keggin. <sup>60</sup> .....	33
<b>Figura 9.</b> Mecanismo de esterificação do ácido láctico utilizando catálise homogênea. <sup>61</sup> ..	34
<b>Figura 10.</b> Mecanismo de esterificação utilizando catálise heterogênea. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R”, o radical do ácido graxo. <sup>62</sup> .....	35
<b>Figura 11.</b> Curvas de TG e DTG do HPW comercial.....	40
<b>Figura 12.</b> Preparo do catalisador pelo método tradicional. ....	42
<b>Figura 13.</b> Preparo do catalisador pelo novo método. ....	43
<b>Figura 14.</b> Representação esquemática para o sistema de adsorção gasosa simultânea. (A) representa a torneira que direciona a passagem de N <sub>2</sub> ou diretamente pela amostra ou para o reservatório de piridina; (B) representa o reservatório de piridina líquida; (C) o tubo de vidro envolto em manta de aquecimento; (D) o gerador tipo Variac; (E) o controlador de temperatura; (F) a armadilha de HCl 0,1 molL <sup>-1</sup> . O detalhe mostra os cadinhos, onde os materiais estão inseridos, enfileirados em cápsulas de porcelana para facilitar seu manuseio dentro do tubo de vidro. <sup>65</sup> .....	46

<b>Figura 15.</b> Representação simplificada do sistema reacional utilizado nas reações de esterificação <sup>65</sup> .....	48
<b>Figura 16.</b> Estruturas primária, secundária e terciária de compostos heteropoliácidos em estado sólido. <sup>60</sup> .....	51
<b>Figura 17.</b> Espectros no IV das amostras de (a) HPW comercial, (b) CS2h, (c) CS4h, (d) SS2h e (e) SS4h.....	53
<b>Figura 18.</b> DRX das amostras (a) CS2h e (b) SS2h. As linhas de difração são do $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$ . .....	54
<b>Figura 19.</b> Curva de (a) TG (em vermelho) e (b) DTG (em preto) da amostra CS2h.....	56
<b>Figura 20.</b> Curva de (a) TG (em vermelho) e (b) DTG (em preto) da amostra CS4h.....	56
<b>Figura 21.</b> Curva de (a) TG (em vermelho) e (b) DTG (em preto) da amostra SS2h .....	57
<b>Figura 22.</b> Curva de (a) TG (em vermelho) e (b) DTG (em preto) da amostra SS4h.....	57
<b>Figura 23.</b> DTA dos catalisadores sintetizados. ....	59
<b>Figura 24.</b> Comparação de conversão obtida nas reações de esterificação com Metanol Etanol e Octanol com os catalisadores desenvolvidos e o HPW comercial.....	69
<b>Figura 25.</b> Comparação de conversão obtida nas reações de esterificação do Álcool Benzílico e <i>Terc</i> -Butanol com os catalisadores desenvolvidos e o HPW comercial. ....	74
<b>Figura 26.</b> Influência da proporção ácido láctico:álcool na reação de esterificação com etanol utilizando o catalisador SS4h.....	76
<b>Figura 27.</b> Influência da temperatura na reação de esterificação do ácido láctico com etanol na proporção (1:3), utilizando o catalisador SS4h. ....	76

---

# *Introdução e Objetivos*

---

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo de processos industriais sustentáveis e o desenvolvimento de processos mais ambientalmente recomendáveis tem recebido bastante atenção nas últimas décadas. Em função das mudanças climáticas e desastres ambientais, o interesse pela química verde como o reuso de resíduos industriais, tratamento de efluentes ou processos utilizando a catálise heterogênea para menor geração de resíduos e redução de operações unitárias têm sido extensivamente reportados na literatura.<sup>1</sup>

Nesse contexto, em razão de suas propriedades físico-químicas, os heteropoliácidos são largamente utilizados como catalisadores homogêneos em catálises ácidas ou oxidativas. Isso ocorre devido à possibilidade de variar a sua acidez e seu potencial de oxidação. Além disso, possuem alta solubilidade em água e em solventes orgânicos e estabilidade térmica até 300 °C. Entretanto, esses catalisadores possuem uma baixa área superficial em estado sólido ( $<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Sendo assim, a sua imobilização em matrizes inorgânicas variadas ou ainda a substituição de prótons por cátions volumosos de compensação, formando heteropolissais, tem se mostrado uma alternativa promissora para um melhor desempenho catalítico.<sup>2</sup>

Uma possível alternativa para os catalisadores tradicionais homogêneos é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes, menos agressivos ao meio ambiente e que sejam ativos nas reações de esterificação e polimerização do ácido láctico, além de reações de oxi-redução.<sup>3</sup> Além disso, estudos relacionados ao modo de preparo dos catalisadores também podem ser adaptados para que se utilize menos água e seja ambientalmente mais amigável. Esses materiais apresentam propriedades físico-químicas adequadas que permitem sua utilização em diversas reações em escala industrial, tais como, estabilidade no meio reacional, possibilidade de separação mecânica da reação por

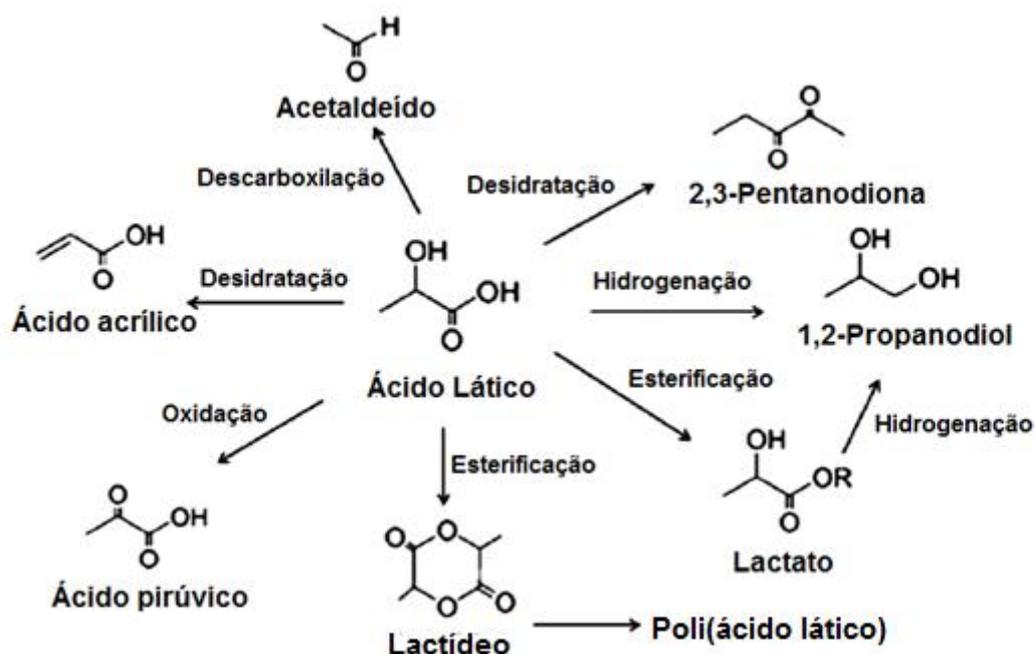
filtração ou decantação, elevada seletividade, podendo ser reutilizados sem perda de atividade catalítica, e baixa corrosividade em relação a outros ácidos, como ácido sulfúrico e o ácido nítrico.<sup>4</sup>

A tendência a favor da sustentabilidade e do desenvolvimento ambiental de recursos renováveis tem feito com que a produção biotecnológica de subprodutos como ácidos orgânicos ganhem mercado, começando a competir com a produção sintética tradicional de *commodities* químicas.<sup>1</sup> O ácido láctico é considerado um dos principais resíduos da fermentação, sendo comercialmente importante desde 1881 devido a sua utilização nas indústrias alimentícia, farmacêutica, cosmética, têxtil, de couro e química.<sup>5</sup> Na indústria química, é empregado como matéria-prima para produção de plásticos, visto que os seus polímeros e copolímeros são conhecidos por serem biodegradáveis, o que os torna desejáveis como substitutos dos polímeros de origem petroquímica.<sup>6,7</sup> Atualmente, cerca de 80% da produção mundial é utilizada pela indústria de alimentos, devido ao fato de ser reconhecido como seguro pela Administração de Alimentos e Remédios (*Food and Drug Administration* - FDA) dos Estados Unidos.<sup>8,9</sup> Entretanto a produção biotecnológica ainda enfrenta alguns desafios, como a dificuldade de separação do ácido láctico do meio fermentativo.<sup>10</sup>

Nesse sentido, a esterificação do ácido láctico foi estudada para ser uma possível rota para sua purificação, além de ser empregada na avaliação da atividade e das propriedades ácidas do catalisador HPW. Os ésteres lactatos são muito utilizados como agentes emulsificantes, na produção de polímeros biodegradáveis a partir de seus monômeros bem como a utilização dos lactatos como solvente, além de ser uma possível alternativa à rota de purificação do ácido láctico que apresenta baixos rendimentos, uma vez que seus ésteres são bem mais voláteis que o próprio ácido láctico.<sup>11</sup>

## 1.1. Ácido Láctico

No momento atual, há um interesse crescente pela utilização de biomassa na produção de reagentes químicos, combustíveis e materiais, com o intuito principal de substituir a matéria prima de origem fóssil.<sup>12</sup> Considerado um dos compostos químicos mais versáteis, o ácido láctico pode ser utilizado não só na indústria alimentícia, como conservante, acidulante e aromatizante, mas também nas indústrias têxteis, farmacêuticas e química, como matéria-prima para a produção de ésteres lactato, propileno-glicol, 2,3-pentanediona, ácido propanóico, ácido acrílico, acetaldeído, entre outros. A importância do ácido láctico resulta da sua utilidade como um monômero para síntese de solventes biodegradáveis e polímeros, nos quais os grupos funcionais hidroxila e carboxila tornam possível a sua participação em uma grande variedade de reações químicas, como mostrado na **Figura 1**, podendo ser produzido em grandes quantidades por meio de processo fermentativo de baixo custo.<sup>13,14,15</sup>

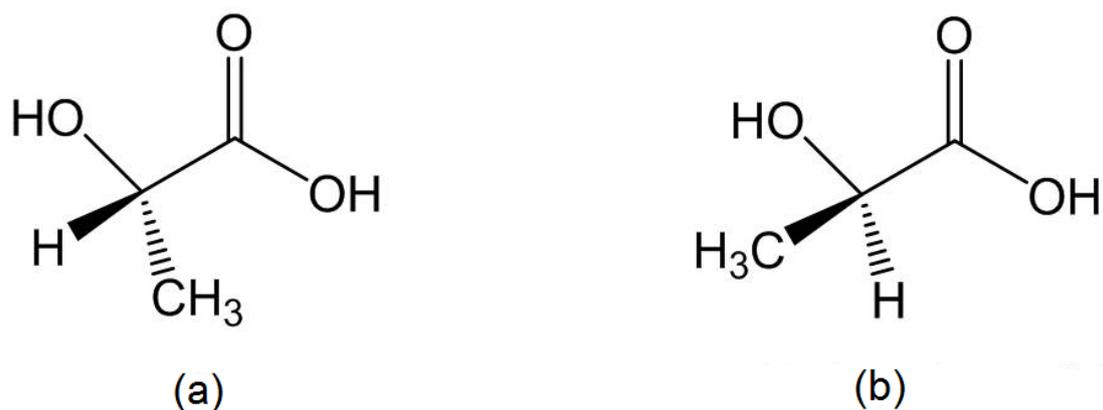


**Figura 1.** Alguns derivados produzidos a partir do ácido láctico.<sup>16</sup>

O ácido láctico, ácido 2-hidroxiopropiônico ou ácido  $\alpha$ -hidroxiopropiônico, é um  $\alpha$ -hidroxiácido com um centro quiral no seu segundo átomo de carbono. A presença de dois grupos funcionais facilita a sua utilização em diversas reações químicas. O grupo ácido carboxílico dá o caráter ácido à molécula enquanto a estereoquímica do segundo átomo de carbono é responsável pela sua isomeria óptica molécula, como mostrado na **Figura 2**. O ácido láctico ocorre nos enantiômeros D (-) e L (+) - ácido láctico. Uma vez que níveis elevados do isômero D (-) – ácido láctico são prejudiciais para os seres humanos, o isômero L (+) – ácido láctico é preferido para as suas aplicações nas indústrias alimentícia e farmacêutica. As propriedades físico-químicas mais relevantes do ácido láctico estão resumidas na **Tabela 1**.<sup>17,18</sup>

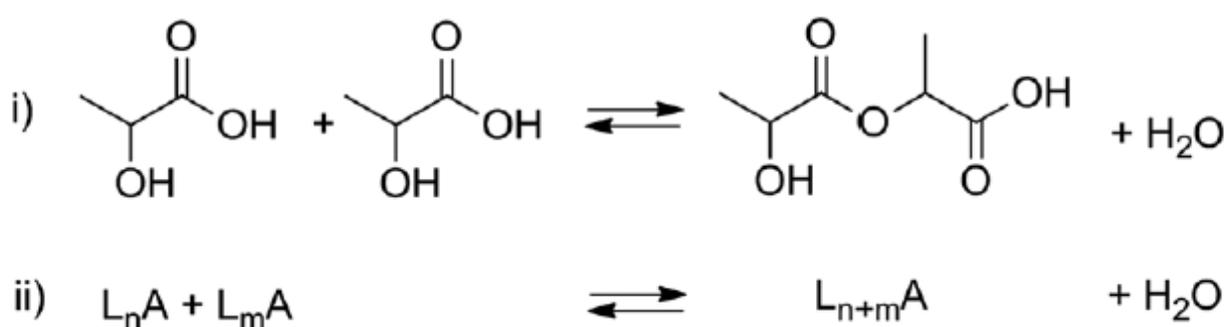
**Tabela 1.** Características físico-químicas do ácido láctico<sup>18</sup>

Propriedade	Faixa reportada	Isômero ou concentração
Ponto de Fusão (°C)	52.7 – 53.0	L ou D
	16.4 – 18.0	Racêmico
Ponto de Ebulição (°C a 1.87kPa)	103	L ou D
	122	Racêmico
Densidade no estado sólido (g/mL a 20°C)	1.33	--
Densidade da solução aquosa (g/mL a 25°C)	1.057	20 wt %
	1.201	88,6 wt %
pK <sub>a</sub>	3.79 – 3.86	L ou D
	3.73	Racêmico



**Figura 2.** Estruturas dos enantiômeros (a) L - Ácido láctico e (b) D - Ácido Láctico.

Comercialmente, o ácido láctico é encontrado em soluções aquosas de 20 a 90 wt %, entretanto, como essa molécula é propensa à esterificação, as soluções comerciais sempre contêm uma fração de oligômeros. A esterificação intermolecular forma o dímero linear ácido láctico mais denotado como L<sub>2</sub>A. Devido à reversibilidade da reação de esterificação, o L<sub>2</sub>A é facilmente hidrolisado em ácido láctico e, dependendo do teor de água, o L<sub>2</sub>A também pode condensar com outra molécula do ácido láctico formando um trímero linear (L<sub>3</sub>A) e água, e assim por diante, como mostrado na **Figura 3**.<sup>18</sup>



**Figura 3.** i) Reação reversível de formação do dímero linear L<sub>2</sub>A proveniente do ácido láctico.  
ii) Formação ou hidrólise do oligômero.<sup>18</sup>

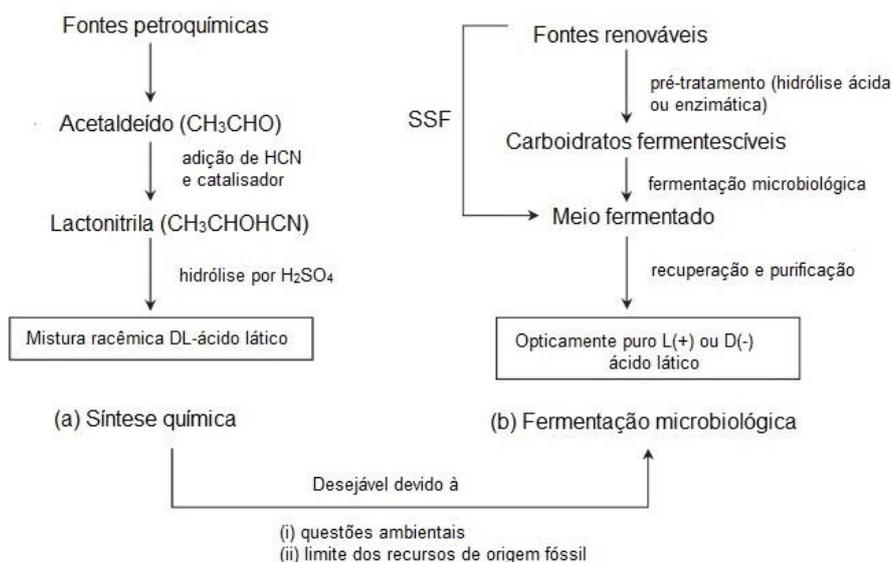
Apesar de sua descoberta tardia, em 1780, pelo químico sueco Carl Wihelm Scheele, essa molécula está presente em praticamente todos os seres vivos. Além de seu papel essencial no metabolismo anaeróbico de diversas formas de vida, esse composto também possui diversas aplicações. Ele é utilizado principalmente na indústria alimentícia, por ser considerado como seguro pela Administração de Alimentos e Remédios (*Food and Drug Administration* - FDA) dos Estados Unidos, para as mais diversas funções, como por exemplo agente emulsificante, que são ésteres de sais de lactato com ácidos graxos de cadeia longa.<sup>1</sup>

Outra importante aplicação do ácido láctico e seus ésteres lactato está na indústria farmacêutica e cosmética, particularmente em pomadas, loções, soluções parenterais e polímeros biodegradáveis para aplicações médicas, tais como suturas cirúrgicas, drogas de liberação controlada e próteses. Um exemplo é a sua utilização como agente umectante, onde os lactatos são melhores do que alguns produtos naturais e mais eficazes do que polióis. Além disso, o uso da quiralidade do ácido láctico para a síntese de fármacos e agroquímicos é uma oportunidade para novas aplicações da molécula opticamente ativa e seus ésteres.<sup>1</sup>

Recentemente, o consumo de ácido láctico aumentou consideravelmente devido a produção de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis, tais como o poli(ácido láctico) (PLA), uma alternativa ambientalmente amigável para substituir a matéria prima de origem fóssil.<sup>19</sup> Estudos recentes de poliésteres bioabsorvíveis provenientes do ácido láctico têm se destacado na área médica. Polímeros bioabsorvíveis são aqueles capazes de se despolimerizarem completamente num ambiente aquoso em monômeros correspondentes, ou em produtos gerados a partir deles, os quais, por sua vez, sofrem ação metabólica de organismos vivos.<sup>20</sup> Apesar das primeiras aplicações desta classe de polímeros

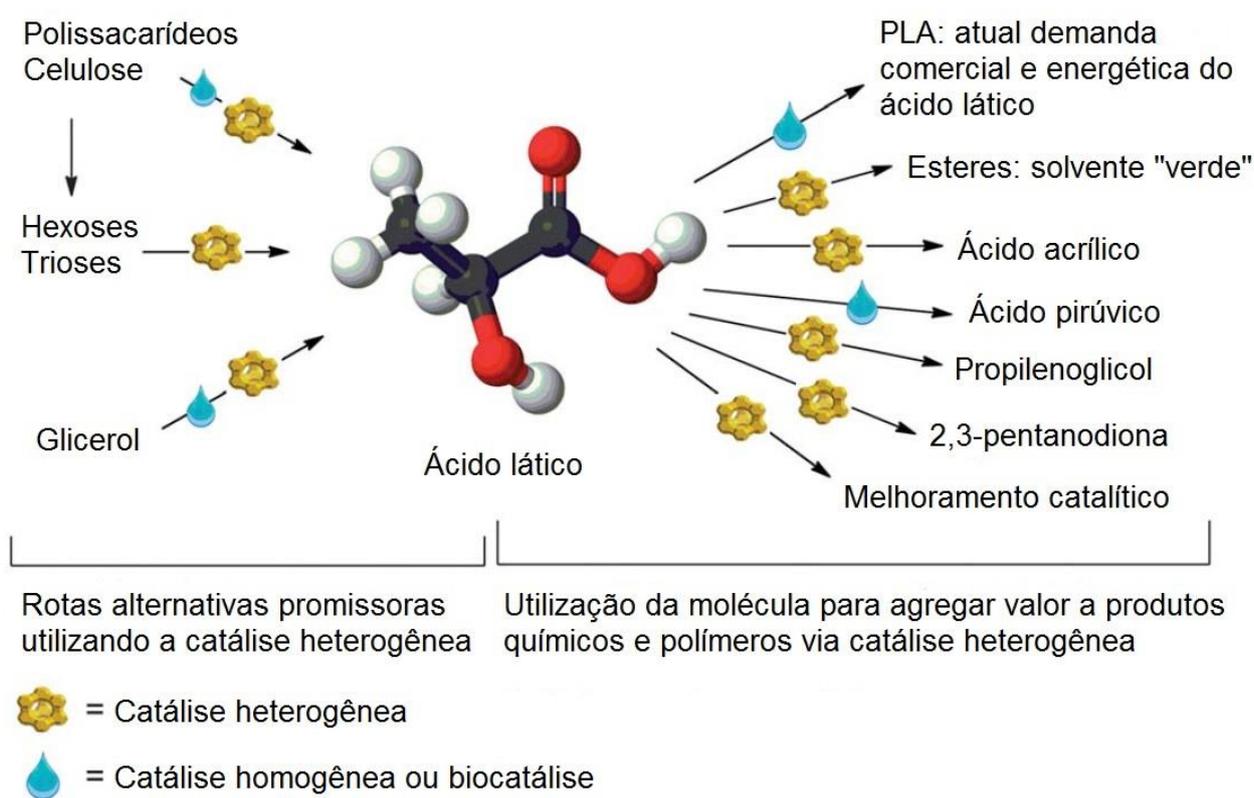
bioreabsorvíveis terem sido como materiais de suturas cirúrgicas, outras aplicações como implantes para fixação de fraturas, dispositivos de liberação controlada de drogas além do procedimento estético de preenchimento já fazem parte de procedimentos médicos. O preenchimento de rugas e até mesmo de celulites utilizando o poli(ácido lático) é uma novidade no mercado, permitindo a reestruturação do tecido que sofre com a flacidez, induzindo a formação de colágeno na pele.<sup>21,22</sup>

O ácido lático pode ser produzido por métodos químicos ou bioquímicos, como demonstrados na **Figura 4**. O método mais comumente utilizado na síntese química do ácido lático é baseado na hidrólise da lactonitrila derivada do acetaldeído.<sup>23,15</sup> Entretanto, por essa rota obtém-se apenas uma mistura racêmica dos dois enantiômeros do ácido lático. Já a produção biotecnológica oferece várias vantagens, como baixos custos de substratos e menor consumo de energia, além da alta seletividade do produto, podendo ser produzido qualquer forma [D(-) ou L(+)] separadamente ou uma mistura em diferentes proporções dos dois isômeros, dependendo das condições de microrganismos, do substrato de crescimento utilizado.<sup>24-26</sup>



**Figura 4.** Métodos de obtenção do ácido lático; (a) síntese química e (b) fermentação microbiológica. SSF representa a sacarificação e fermentação simultâneas.<sup>10</sup>

A atual diferença entre a capacidade de produção do ácido láctico e a real demanda pode ser explicada por problemas de sustentabilidade associados com o aumento da escala da rota sintética de fermentação e seus resíduos gerados. Sendo assim, a **Figura 5** resume o objetivo desse trabalho, que é a utilização de catalisadores heterogêneos em água ou solventes alcoólicos para a purificação do ácido láctico, além da sua conversão em intermediários químicos de maior valor agregado. Vale ressaltar que os ésteres do ácido láctico, além de possuírem diversas aplicações, também são intermediários no processo de purificação do ácido láctico por vias alternativas de produção biotecnológica a partir de resíduos de outras indústrias, como o glicerol.



**Figura 5.** Papel da catálise nas rotas sintéticas do ácido láctico e suas aplicações.<sup>18</sup>

## 1.2. Catálise

Processos industriais sempre visam reações rápidas, eficientes e com seletividade controlada, o que geralmente ocorre com a utilização de catalisadores. Estes são considerados como uma das variáveis de reação, além de temperatura, pressão, composição e tempo de contato, que permitem controlar a velocidade e seletividade de uma reação química.<sup>27</sup>

O catalisador afeta a velocidade de reação ao potencializar um caminho molecular (mecanismo) diferente, diminuindo assim a energia de ativação necessária para que a reação ocorra. A alteração cinética ocorre sem afetar o equilíbrio químico, podendo aumentar também as taxas de conversão de reações químicas. Entretanto, sua atividade pode diminuir com o uso devido ao envenenamento, levando à sua desativação. Existem vários tipos de catálise, tais como: ácida, básica, oxidativa e enzimática, que podem ser homogêneas ou heterogêneas.<sup>27</sup>

Segundo a definição da IUPAC,<sup>28</sup> a catálise homogênea ocorre em uma fase, ou seja, quando o catalisador e o reagente formam uma mistura homogênea. Em contrapartida, sistemas catalíticos heterogêneos são aqueles onde a reação ocorre na interface entre as fases, ou perto dela. Isto é, o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes.

A catálise homogênea apresenta vários inconvenientes, como a dificuldade de recuperação e purificação do produto final da reação, entre outros.<sup>29</sup> Já no caso da catálise heterogênea, os inconvenientes são minimizados, pelo fato do catalisador se encontrar em estado sólido e os reagentes e produtos estarem em estado líquido ou gasoso. Para que a reação ocorra, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que então irá adsorvê-los. Este é um dos fatores limitantes à velocidade da reação. É imprescindível a compreensão da natureza do transporte, a química de superfície, assim

como a dispersão do composto ativo, pois são as etapas mais importantes do estudo da catálise heterogênea.<sup>29</sup>

A principal aplicação dos catalisadores se dá no processo industrial, cujo objetivo é sempre o aumento da produção. Contudo, na escolha do catalisador utilizado, também são levados em conta os custos e o tempo de produção. Sendo assim, nem sempre o catalisador menos poluente ou mais barato é o escolhido. A preocupação com a poluição do meio ambiente devido à geração de resíduos é recente, ou seja, as indústrias químicas apresentam riscos ambientais, visto que são utilizadas substâncias muitas vezes tóxicas e/ou inflamáveis, gerando uma série de resíduos que precisam ser tratados.<sup>30</sup> Um exemplo é a reação de hidroformilação<sup>31</sup> que utiliza catalisadores homogêneos à base de ródio, cobalto ou platina, que são catalisadores de alto custo, de difícil recuperação e reutilização. Dessa forma, novos catalisadores heterogêneos devem ser explorados, pois possuem diversas vantagens como a redução de operações unitárias de processo, ou seja, não necessitam de uma etapa de neutralização ou lavagem ao final da reação, podendo ser separados do produto e reutilizados. Além disso, esses catalisadores apresentam maior seletividade de produtos. Tais catalisadores são fundamentais para o desenvolvimento de novos processos e produtos ambientalmente inócuos e de menor custo/benefício.

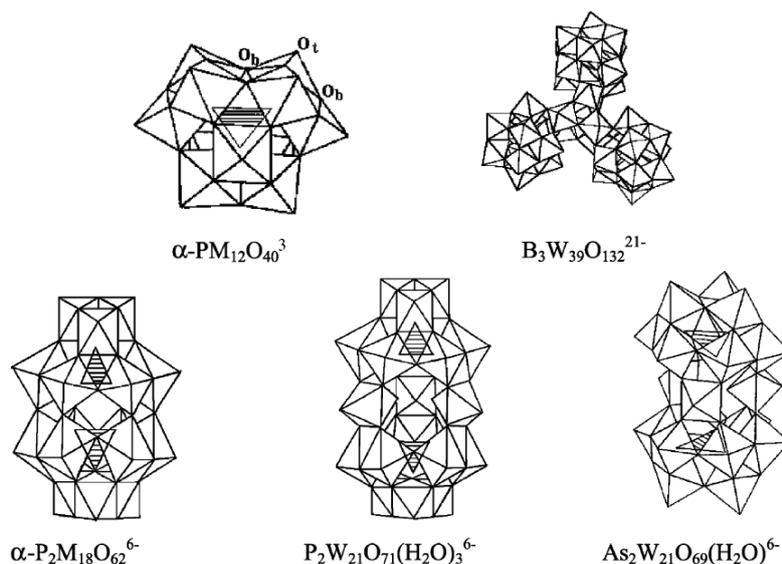
### 1.3. Polioxometalatos

Os Polioxometalatos, ou POMs são ânions poliméricos que atraem pesquisas devido às mais diversas aplicações nas áreas de química de coordenação, passando pela ciência dos materiais e até mesmo na medicina. Essa flexibilidade se dá pelo fato de ser possível a incorporação de boa parte dos elementos da tabela periódica no seu quadro estrutural, bem como funções orgânicas ou até mesmo grupos de organometálicos na estrutura destes compostos.<sup>32</sup>

Estruturalmente, os polioxometalatos são ânions formados a partir de sub-unidades  $MO_x$  ( $M = Mo, W, V, Nb, Ta$ ), octaédricas, bipiramidais pentagonais ou piramidais quadrangulares. Em cada sub-unidade, o átomo  $M$  está rodeado de átomos de oxigênio, constituindo um poliedro de coordenação  $MO_x$ , e estas sub-unidades vão partilhar vértices, arestas ou faces, determinando assim a estrutura do polioxometalatos. Estes ânions resultam de combinações favoráveis de raio iônico e carga do metal  $M$ , bem como da simetria dos orbitais  $d$  disponíveis para a ligação  $\pi$   $M-O$ .<sup>33</sup>

Os polioxometalatos são divididos em dois tipos de famílias representativas:

- Isopoliânions,  $[M_mO_y]^{n-}$ : são compostos mais simples contendo apenas dois elementos diferentes, sendo um deles o oxigênio e o outro um elemento metálico ( $M = Mo, W, V, Nb$  ou  $Ta$ ) em estados de oxidação elevados.
- Heteropoliânions,  $[X_xM_mO_y]^{n-}$ : possuem um heteroátomo primário  $X$  a mais na sua estrutura, como mostrado na **Figura 6**. A importância deste heteroátomo ocorre devido ao fato dele ser imprescindível à manutenção da estrutura do HPA. Caso este seja retirado da estrutura, ocorre o colapso da mesma.<sup>34</sup>



**Figura 6.** Exemplos de estruturas de heteropoliânions ( $M = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$ ).<sup>3</sup>

A classe dos heteropoliânions ainda pode ser subdividida em heteropoliácidos, como o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e heteropolissais, como o  $\text{NH}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Sendo que a única diferença entre esses compostos é o íon de compensação.<sup>34</sup>

Existem ainda diferentes estruturas dos polioxometalatos, com diferentes fórmulas. Dentre essas estruturas destacam-se as de Keggin, Dawson, Waugh, Anderson e Silverton, sendo classificadas em relação a sua estrutura e composição, como demonstrado na

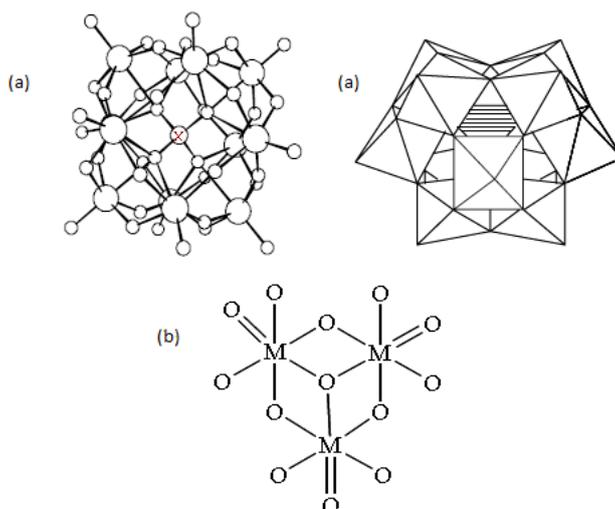
**Tabela 2.**

**Tabela 2.** Tipos de estruturas dos heteropolicompostos<sup>35</sup>

Tipo	Fórmula molecular	Razão X/M	Unidade	Grupo central
Keggin	$\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)-}$	1:12	$\text{M}_3\text{O}_{13}$	$\text{XO}_4$
Dawson	$\text{X}_2^{n+}\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{(16-2n)-}$	2:18	$\text{M}_3\text{O}_{13}$	$\text{XO}_4$
Anderson	$\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}^{(12-2n)-}$	1:6	$\text{M}_2\text{O}_{10}$	$\text{XO}_6$
Waugh	$\text{X}^{n+}\text{M}_9\text{O}_{32}^{(10-n)-}$	1:9	$\text{M}_3\text{O}_{13}$	$\text{XO}_6$
Silverston	$\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{42}^{(12-n)-}$	1:12	$\text{M}_2\text{O}_9$	$\text{XO}_{12}$

A estrutura do tipo Keggin (Figura 7 (a)) foi a primeira estrutura a ser descrita na literatura, sendo, até hoje, a estrutura mais conhecida e mais utilizada tanto na catálise ácida como também na redox, devido ao fato de ela ser a mais estável, suportando temperaturas superiores em relação a outros tipos de HPAs.<sup>36</sup>

Em 1933, Keggin analisou a estrutura do ácido 12-tungstofosfórico ou HPW ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) por difratometria de raios X e observou que era formada a partir de unidades octaédricas  $\text{MO}_6$ . Assim, no HPW cada grupo  $\text{MO}_6$  partilhava três átomos de oxigênio dentro do mesmo grupo  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  (**Figura 7 (b)**) e outros dois com octaedros de grupos  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  vizinhos. O sexto oxigênio está ligado apenas ao M por uma ligação de carácter múltiplo (oxigênio terminal). Os três átomos de oxigênio partilhados dentro do mesmo grupo  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  estabelecem, dois deles, as pontes de ligação entre átomos M de diferentes  $\text{MO}_6$  e, o terceiro, a ponte de ligação entre os átomos M, do grupo  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ , (**Figura 7(b)**) e o heteroátomo primário (átomos de oxigênio localizados nos vértices do tetraedro  $\text{XO}_4$ ). O átomo metálico M está deslocado da posição central do octaedro  $\text{MO}_6$ , em direção ao átomo de oxigênio não partilhado (oxigênio terminal).<sup>37</sup>



**Figura 7.** (a) Estrutura do ânion de Keggin; (b) estrutura do grupo  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ .<sup>37</sup>

## 1.4. Heteropoliácidos

Os Heteropoliácidos apresentam diversas vantagens relacionadas a sua multifuncionalidade e mobilidade estrutural, além de possuírem uma acidez forte de Brønsted-Lowry. Eles também são oxidantes eficientes, exibindo rápidas transformações redox multieletrônica em condições brandas.<sup>38</sup> Sua estrutura iônica consiste em unidades estruturais bastante móveis, ao contrário de uma estrutura de rede como, por exemplo, zeólitas e óxidos metálicos. Apresentam alta solubilidade em solventes polares e boa estabilidade térmica (300-400 °C) em estado sólido.<sup>39</sup> O seu estudo em catálise tem despertado grande interesse devido a suas propriedades como baixa tendência à corrosão, baixa volatilidade, além de alta seletividade e atividade para diversas reações.<sup>40</sup>

Atualmente é relatada na literatura uma ampla diversidade de heteropoliácidos de diferentes composições e estruturas.<sup>33</sup> No entanto, os HPAs com estrutura de Keggin possuem suas propriedades físico-químicas e catalíticas bem descritas, pois o seu procedimento de síntese é mais simples em comparação a outras estruturas.<sup>41,42</sup> Além disso, heteropoliácidos com outras estruturas são termicamente menos estáveis e, por conseguinte, capazes de desidratar a 150-200°C, não podendo ser utilizados para reações realizadas a temperaturas maiores do que 150°C.<sup>3</sup>

### 1.4.1. Modificação de heteropoliácidos

Os heteropoliácidos são considerados catalisadores homogêneos devido a sua alta solubilidade em solventes polares, como água, álcoois, cetonas, aldeídos, etc.<sup>43</sup> Sendo assim, com o intuito de aprimorar as propriedades desses materiais visando a sua aplicação em catálise heterogênea, diversas modificações dos HPWs são relatadas na literatura, como a impregnação em suportes porosos de diferentes óxidos, ZrO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>,<sup>40,44</sup> ou ainda

óxidos mistos,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esse suporte torna o catalisador insolúvel em solventes polares além de aumentar a sua área superficial, o que acaba melhorando a sua atividade catalítica em comparação ao HPA puro.<sup>45</sup> Peneiras moleculares mesoporosas como a MCM-41 e a SBA-15,<sup>46</sup> bem como nanotubos de carbono também já foram descritos na literatura como possíveis suportes melhorando a seletividade e a conversão em relação ao HPW não suportado.<sup>47</sup>

Outra possibilidade de modificação do heteropoliácido é por meio da troca iônica de prótons por cátions metálicos. A síntese desses materiais pode ser realizada por precipitação, a partir de uma interação do precursor HPW com outra solução, podendo ser cloretos, nitratos ou carbonatos contendo o cátion de interesse.<sup>48</sup> A **Tabela 3** mostra que a adição de diferentes cátions influencia significativamente a estrutura do HPA, bem como as suas características de solubilidade, microporosidade, hidrofobicidade, volume de poros e acidez. Embora a **Tabela 3** mostre que a prata ( $\text{Ag}^+$ ) e o cério ( $\text{Ce}^{3+}$ ) formam sais solúveis, resultados obtidos no nosso laboratório mostraram que esses cátions formam sais insolúveis.<sup>49</sup> As propriedades do heteropolissal com estanho ainda não foram reportadas, entretanto não é esperado um aumento significativo na área superficial do catalisador, não sendo esse o foco principal da troca iônica desse trabalho. Uma vantagem da troca parcial dos prótons por cátions metálicos é o incremento da acidez gerado a partir do sinergismo existente entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, acarretando em uma bifuncionalidade do catalisador nas reações.<sup>50</sup>

O estanho(II) foi o íon escolhido para a realização da troca iônica deste trabalho pelo fato de ele já ser utilizado como catalisador da reação de esterificação do ácido láctico<sup>51</sup> e com o objetivo principal de tornar o catalisador de HPW heterogêneo. O método tradicional de incorporação de íons  $\text{Sn}^{2+}$  ao HPW utilizado foi descrito por Kumar *et al.*<sup>52</sup>

Entretanto, um novo método de troca iônica em estado sólido, sem a utilização de solventes, foi desenvolvido no presente caso.

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas dos sais de HPAs.<sup>40</sup>

Cátion	Raio iônico (Å)	Solubilidade <sup>a</sup>	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Li <sup>+</sup>	0.68	S	< 10
Na <sup>+</sup>	0.97	S	< 10
Ag <sup>+</sup>	1.26	S	< 10
Mg <sup>2+</sup>	0.66	S	< 10
Ca <sup>2+</sup>	0.99	S	< 10
Cu <sup>2+</sup>	0.72	S	< 10
Zn <sup>2+</sup>	0.74	S	< 10
Al <sup>3+</sup>	0.51	S	< 10
Fe <sup>3+</sup>	0.64	S	< 10
La <sup>3+</sup>	1.02	S	< 10
Ce <sup>3+</sup>	1.03	S	< 10
K <sup>+</sup>	1.33	N	> 100
Rb <sup>+</sup>	1.47	N	> 100
Cs <sup>+</sup>	1.67	N	> 100
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.43	N	> 100

<sup>a</sup> Solubilidade em água: S, solúvel; N, insolúvel

As primeiras tentativas de utilização de heteropoliácidos na catálise começaram no início dos anos 70, justamente quando ficou conhecido o grande potencial catalítico destes compostos. A maior parte dos estudos iniciais foi realizada no Japão e na Rússia. Tendo em vista o sucesso do catalisador em aplicações industriais, uma grande explosão de novas pesquisas nesta área foi provocada, acelerando o seu desenvolvimento que ocorre até os dias atuais.<sup>35</sup>

O número considerável de estudos realizados durante os últimos 25 anos permitiu a formulação dos princípios de seleção de catalisadores eficazes na série de estrutura de Keggin dos HPAs. Eles são atualmente utilizados nos mais diversos processos industriais como na hidratação, isomerização, alquilação e esterificação de hidrocarbonetos; desidratação de álcoois; polimerizações; oxidações, entre outros.<sup>53,54</sup>

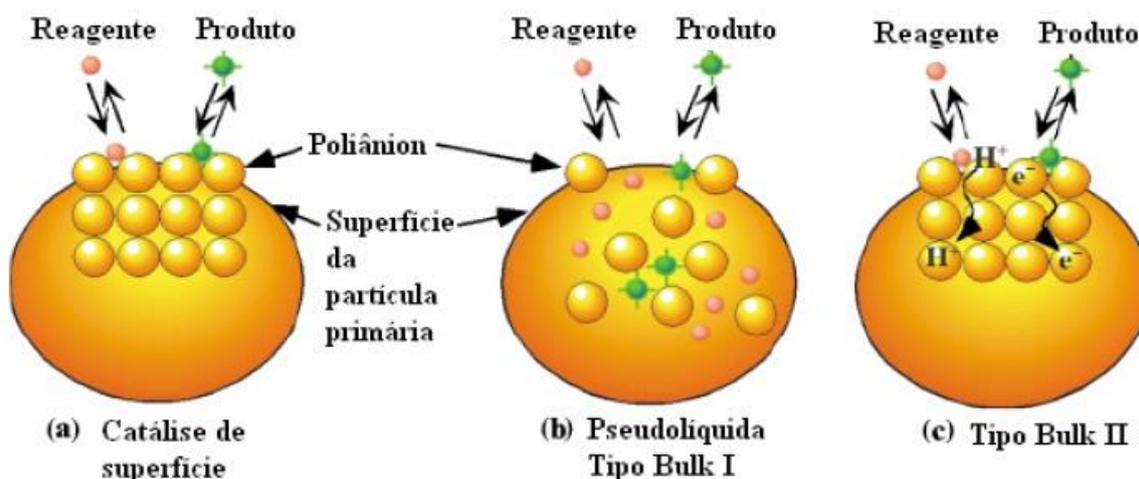
## 1.5. Reação de esterificação do ácido láctico

As reações de esterificação do ácido láctico descritas neste trabalho foram realizadas utilizando os álcoois: metanol, etanol e octanol. Sendo que seus respectivos ésteres possuem diversas aplicabilidades, como solventes, no caso do lactato de etilo, e até mesmo como biodiesel, pois o produto da esterificação do ácido láctico com octanol, lactato de octilo, possui 11 carbonos, sendo essa a quantidade mínima de carbonos para ser considerado biodiesel, satisfazendo os requerimentos da norma ASTM D 6751.<sup>55,56</sup>

Ésteres lactato são solventes biodegradáveis e não tóxicos. Especificamente, o lactato de etila é usado como aditivo em alimentos e na perfumaria. A produção atual de ésteres de lactato é realizada por esterificação do ácido láctico com o álcool correspondente e sofre de baixa conversão e pureza.<sup>57,58</sup> De forma geral, reações de esterificação são caracterizadas por limitações termodinâmicas sobre a conversão. Assim, a integração das etapas de reação e separação é imprescindível para a inibição do equilíbrio termodinâmico, implicando no aumento da produtividade, bem como na diminuição de custos operacionais.<sup>59</sup>

O mecanismo de catálise envolvido nas reações químicas também é fortemente influenciado pela modificação iônica do heteropoliácido, de acordo com o tamanho do cátion adicionado. Por exemplo, cátions grandes aumentam a área superficial do catalisador, favorecendo a catálise de superfície (**Figura 8 (a)**), na qual reagentes são adsorvidos e convertidos na superfície sólida do catalisador. Já cátions menores favorecem a catálise pseudolíquida ou *bulk I* (**Figura 8 (b)**) e permitem que as moléculas reagentes polares se difundam pelo sólido, sendo absorvidas nos poros, reagindo como se estivessem em solução e liberando os produtos novamente para a superfície. O terceiro tipo de mecanismo pode ocorrer quando a reação do catalisador for do tipo redox, conhecida como catálise

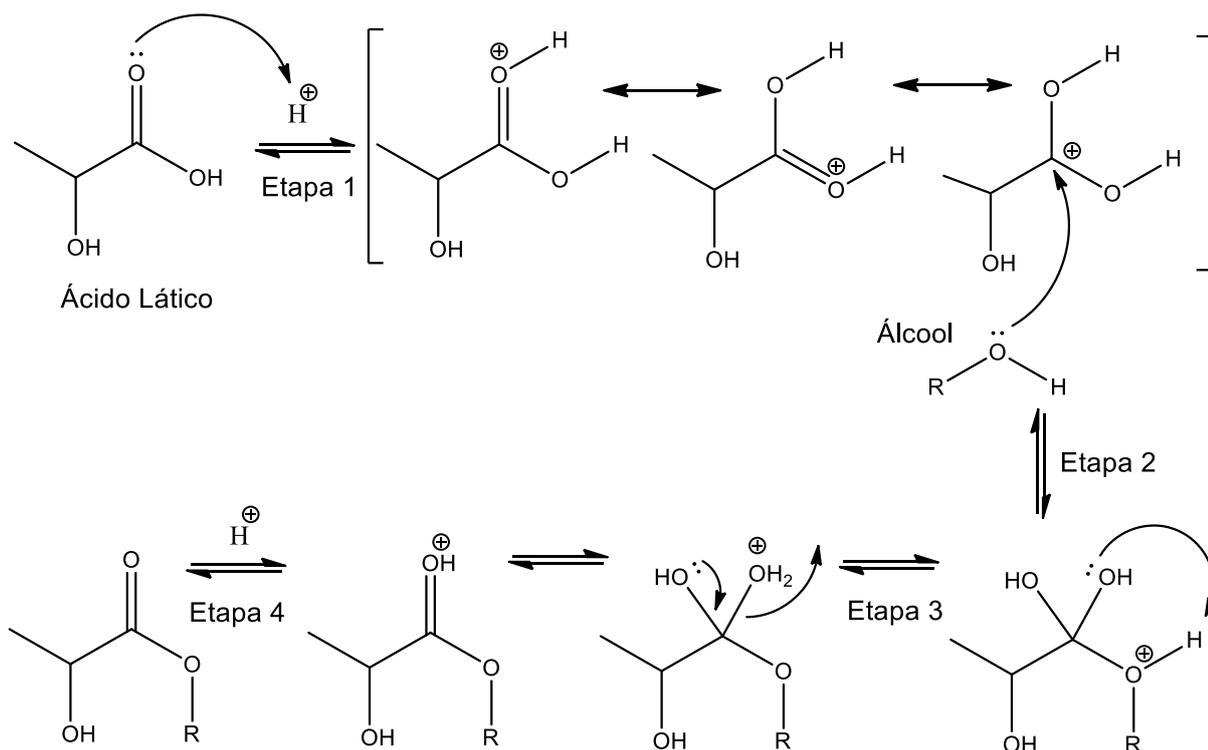
*bulk* II (**Figura 8** (c)), em que a reação ocorre na superfície do catalisador, mas o sólido como um todo participa do processo para que haja a transferência de elétrons, sendo que a grande mobilidade dos íons no HPW permite a difusão elétrica.<sup>45</sup>



**Figura 8.** Tipos de catálise de polioxometalatos com estruturas de Keggin.<sup>60</sup>

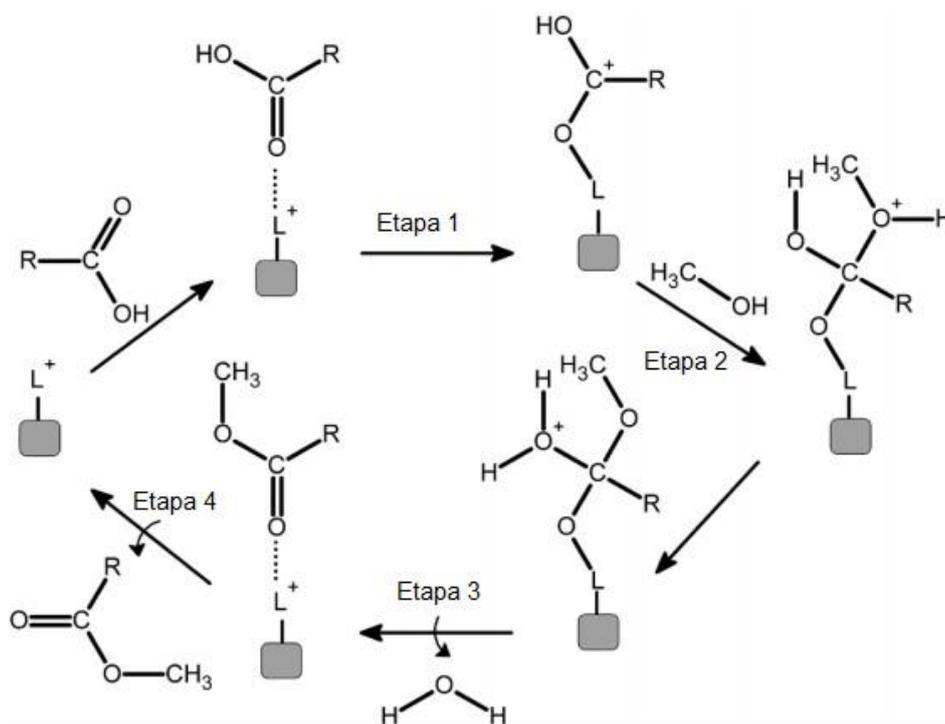
As **Figuras 9** e **10** mostram o possível mecanismo da reação de esterificação do ácido láctico. Na **Figura 9**, é apresentado o mecanismo de reação utilizando a catálise homogênea, enquanto a **Figura 10** demonstra a esterificação de ácidos graxos, sendo o mesmo mecanismo da esterificação do ácido láctico, em um sistema catalítico heterogêneo.

A esterificação do ácido láctico na catálise homogênea ocorre em meio ácido, sendo o ácido o catalisador responsável pelo início da reação, ao protonar a carbonila do ácido láctico (Etapa 1). O carbono do ácido láctico é então atacado (ataque nucleofílico) pelo par de elétrons do oxigênio do álcool (Etapa 2). Em seguida, ocorre a transferência de próton para a eliminação de água (Etapa 3). Por último, ocorre a desprotonação e a formação do éster (Etapa 4).<sup>61</sup>



**Figura 9.** Mecanismo de esterificação do ácido láctico utilizando catálise homogênea.<sup>61</sup>

O mecanismo para a catálise heterogênea consiste inicialmente na adsorção do ácido láctico na superfície do catalisador (Etapa 1) e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido láctico e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico (Etapa 2) do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetracoordenado. Este intermediário elimina uma molécula de água (Etapa 3). Após a dessorção do éster (Etapa 4), a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos.<sup>62</sup>



**Figura 10.** Mecanismo de esterificação utilizando catálise heterogênea. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R”, o radical do ácido graxo.<sup>62</sup>

Sanz *et al.*<sup>57</sup> fizeram um estudo cinético da reação de esterificação do ácido láctico com metanol utilizando diferentes resinas de troca iônica como catalisador. Entretanto, os dados reportados pelos autores não passaram de 45% de conversão. Já Engin *et al.*<sup>63</sup> estudaram a produção de ésteres provenientes do ácido láctico utilizando os heteropoliácidos  $H_3PW_{12}O_{40}$  e o  $H_3PMo_{12}O_{40}$  suportados em resinas de troca iônica. No entanto, os valores de conversão também não ultrapassaram 45%.

## **1.6. Objetivos do trabalho**

Os heteropoliácidos já possuem uma ampla aplicabilidade nos mais diversos tipos de reações. A modificação do HPA por meio da troca iônica de prótons por diferentes cátions tem sido largamente investigada, devido aos benefícios dessa inserção, seja pelo aumento de sua área superficial, como incremento da acidez e, principalmente pela possibilidade de sua aplicação em catálise heterogênea.

### **1.6.1. Objetivo Geral**

Esse trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de catalisadores ambientalmente amigáveis, com o intuito de agregar valor aos resíduos descartados pelas indústrias, buscando maiores rendimentos do que os reportados na literatura.

### **1.6.2. Objetivos Específicos**

- Preparar e estudar as das propriedades estruturais e ácidas de catalisadores sintetizados a partir da modificação do heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW) com estanho (II), no intuito de tornar o HPW um catalisador heterogêneo e visando, também, aumentar a sua acidez.
- Desenvolver um novo método para a preparação dos materiais menos agressivo ao meio ambiente. Sendo assim, além do método convencional de troca iônica em solução aquosa, será testado um novo método, desenvolvido pelo grupo de pesquisa, que consiste na preparação do catalisador em estado sólido, sem a utilização de solventes.

- Utilizar o ácido láctico nas como objeto de estudo devido a possibilidade de sua produção por meio fermentativo a partir de dois resíduos industriais: leveduras provenientes de processos fermentativos e o glicerol gerado na produção de biodiesel. Essa produção biotecnológica possui a principal vantagem de gerar o enantiômero opticamente puro, o que possibilita a aplicação do ácido láctico na área de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis.
- Aplicar as reações de esterificação para avaliação da atividade catalítica dos catalisadores preparados. Contudo, essas reações também podem ser utilizadas como uma possível rota de purificação desse ácido láctico proveniente de meios fermentativos.

---

# *Parte experimental*

---

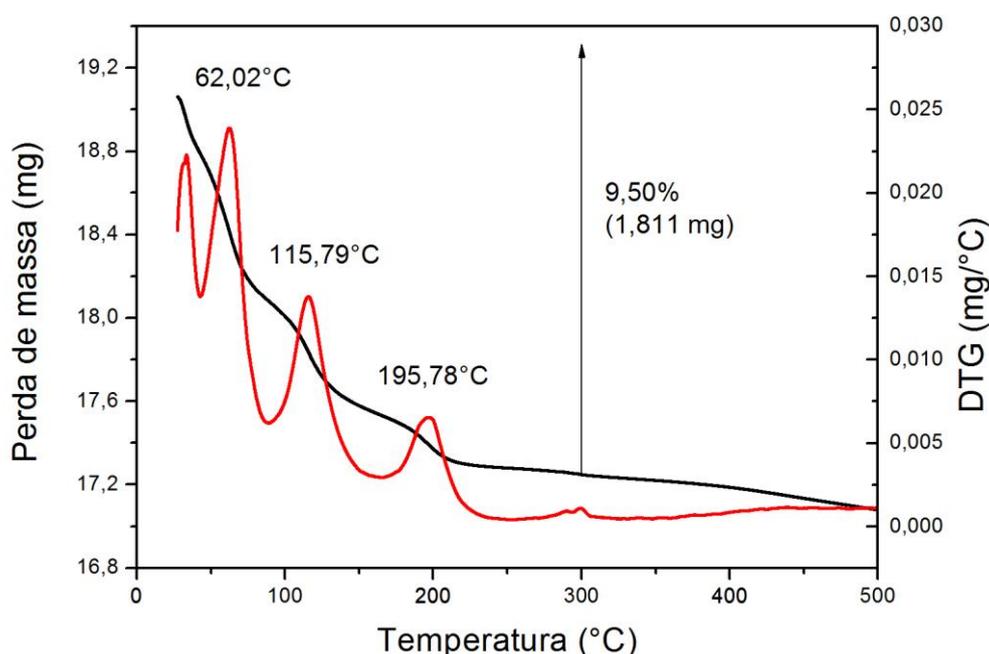
## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais

- Ácido 12-tungstosfosfórico hidratado,  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ , pureza  $\geq 99,9\%$ , SIGMA-ALDRICH;
- Cloreto de estanho,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , pureza  $\geq 99\%$ , MERK;
- Estanho metálico,  $Sn^0$ , pureza  $\geq 99\%$ , SIGMA-ALDRICH;
- Ácido láctico - Racêmico,  $CH_3CHOHCOOH$ , pureza 84,5-85,5%, VETEC;
- Metanol,  $CH_3OH$ , pureza  $\geq 99,8\%$ , VETEC;
- Etanol,  $CH_3CH_2OH$ , pureza  $\geq 95\%$ , VETEC;
- Octanol,  $(CH_3)_7CH_2OH$ , pureza  $\geq 97\%$ , VETEC;
- *Terc*-butanol,  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ , pureza  $\geq 99,0\%$ , VETEC;
- Piridina,  $C_5H_5N$ , pureza  $\geq 99\%$ , VETEC;
- Álcool benzílico 30%,  $BzOH$ ,  $C_7H_8O$ , SIGMA-ALDRICH;
- Peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , pureza = 30%, Vetec;
- Peneira molecular 3A, ALDRICH;
- Brometo de Potássio,  $KBr$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , MERK;
- Hidrogênio,  $H_2$ , pureza  $\geq 99,99\%$ , White Martins;
- Ar Sintético, pureza  $\geq 99,99\%$ , White Martins;
- Hélio. He, pureza  $\geq 99,99\%$ , White Martins;
- Nitrogênio,  $N_2$ , pureza  $\geq 99,99\%$ , White Martins;

## 2.2. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores desenvolvidos nesse trabalho foram sintetizados a partir da substituição de prótons do heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  por cátions Sn(II) para formar o  $SnHPW_{12}O_{40}$  (SnHPW). Inicialmente, foi feita a análise termogravimétrica do HPW comercial, **Figura 11**, para determinação da quantidade de água de hidratação presente.



**Figura 11.** Curvas de TG e DTG do HPW comercial.

Considerando a massa inicial de HPW adicionada de 19,0608 mg, e a perda de massa até 300°C de 1,811 mg, é possível obter a massa anidra do catalisador subtraindo os dois valores, ou seja, 17,2498 mg. Para a determinação do número de águas de hidratação foram feitos os seguintes cálculos, considerando a massa molar do HPW de  $2880,17 \text{ g mol}^{-1}$ :

$$\text{N}^\circ \text{ de mols de água: } 1,81 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

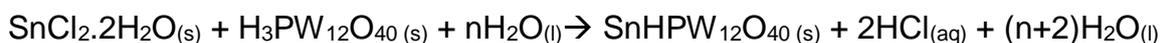
$$\text{N}^\circ \text{ de mols de HPW: } 17,2498 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ mol}}{2880,17 \text{ g}} = 5,9894 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de } \text{\'aguas de hidrata\c{c}\~{a}\~{o}: \frac{0,1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{5,9894 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,02$$

Como o número de águas de hidratação encontrado foi muito pequeno, o HPW foi considerado anidro.

### 2.2.1. Síntese do catalisador pelo método tradicional de troca iônica

A síntese foi realizada utilizando o método convencional de troca iônica em solução aquosa.<sup>52</sup> Primeiramente, foi realizado os cálculos das massas necessárias para o preparo do catalisador, considerando a troca de dois prótons por uma molécula de estanho(II), como demonstrado na equação abaixo:



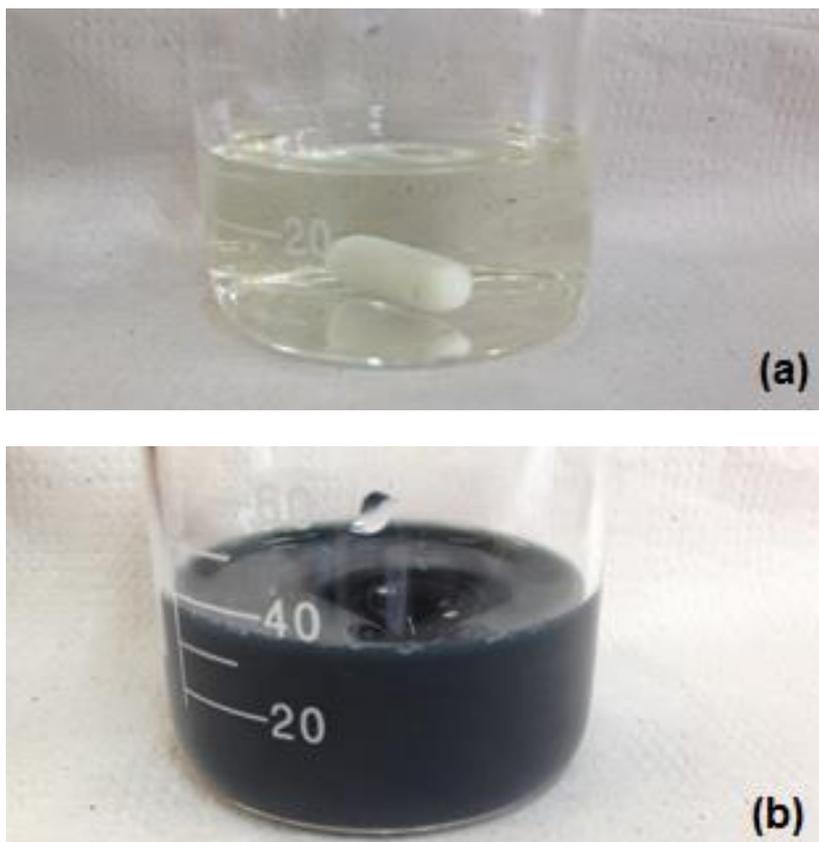
Considerando a massa molar do HPW anidro de 2880,17 gmol<sup>-1</sup> e do cloreto de estanho dihidratado de 225,63 gmol<sup>-1</sup>, a quantidade de catalisador a ser preparada foi de 5 g. Primeiramente, foi calculado a quantidade de mols em 5 gramas do HPW:

$$\text{HPW: } 5\text{g} \times \frac{1\text{mol}}{2880,17\text{g}} = 1,736 \times 10^{-4} \text{ gmol}^{-1}$$

Para a estequiometria 1:1, a massa que deverá ser pesada de cloreto de estanho(II) deve ser de:

$$\text{Estanho: } 1,736 \times 10^{-4} \text{ gmol}^{-1} \times \frac{225,63\text{g}}{1\text{mol}} = 0,392 \text{ g}$$

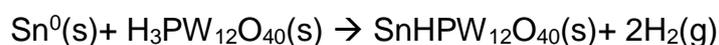
A preparação do catalisador consistiu na dissolução do HPW em água destilada a temperatura ambiente, como mostrado na **Figura 12 (a)**. A essa solução, foi adicionado lentamente o SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O sob agitação constante de 900 rpm por 3 horas, **Figura 12 (b)**, não sendo observado a formação de precipitado, apenas a mudança de cor da solução. Em seguida, o excesso de água foi evaporado em banho maria a 100 C e o material foi calcinado a 200 C por tempos diferentes: 2 h e 4 h.



**Figura 12.** Preparo do catalisador pelo método tradicional.

### 2.2.2. Síntese do catalisador pelo novo método em estado sólido

Foi desenvolvido também um novo método com uma proposta ambientalmente mais amigável que consiste na ausência de solventes durante a síntese. Para os cálculos das massas necessárias para o preparo do catalisador, foi considerada a seguinte equação estequiométrica:



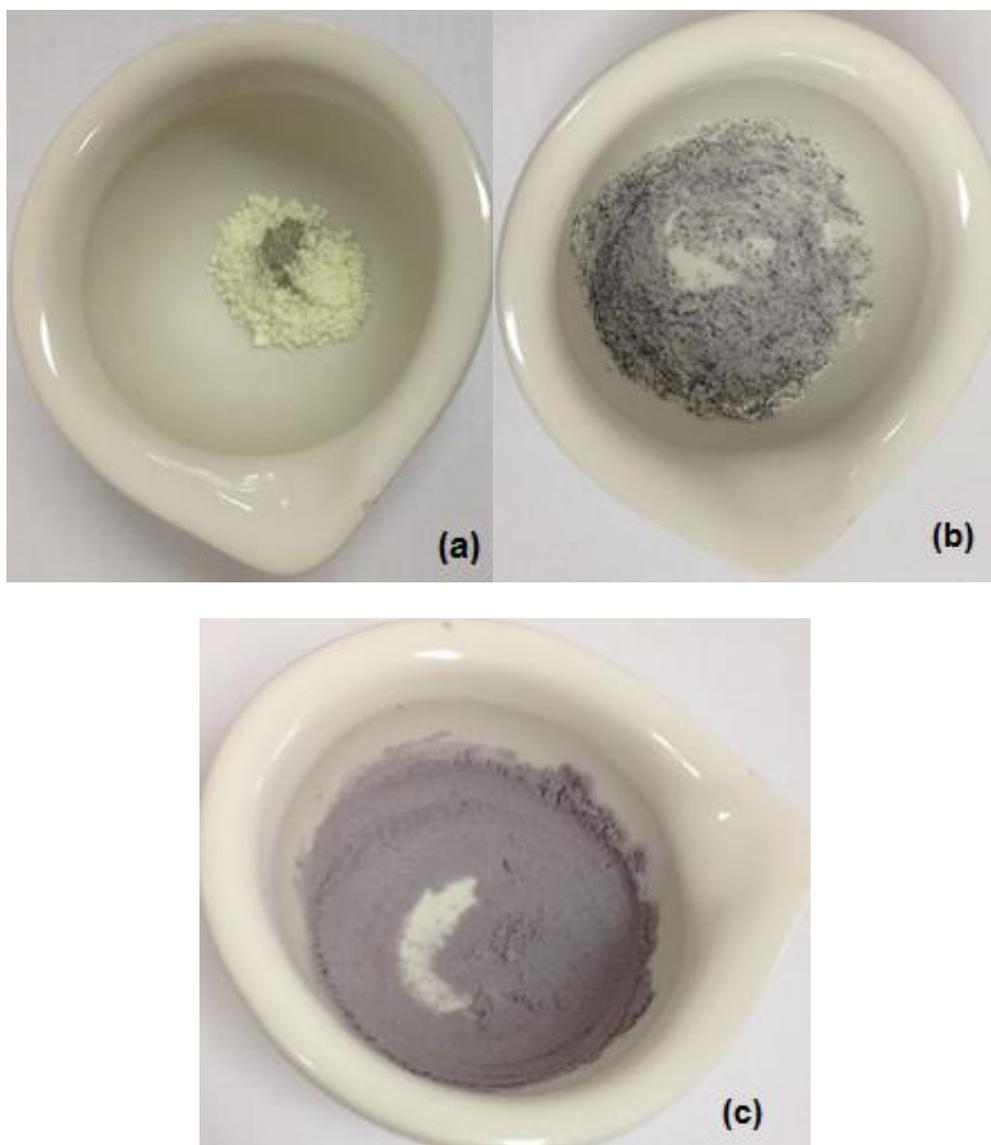
Considerando a massa molar do HPW anidro de  $2880,17 \text{ g mol}^{-1}$  e do estanho metálico de  $118,7 \text{ g mol}^{-1}$ , a quantidade de catalisador a ser preparada foi de 5 g. Primeiramente, foi calculado a quantidade de mols em 5 gramas do HPW:

$$\text{HPW: } 5\text{g} \times \frac{1\text{mol}}{2880,17\text{g}} = 1,736 \times 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$$

Para a estequiometria 1:1, a massa que deverá ser pesada de estanho é:

$$\text{Estanho: } 1,736 \times 10^{-4} \text{ g mol}^{-1} \times \frac{118,7}{1 \text{ mol}} = 0,206 \text{ g}$$

A preparação do catalisador consiste na maceração do HPW, pó levemente amarelado, e estanho metálico, pó cinza, em um almofariz até a obtenção de uma mistura homogênea, como mostrado na **Figura 13**. Em seguida, o material também foi calcinado a 200 °C, por tempos diferentes: 2 h e 4 h.



**Figura 13.** Preparo do catalisador pelo novo método.

### **2.3. Identificação das amostras**

Para identificação das amostras, optou-se pela utilização de um código que contemplasse o método utilizado na preparação do catalisador e o tempo de calcinação do mesmo:

CS2h → Catalisador produzido pelo método convencional de troca iônica com solventes, em solução aquosa e calcinado por 2 horas.

CS4h → Catalisador produzido pelo método convencional de troca iônica com solventes e calcinado por 4 horas.

SS2h → Catalisador produzido pelo novo método em estado sólido, sem a utilização de solventes, e calcinado por 2 horas.

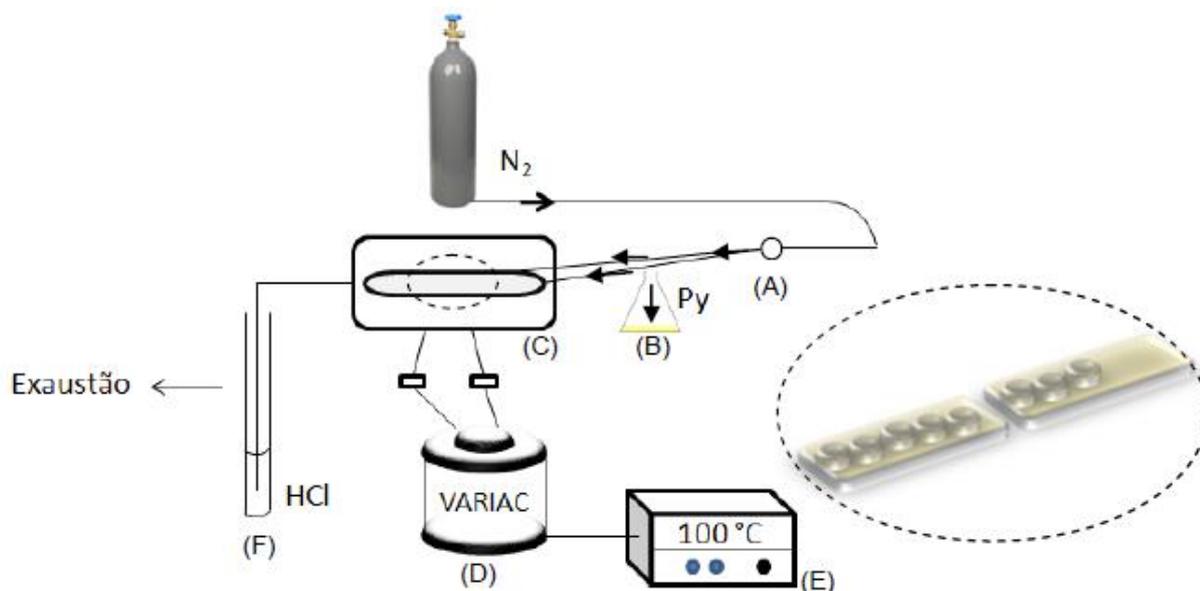
SS4h → Catalisador produzido pelo novo método em estado sólido, sem a utilização de solventes, e calcinado por 4 horas.

## 2.4. Técnicas de Caracterização

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados utilizando as técnicas de: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV), para observar se a estrutura de Keggin permaneceu inalterada; difração de raios X (DRX), para verificação do grau de cristalinidade do catalisador; análises térmicas (TG/DTG/DTA), para averiguação das condições de estabilidade térmica dos materiais; análises elementares por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (*Energy-Dispersive X-ray Fluorescence* – FDX/EDX) e análises de adsorção de piridina, de área superficial e de porosimetria, para avaliação dos sítios ácidos do catalisador. O *Software* OriginPro versão 8 foi utilizado na manipulação e elaboração de todas as figuras apresentadas nesse trabalho.

### 2.4.1. Adsorção gasosa de Piridina

Adsorção de piridina em fase gasosa foi realizada para todas as amostras simultaneamente. Cadinhos de alumínio carregados com os materiais (~20 mg) foram enfileirados em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade e inseridos em um tubo de vidro adaptado a um forno tubular fabricado no Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília, ilustrado na **Figura 14**. Os catalisadores foram primeiramente desidratados sob fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) (100 mL min<sup>-1</sup>) a 300 °C por 1 h e, posteriormente, resfriados a 100 °C. Em seguida, piridina gasosa diluída em N<sub>2</sub> passou pelas amostras por mais 1 h. Por fim, elevou-se a temperatura a 150 °C em fluxo de N<sub>2</sub> por 1 h para remover piridina fisicamente adsorvida. O resfriamento do sistema até temperatura ambiente aconteceu ainda com fluxo de N<sub>2</sub>. Após a adsorção, as amostras foram avaliadas por TG/DTG e IV.



**Figura 14.** Representação esquemática para o sistema de adsorção gasosa simultânea. (A) representa a torneira que direciona a passagem de  $N_2$  ou diretamente pela amostra ou para o reservatório de piridina; (B) representa o reservatório de piridina líquida; (C) o tubo de vidro envolto em manta de aquecimento; (D) o gerador tipo Variac; (E) o controlador de temperatura; (F) a armadilha de  $HCl$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$ . O detalhe mostra os cadinhos, onde os materiais estão inseridos, enfileirados em cápsulas de porcelana para facilitar seu manuseio dentro do tubo de vidro.<sup>65</sup>

### 2.4.2. Análises Térmicas

As curvas de TG/DTG e DTA das amostras calcinadas, e após os experimentos de adsorção de piridina, foram obtidas no equipamento Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments), modelo 2960. Todos os experimentos foram realizados usando atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) a  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , aquecendo as amostras desde a temperatura ambiente ( $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma razão de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e utilizando  $\alpha$ -Alumina como referência.

### 2.4.3. Medidas no Infravermelho (IV)

Os espectros no IV das amostras calcinadas foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet, modelo 6700. As aquisições foram realizadas em temperatura ambiente, com 128 varreduras, numa resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Todos os materiais preparados foram diluídos em pastilhas de KBr, com 1% em massa do catalisador (1 mg do catalisador para 100 mg de KBr).

#### **2.4.4. Difração de Raios X (DRX)**

Os difratogramas dos materiais foram obtidos em um difratômetro de pó Bruker, modelo D8 Focus, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), potência do tubo em 40 kV e 30 mA. O ângulo  $2\theta$  variou de 5 até  $90^\circ$  com velocidade de varredura de  $1^\circ\text{min}^{-1}$ .

#### **2.4.5. Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)**

Os espectros de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva dos materiais foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu, modelo EDX 720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio ( $^{11}\text{Na}$ ) ao urânio ( $^{92}\text{U}$ ), com um tubo de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia K $\alpha$ , K $\beta$ , L $\alpha$  e L $\beta$  de cada elemento presente nas amostras. Nesse trabalho especificamente, apenas as linhas de energia correspondentes ao estanho (Sn) e tungstênio (W) foram selecionadas.

Para a geração dos espectros, as amostras foram colocadas em porta-amostras e cobertos com filme de polipropileno (PP), mas não totalmente lacrados, de modo que fosse possível ser produzido vácuo no seu interior. Os catalisadores foram analisados utilizando um colimador de 5 mm a 15 e 50 kV.

#### **2.4.6. Análise de Área Superficial Específica e Tamanho de Poro**

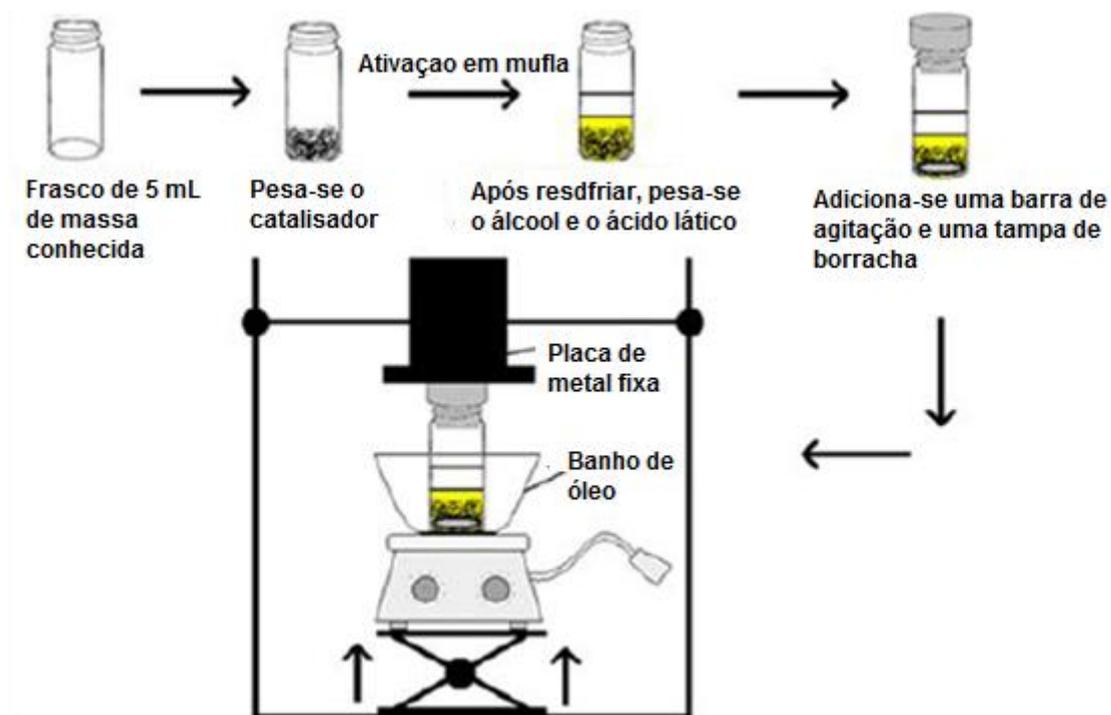
O diâmetro do poro, o volume deste e a área superficial do sólido foram determinados utilizando o equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), modelo 2020C da Micromeritics. Para o cálculo da área específica, utilizou-se o método Brunauer, Emmet e Teller (BET). O nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) foi o gás utilizado no processo de adsorção e dessorção dos catalisadores com intuito de obter as respectivas isotermas a

baixa temperatura (-196 °C). A desgaseificação, tratamento prévio da amostra para retirada de água e gases das amostras, foi realizada por meio de aquecimento sob vácuo (pressão alvo de 20  $\mu$ Hg) à temperatura de 300 °C por 4 h.

#### 2.4.7. Atividade catalítica

A atividade catalítica dos materiais preparados foi testada na reação de esterificação do ácido láctico com metanol, etanol, octanol, álcool benzílico e *terc*-butanol.

As reações de esterificação foram realizadas em um sistema fechado, ilustrado na **Figura 15**, o qual permitiu que diversas reações fossem realizadas em pequenas escalas. O sistema consiste em pequenos frascos de 5 mL, com uma tampa de borracha e uma mini barra de agitação.



**Figura 15.** Representação simplificada do sistema reacional utilizado nas reações de esterificação<sup>65</sup>

Todos os catalisadores utilizados nas reações de esterificação foram previamente ativados em mufla a 200 °C por 2 horas.

Inicialmente, foram testados os catalisadores CS2h, CS4h, SS2h, SS4h e HPW comercial nas reações de esterificação, sob agitação constante de 900 rpm e temperatura de 80 °C, por 2 horas, com os álcoois: metanol, etanol, octanol, nas proporções 1:3 e 1:6 (ácido:álcool) visando encontrar as melhores condições de reação para obtenção de maiores taxas de conversão. A massa de catalisador utilizada foi de 10% (m/m) em relação à massa do ácido láctico, que é o reagente limitante da reação.

Posteriormente, foram realizadas mais reações de esterificação com *terc*-butanol e álcool benzílico com os catalisadores que se mostraram mais ativos nos testes iniciais, nas mesmas condições reacionais e proporções, visando compreender melhor os possíveis mecanismos de reação envolvidos na esterificação.

Em seguida, foram realizados mais testes variando tanto a proporção ácido láctico:álcool, 1:1 e 1:10 à temperatura constante de 80°C, quanto a temperatura das reações, 100°C e 120°C utilizando apenas a proporção de 1:3 (ácido láctico:álcool), com o intuito de observar a variação do rendimento da esterificando, sendo que as demais variáveis como a agitação, tempo de reação e a massa do catalisador utilizada foram mantidas.

Todos os produtos obtidos nas reações foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-FID), modelo GC-17A da Shimadzu, com uma coluna Etile Wax® (30 m x 0,32 mm x 0,5 µm).

---

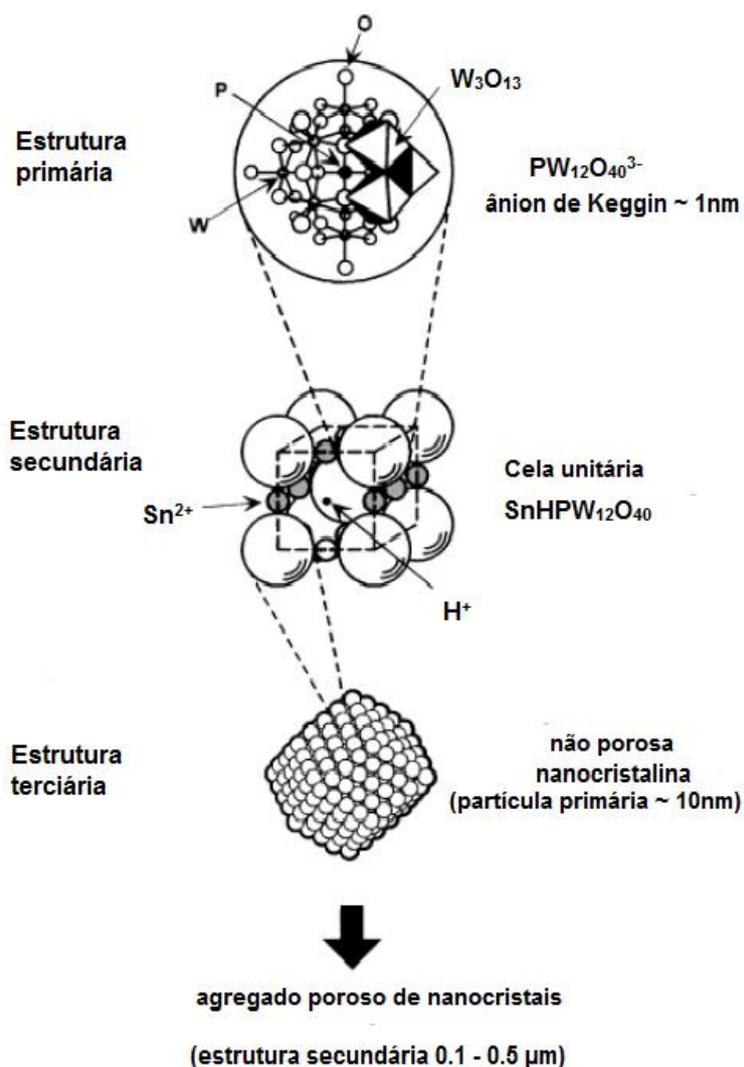
# *Resultados e Discussões*

---

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Caracterização Estrutural

O primeiro passo para a caracterização do catalisador foi avaliar se a inserção do estanho acarretou alguma alteração na estrutura de Keggin, sendo essa dividida em estrutura primária, secundária e terciária, como mostrada na **Figura 16**.

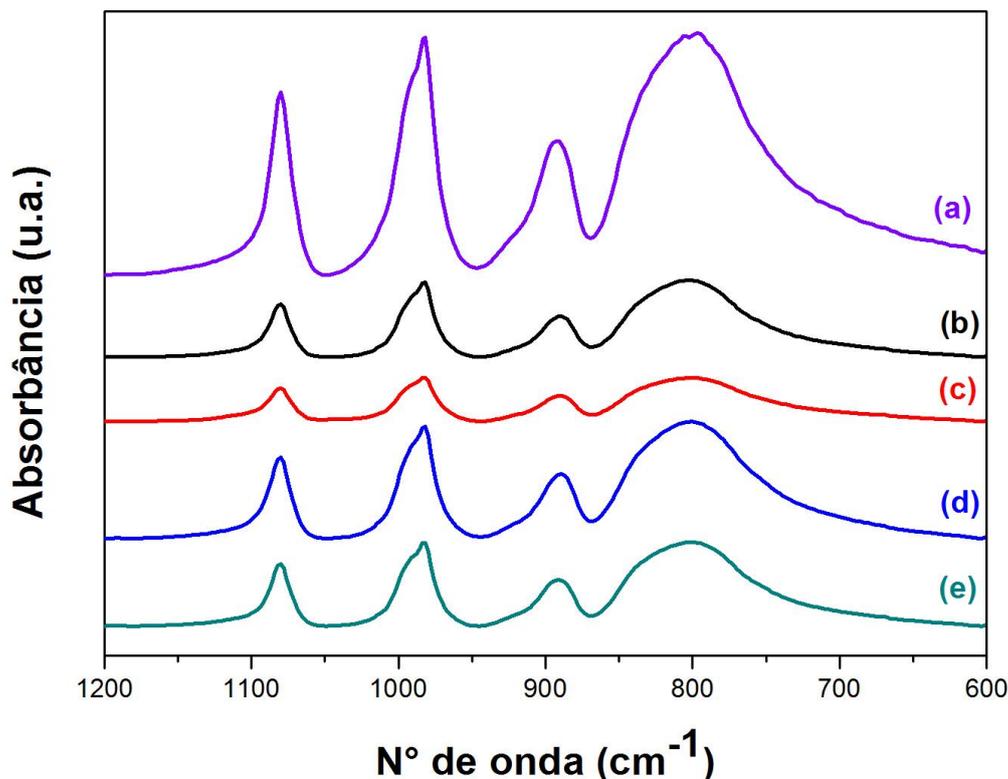


**Figura 16.** Estruturas primária, secundária e terciária de compostos heteropoliácidos em estado sólido.<sup>60</sup>

A estrutura primária consiste na estrutura do próprio heteropoliânion, isto é, sub-unidades octaédricas, bipiramidais pentagonais ou piramidais quadrangulares, onde cada

átomo do metal de transição está rodeado por átomos de oxigênio, constituindo um poliedro de coordenação  $MO_x$ . Já a estrutura secundária é o arranjo tridimensional em uma rede cristalina do tipo Cúbica de Corpo Centrado (CCC), sendo essa flexível dependendo da estrutura do poliânion, do contra-íon e do grau de hidratação da molécula. Enquanto a estrutura terciária representa a maneira pela qual a estrutura secundária se rearranja em partículas sólidas e refere-se a propriedades tais como tamanho de partícula, área de superfície e a estrutura do poro, e desempenha um papel importante na área de catálise heterogênea.<sup>33,40</sup>

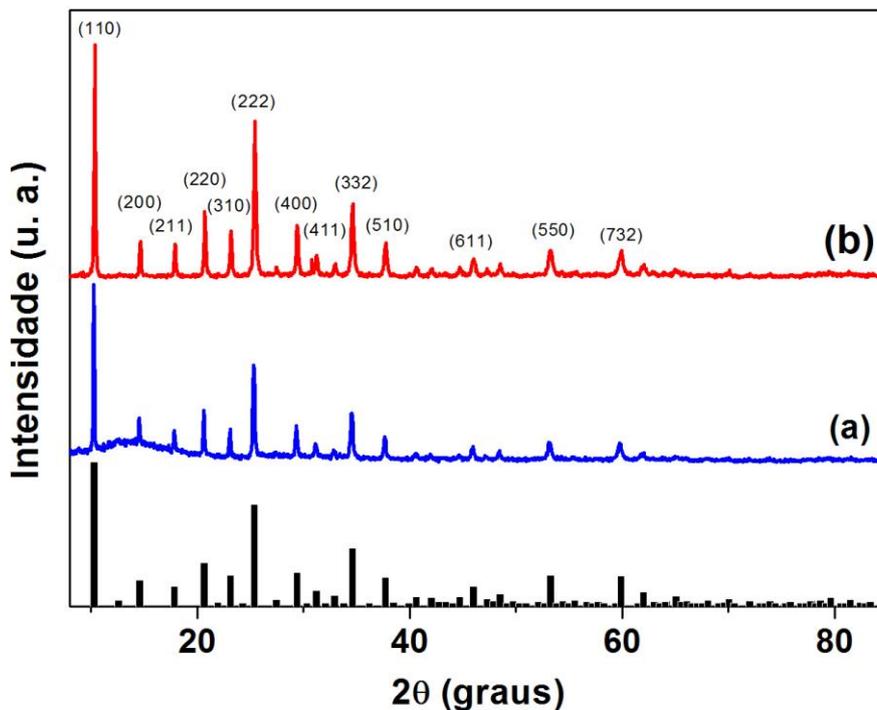
As principais bandas características da estrutura primária do HPW podem ser observadas nos espectros no IV (**Figura 17**), em 1080, 982, 890 e 795  $cm^{-1}$ , e estão relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações P-O,  $W=O_{terminal}$ ,  $W-O_{vértice}-W$  e  $W-O_{aresta}-W$  do ânion de Keggin, respectivamente.<sup>33</sup> Portanto, a estrutura de Keggin do heteropoliácido permaneceu inalterada durante os dois processos de síntese dos materiais de Sn(II). Além disso, não foram encontrados deslocamentos relativos entre as bandas quando comparado com o espectro no IV do HPW comercial, em conformidade com o trabalho desenvolvido por Kumar *et al*.<sup>52</sup> A diferença entre as intensidades relativas entre o catalisador sintetizado e o HPW comercial está relacionado com o maior distanciamento entre as subunidades  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  devido à troca de prótons ( $H^+ = 0,35 \text{ \AA}$ ) por cátions mais volumosos ( $Sn^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$ ). Essa substituição aumenta a intensidade relativa das vibrações  $W-O_{aresta}-W$  a partir da diminuição nas interações ânion-ânion.<sup>66</sup>



**Figura 17.** Espectros no IV das amostras de (a) HPW comercial, (b) CS2h, (c) CS4h, (d) SS2h e (e) SS4h.

A estrutura secundária do catalisador pode ser observada a partir dos padrões de DRX, mostrados na **Figura 18**, das amostras CS2h e SS2h. As reflexões características da estrutura cúbica cristalina do HPW hexahidratado, mostrados no difratograma, foram observadas nos ângulos  $2\theta = 14,79; 18,09; 20,89; 23,36; 25,60; 29,61; 31,40$  e  $34,82^\circ$  referentes, respectivamente, aos planos [110], [200], [211], [220], [310], [222], [400], [411] e [332].<sup>67</sup> Era esperado que a inserção do estanho(II) acarretasse pequenos deslocamentos no difratograma, devido ao fato de seu raio iônico ser maior do que o do próton, entretanto não foram observadas mudanças no padrão de difração (as linhas de difração na **Figura 18** foram obtidas na biblioteca de dados do próprio equipamento). Sendo assim, como todas as reflexões foram mantidas para as amostras, pode ser comprovada a conservação da

estrutura secundária do HPW mesmo após a inserção do estanho(II), o que corrobora a observação feita a partir dos espectros de IV.



**Figura 18.** DRX das amostras (a) CS2h e (b) SS2h. As linhas de difração são do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

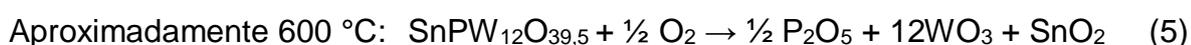
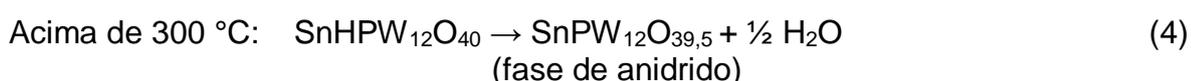
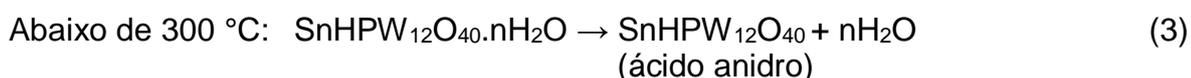
Como dito anteriormente, a estrutura terciária do catalisador se forma a partir do agrupamento das estruturas secundárias em partículas sólidas. Essa aglomeração é responsável por gerar as propriedades intrínsecas do material, tais como volume do poro, área superficial e solubilidade.<sup>68</sup> A substituição de prótons por diferentes cátions pode influenciar significativamente nas propriedades texturais do heteropoliácido. Como, por exemplo, caso o raio iônico do cátion seja volumoso,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , são formados sais insolúveis em água, de estruturas micro/mesoporosas e com área superficial maior a  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Enquanto sais formados por cátion pequenos são mais solúveis e apresentam área superficial inferior a  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>69</sup> Como o  $\text{Sn}^{2+}$  apresenta raio iônico ( $1,18 \text{ \AA}$ ) semelhante

à  $\text{Ag}^+$  ( $1,26 \text{ \AA}$ )<sup>40</sup>, não é esperado um aumento significativo na área superficial do catalisador, sendo esse insolúvel em água, principal característica de um catalisador heterogêneo.

As propriedades de textura dos catalisadores foram avaliadas pela técnica de adsorção gasosa de  $\text{N}_2$  a baixa temperatura, sendo analisados os seguintes parâmetros: área específica, volume específico, tamanho e distribuição dos poros.

Tanto as isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  dos catalisadores quanto os resultados obtidos da análise textural encontram-se em anexo. Embora os valores obtidos sejam esperados para o heteropoliácido, essa análise foi inconclusiva, pois estudos têm demonstrado que outras moléculas-prova, como a água, podem ser utilizadas para uma determinação mais eficiente da área superficial e volume do poro.<sup>70</sup>

A análise das amostras por TG/DTG, mostrada nas **Figuras 19 a 22**, evidenciou que a estrutura dos catalisadores se manteve sem alterações até temperatura próxima de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , ou seja, apresentaram uma boa estabilidade térmica. As perdas de massa observadas até  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  são referentes às perdas de água fisicamente adsorvida. Acima de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  inicia-se o colapso da estrutura com a perda de água estrutural e completa-se com a formação dos respectivos óxidos em torno de  $600^\circ\text{C}$ .<sup>71</sup> A seguir, são demonstradas nas equações 3, 4 e 5 a degradação térmica dos catalisadores preparados:



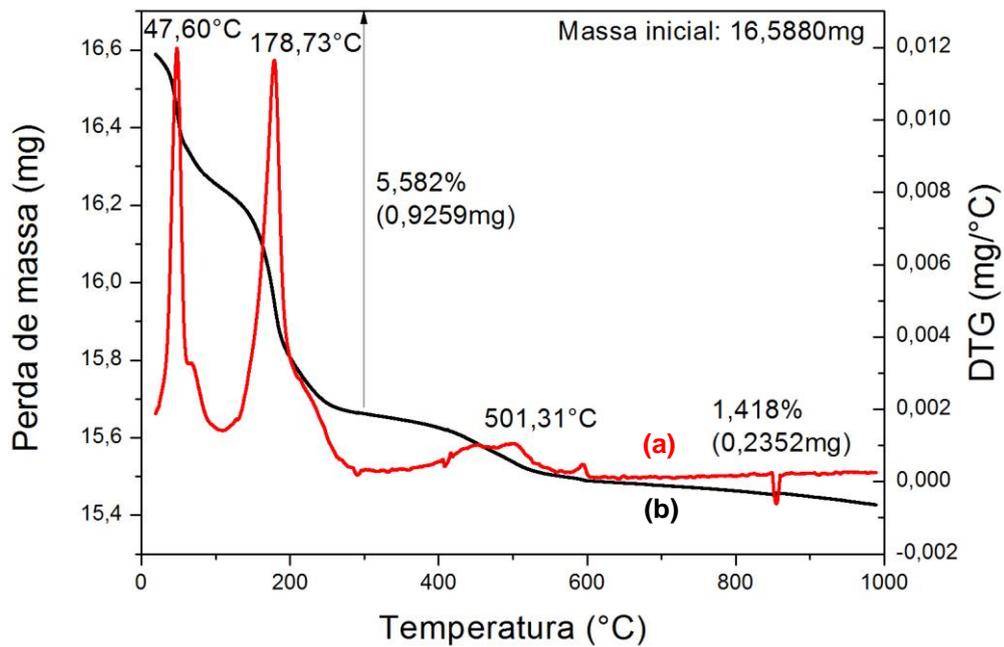


Figura 19. Curva de (a) TG (em vermelho) e (b) DTG (em preto) da amostra CS2h.

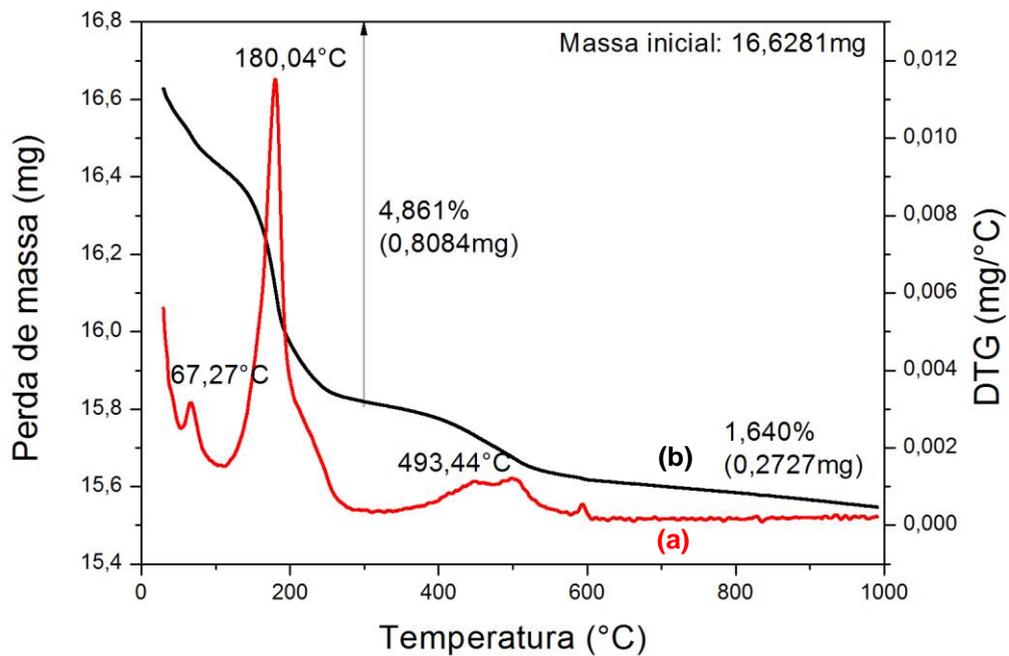


Figura 20. Curva de (a) TG (em vermelho) e (b) DTG (em preto) da amostra CS4h.

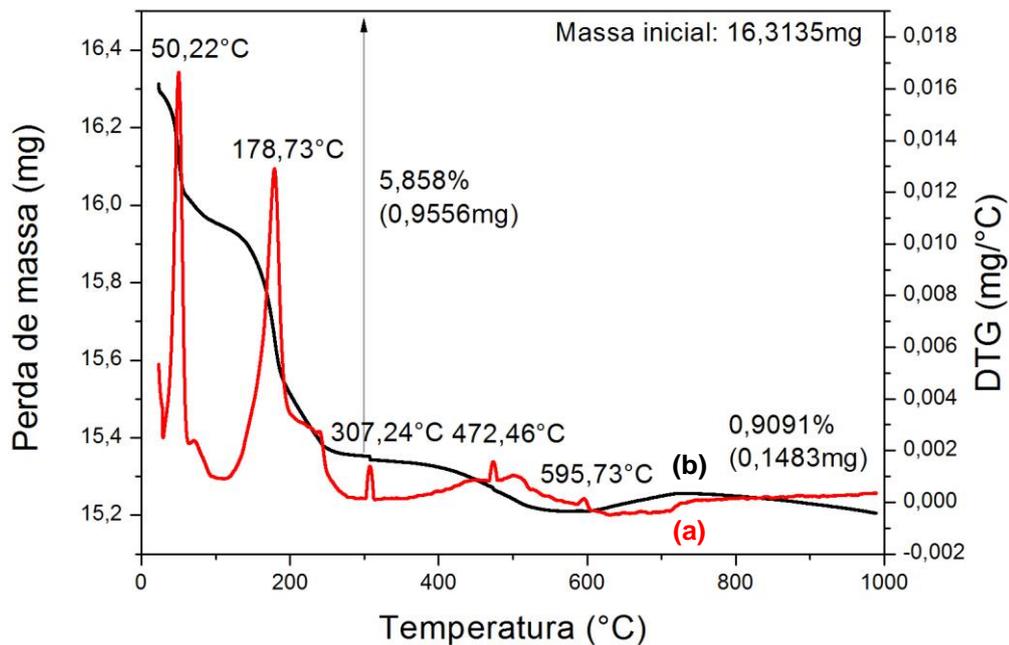


Figura 21. Curva de (a) TG (em vermelho) e (b) DTG (em preto) da amostra SS2h

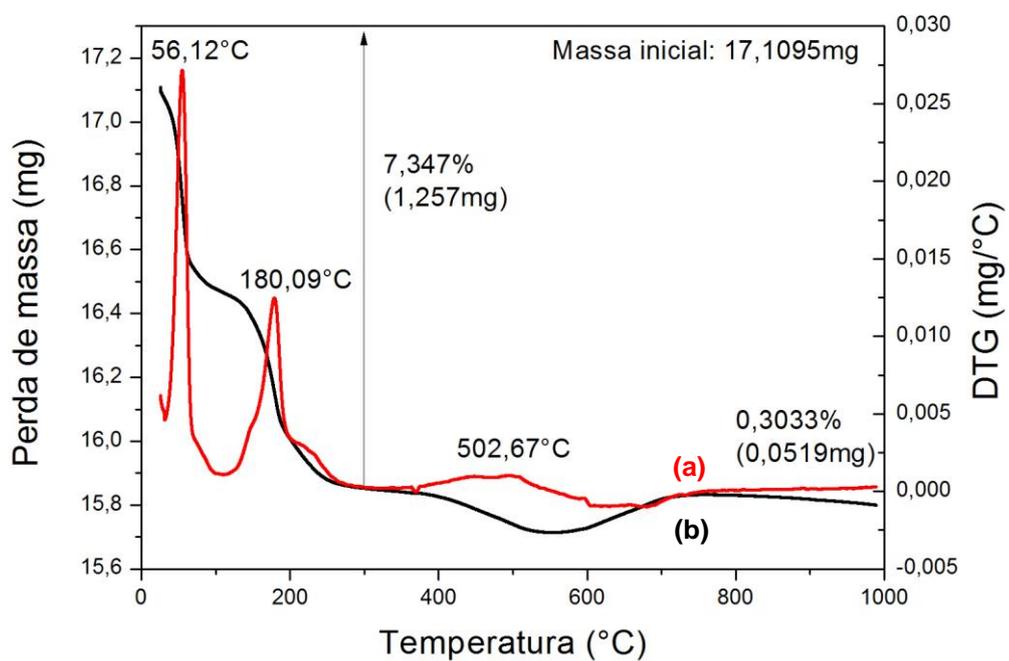
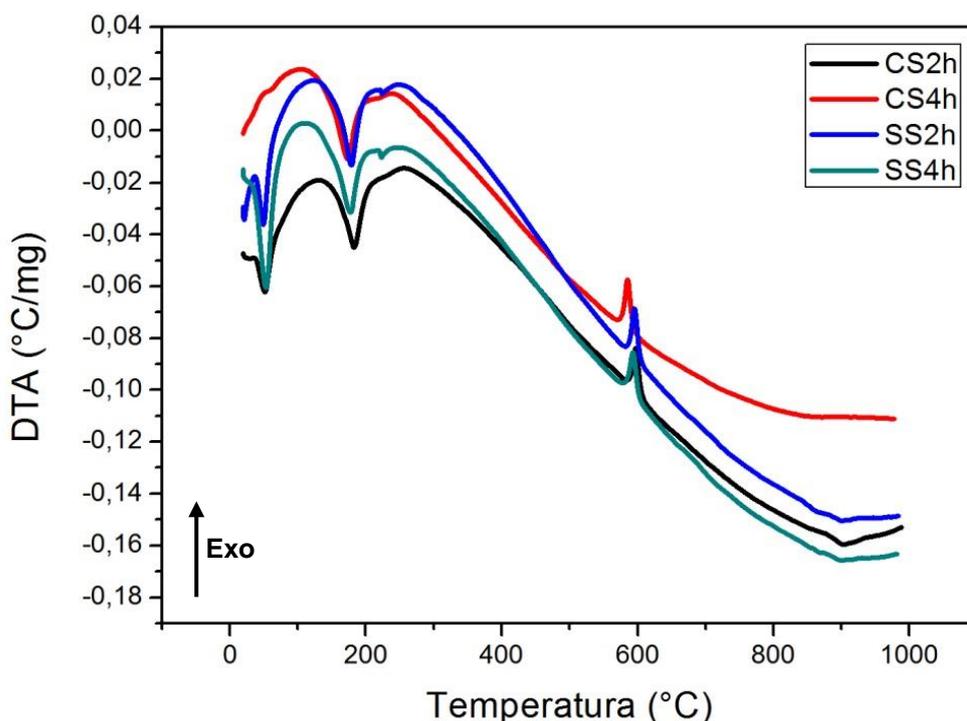


Figura 22. Curva de (a) TG (em vermelho) e (b) DTG (em preto) da amostra SS4h.

Haber *et al.*<sup>69</sup> reportaram que a perda observada por eles entre 432 e 582 °C na curva do TG do HPW corresponde à remoção de moléculas de água da estrutura do ânion de Keggin, enquanto a decomposição completa dos ânions de Keggin foi percebida em 595 °C.

Era esperado que a amostra calcinada por mais tempo apresentasse um menor teor de água em sua estrutura. Foi possível observar esse fenômeno para os catalisadores preparados pelo método convencional. A amostra CS2h apresentou 10,3 moléculas de água de hidratação, enquanto a amostra CS4h apresentou apenas 8,8. Para os catalisadores preparados pelo novo método em estado sólido foi observado o efeito contrário. A amostra SS2h apresentou 10,9 moléculas de água de hidratação, enquanto a amostra SS4h apresentou 13,8. Essa variação de número de águas de hidratação ocorreu pelo fato de que as análises foram realizadas em dias diferentes e o armazenamento dessas amostras acarretou em maior hidratação das mesmas.

A **Figura 23** representa a análise térmica diferencial dos catalisadores e demonstra que os picos até 300°C, provenientes das perdas de água tanto fisicamente como quimicamente adsorvida, são endotérmicos. Por outro lado, os picos em cerca de 600°C, correspondentes ao colapso da estrutura e à formação dos respectivos óxidos, são exotérmicos.



**Figura 23.** DTA dos catalisadores sintetizados.

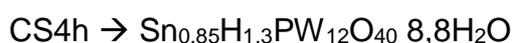
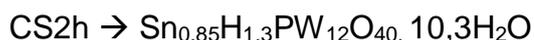
A partir dos dados obtidos nas análises de FRX/EDX e TG foi possível calcular a estequiometria obtida na preparação dos catalisadores. Para a análise de FRX/EDX foi necessário o processo de calcinação dos catalisadores até 1000 °C para formação dos óxidos mais estáveis dos elementos, *i.e.*, SnO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e WO<sub>3</sub>. Como a evolução de fósforo para forma de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> acontece em torno de 600 °C<sup>71</sup> e este apresenta uma porcentagem mássica muito inferior aos outros elementos, os valores evidenciados na análise elementar do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram fixados a partir dos dados estequiométricos experimentais (TG). A **Tabela 4** exhibe os valores dos óxidos presentes nos catalisadores preparados. Inicialmente, a estequiometria desejada seria a troca de dois prótons por um estanho(II), como proposto nas equações 1 e 2 para os métodos de troca iônica em solução aquosa e no estado sólido, respectivamente:



**Tabela 4.** Análise de FRX/EDX dos catalisadores sintetizados

Amostras	Método convencional de troca	Novo método em estado	SnHPW
Elementos	iônica em meio aquoso	sólido sem solventes	Teórico
<b>WO<sub>3</sub> (%)</b>	93,33	91,62	92,62
<b>SnO<sub>2</sub> (%)</b>	4,29	6,04	5,02
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>	2,38	2,34	2,36

Seguindo as devidas proporções dos óxidos, foi possível elucidar as fórmulas químicas dos catalisadores sintetizados:



É possível inferir que foram obtidos valores de troca iônica próximos aos valores teóricos esperados. Entretanto, no preparo dos catalisadores utilizando o método convencional em meio aquoso, foi utilizado o cloreto de estanho que, teoricamente, possui duas águas de hidratação, entretanto o seu grau de hidratação real não foi avaliado. Ou seja, esse sal pode apresentar um maior grau de hidratação que foi desconsiderado no

cálculo do preparo do catalisador, conseqüentemente, a massa pesada real de estanho pode ter sido menor que a calculada. Por isso, o catalisador preparado em solução aquosa apresentou um menor número de estanho na sua estrutura quando comparado ao preparado em estado sólido. No preparo em estado sólido foi utilizado o estanho metálico, não havendo água de hidratação, o que proporcionou um teor maior desse elemento nas amostras SS2h e SS4h.

### 3.2. Caracterização de acidez

O número total de sítios ácidos dos materiais foi calculado baseando-se na quantidade de piridina gasosa adsorvida quimicamente. Este cálculo foi feito utilizando análises térmicas (TG/DTG) após o experimento de adsorção de piridina adsorvida. A massa de piridina dessorvida foi normalizada para 1 g e subtraída da perda de massa normalizada do catalisador sem piridina. Na **Tabela 5** estão dispostos os valores encontrados de sítios ácidos para os catalisadores sintetizados. Para o cálculo do número de sítios ácidos teóricos foi considerado o número de mols de prótons na estrutura do catalisador e normalizado para 1 g.

**Tabela 5.** Número de sítios ácidos encontrados para os catalisadores

Amostra	Número de sítios ácidos (mmol g <sup>-1</sup> ) experimental	Número de sítios ácidos (mmol g <sup>-1</sup> ) teórico
CS2h	0,936	0,413
CS4h	0,987	0,416
SS2h	1,003	0,173
SS4h	0,965	0,177
HPW comercial	0,959	1,042

Esses valores evidenciam que a acidez foi levemente incrementada para a maior parte dos materiais após a inserção do estanho (II), quando comparado ao valor experimental do HPW comercial.<sup>49</sup>

Além disso, o número de sítios ácidos teóricos, que está relacionado com o número de prótons na estrutura do catalisador, é bem menor do que o número de sítios ácidos obtido experimentalmente. O que indica que a inserção do estanho (II) acarretou na criação de sítios ácidos de Lewis. Entretanto, será necessária a análise desses

catalisadores pela técnica de calorimetria, para comprovar a existências dos dois tipos de sítios ácidos.

É possível observar a relação existente entre o número de estanho na estrutura do catalisador e a sua acidez. As amostras que possuem mais estanho na sua estrutura, SS2h e SS4h, apresentaram, conseqüentemente, maior número de sítios ácidos. Entretanto, o número de águas de hidratação acaba influenciando negativamente os sítios ácidos, como por exemplo, o catalisador SS4h que, mesmo apresentando um maior número de moléculas de estanho na sua estrutura, possui menor quantidade de sítios ácidos do que o catalisador CS4h, pelo fato de estar mais hidratado. Portanto, antes de cada reação, foi realizada a calcinação dos catalisadores para sua ativação e retirada das águas de hidratação.

Além disso, o íon piridínio formado com o sítio de Bronsted é bastante estável, enquanto a molécula de piridina coordenada com o sítio de Lewis é instável e pode ser deslocada por moléculas de água após o experimento de adsorção de piridina. Sendo assim, seria necessária a reanálise dos sítios ácidos utilizando uma outra molécula prova para confirmação dos resultados.

### 3.3. Atividade Catalítica

#### 3.3.1. Reações de esterificação

As reações de esterificação realizadas no presente trabalho têm como objetivo principal a avaliação da atividade catalítica dos catalisadores heteropoliácidos preparados. Entretanto, ésteres de ácido láctico são biodegradáveis, não-tóxicos, e têm excelentes propriedades de solventes.<sup>16</sup> A esterificação de Fischer consiste na reação entre um ácido carboxílico, no caso o ácido láctico, e um álcool, gerando um éster e água.<sup>61</sup> Inicialmente, os catalisadores foram testados nas reações com metanol, etanol e octanol nas proporções molares de 1:3 e 1:6 (ácido láctico:álcool). Como essa reação é reversível e é capaz de entrar em equilíbrio rapidamente, essas proporções foram escolhidas para deslocar o equilíbrio da reação, favorecendo a formação do éster pelo excesso de álcool.

Os produtos obtidos nas reações foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-FID). Sendo assim, foram feitos testes para determinação dos respectivos tempos de retenção. Os cromatogramas obtidos para as reações se encontram em Anexos. O tempo de retenção para o ácido láctico é cerca de 6,75 minutos; o pico relativo ao éster com etanol se encontra em 5,72 minutos; e para o éster com octanol se encontra em 7,43 minutos. Como os álcoois estão em excesso, as suas intensidades relativas de obtidas nos cromatogramas foram desprezadas no cálculo do rendimento da reação, pois o foco é a quantificação do ácido láctico e seu respectivo éster.

Vu *et al.*<sup>72</sup> realizaram um estudo da distribuição de oligômeros em soluções concentradas de ácido láctico. Nesse estudo foi observado experimentalmente que soluções diluídas (até 20% (m/m%)) contém apenas monômeros de ácido láctico. Entretanto, nas reações de esterificação e polimerização são utilizadas soluções mais concentradas do ácido láctico (acima de 80% (m/m)). Como o ácido láctico possui uma natureza bifuncional

(contém um grupo hidroxila adjacente ao ácido carboxílico) ele é capaz de sofrer um processo de auto-esterificação para formar oligômeros. O processo de oligomerização é favorecido com o aumento da concentração do ácido láctico, diminuição da concentração de água e aumento da temperatura.

Sendo assim, foi realizada a análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) do produto da reação de esterificação com o etanol para verificar se houve a formação de dímeros na reação, o que poderia influenciar no cálculo de rendimento da reação. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  encontram-se em Anexos e, embora seja possível encontrar os picos referentes aos dímeros, tanto linear quanto o cíclico, a quantidade observada é ínfima em relação aos demais compostos e não foram considerados no cálculo de rendimento da reação.

As **Tabelas 6 a 9** exibem os resultados da aplicação dos catalisadores preparados nas reações de esterificação do ácido láctico com metanol, etanol e octanol. Em todos os casos, a seletividade para o éster foi de 100%. O branco, que corresponde à reação a 80°C em 2h com a agitação constante de 900 rpm e sem o catalisador, apresentou valores variados, dependendo do álcool e da razão molar empregada. Para a razão molar 1:3 (ácido:álcool), os brancos das reações apresentaram valores de 31, 15 e 14% de conversão para metanol, etanol e octanol, respectivamente. Para a razão molar 1:6 (ácido:álcool), os brancos das reações apresentaram valores de 17, 7 e 12% de conversão para metanol, etanol e octanol, respectivamente. Ainda foram realizadas reações de esterificação utilizando o HPW comercial, mostrado na **Tabela 10** nas mesmas condições reacionais e proporções das demais reações com o intuito de comparar os rendimentos das reações utilizando a catálise homogênea do HPW com a catálise heterogênea obtida com os catalisadores modificados com estanho (II)

**Tabela 6.** Reações de esterificação utilizando o catalisador CS2h à 80 °C em 2h

Álcool	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Metanol	1:3	75,3	89,3
	1:6	90,7	107,6
Etanol	1:3	65,4	77,6
	1:6	70,7	83,9
Octanol	1:3	82,9	98,3
	1:6	84,7	100,5

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos, considerando 0,936 mmolg<sup>-1</sup> de sítios ácidos.

**Tabela 7.** Reações de esterificação utilizando o catalisador SS2h à 80 °C em 2h

Álcool	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Metanol	1:3	64,3	71,2
	1:6	84,4	93,4
Etanol	1:3	55,9	61,9
	1:6	54,0	59,8
Octanol	1:3	83,5	92,4
	1:6	94,4	104,5

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos, considerando 1,003 mmolg<sup>-1</sup> de sítios ácidos.

**Tabela 8.** Reações de esterificação utilizando o catalisador CS4h à 80 °C em 2h

Álcool	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Metanol	1:3	64,5	72,5
	1:6	79,1	89,0
Etanol	1:3	66,2	74,5
	1:6	79,4	89,3
Octanol	1:3	83,2	93,6
	1:6	95,6	107,5

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácido, considerando 0,987 mmolg<sup>-1</sup> de sítios ácidos.

**Tabela 9.** Reações de esterificação utilizando o catalisador SS4h à 80 °C em 2h

Álcool	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Metanol	1:3	67,8	78,0
	1:6	83,6	96,2
Etanol	1:3	58,2	67,0
	1:6	72,5	83,4
Octanol	1:3	81,0	93,2
	1:6	95,9	110,3

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos, considerando 0,965 mmolg<sup>-1</sup> de sítios ácidos

**Tabela 10.** Reações de esterificação utilizando o HPW comercial como catalisador à 80°C em 2h

Álcool	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Metanol	1:3	65,8	75,7
	1:6	76,0	87,4
Etanol	1:3	56,3	64,8
	1:6	54,5	62,7
Octanol	1:3	80,6	108,8
	1:6	95,0	109,3

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos considerando 0,959 mmolg<sup>-1</sup> de sítios ácidos.

Os valores de conversão e os cálculos de atividade catalítica (TON ou *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos) mostraram que o catalisador heterogêneo preparado no estado sólido (SS2H – 104,5 e SS4H – 110,3) apresentou capacidade catalítica superior ao método clássico (CS2H – 100,5 e CS4H – 107,5) e ao HPW comercial (109,3), o qual apresenta comportamento homogêneo. Ambos os catalisadores, SS2h e SS4h, mostraram valores de conversão acima de 90% nas reações com octanol na

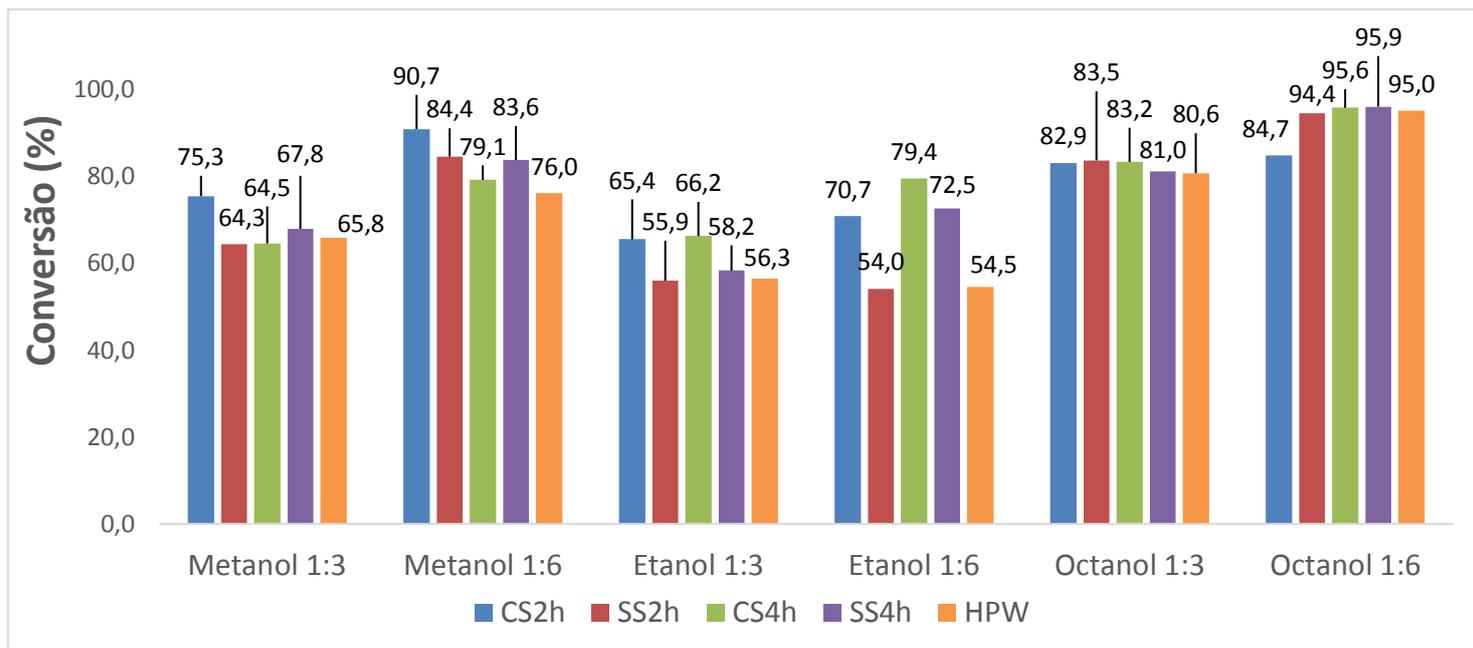
proporção de 1:6. No entanto, vale ressaltar que os dados de conversão obtidos com os outros álcoois também foram elevados quando comparados com os dados da literatura: Sanz *et al.*<sup>57</sup> realizaram a esterificação do ácido láctico com metanol utilizando diferentes resinas de troca iônica como catalisador, sendo que os dados reportados pelos autores não passaram de 45% de conversão; Engin *et al.*<sup>63</sup> aplicaram catalisadores heteropoliácidos,  $H_3PW_{12}O_{40}$  e o  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , suportados em resinas de troca iônica na produção de ésteres provenientes do ácido láctico e também obtiveram resultados que não ultrapassaram 45%.

A reação de esterificação do ácido láctico é reversível e quando o estado de equilíbrio é alcançado, o catalisador pode atuar tanto na formação de produtos quanto deslocando o equilíbrio para os reagentes. D'Souza *et al.*<sup>73</sup> estudaram a atividade catalítica de sólidos de zircônia, alumina e sílica na reação de esterificação do ácido benzílico, e puderam observar que as conversões obtidas na reação não foram proporcionais ao número de sítios ácidos dos catalisadores.

Esse mesmo fenômeno pode ser observado na **Figura 24**, que traz a comparação da conversão das reações de esterificação. A princípio, o catalisador que mostrou o maior número de sítios ácidos, SS2h ( $1,003 \text{ mmol g}^{-1}$  de sítios ácidos), deveria ter apresentado a maior conversão em relação aos demais catalisadores. Entretanto, o catalisador CS2h, que possui  $0,936 \text{ mmol g}^{-1}$  de sítios ácidos, se mostrou mais ativo do que o SS2h. A justificativa para a falta de linearidade nos dados obtidos de conversão é devido ao fato de que a atividade dos catalisadores heterogêneos está muito mais dependente da forma, tamanho e distribuição dos centros ativos ao longo da sua área superficial, do que a quantidade efetiva de sítios ácidos.

Além disso, como os catalisadores SS2h e SS4h apresentaram maior teor de Sn, as moléculas de etanol interagem mais fortemente com os sítios ativos do catalisador

dificultando a acessibilidade das moléculas de ácido resultando em valores menores de conversão, conforme mecanismo de reação mostrado anteriormente. Utilizando o metanol, observa-se conversões superiores uma vez que as interações com as espécies de Sn são mais lábeis permitindo o acesso aos sítios mais facilmente que utilizando etanol.



**Figura 24.** Comparação de conversão obtida nas reações de esterificação com Metanol Etanol e Octanol com os catalisadores desenvolvidos e o HPW comercial.

Sendo assim, é possível concluir que o maior valor de conversão (95,9%) foi obtido com o catalisador preparado pelo novo método a 80°C na reação com octanol proporção de 1:6 (ácido láctico:álcool).

Embora o mecanismo da reação de esterificação seja bastante conhecido, a influência do tamanho da cadeia do álcool e da inserção de estanho (II) na atividade dos catalisadores preparados ainda requer mais estudos. Sakthivel *et al.*<sup>74</sup> realizaram um estudo sobre a esterificação de cadeias longas de ácidos graxos, utilizando o heteropoliácido puro e suportado na MCM-48, onde puderam observar que quanto maior a

cadeia do ácido graxo, maior foi a conversão no seu respectivo éster. Isso pode ser explicado pelo fato de que álcoois de cadeias menores são muito mais hidrofílicos quando comparados aos de cadeia longa. Essas interações podem resultar na diminuição da atividade dos álcoois de cadeia curta como por exemplo o etanol e metanol. A justificativa também está relacionada à interação desses álcoois nos sítios ácidos do catalisador. Para que a catálise heterogênea ocorra, é necessário a adsorção do ácido láctico na superfície do catalisador. Como a cadeia carbônica desses álcoois é pequena, menor do que a do octanol, eles saturam os sítios ácidos do catalisador, dificultando a aproximação do ácido láctico e diminuindo, conseqüentemente a conversão da reação, sendo que o etanol satura mais as espécies que o metanol em função de sua labilidade. Assim, a miscibilidade dos ésteres formados com os reagentes corrobora com o estado de equilíbrio e as interações das moléculas de álcool de cadeias menores com os sítios ativos, repercutindo em taxas menores de conversão. Com o octanol, o comportamento reacional é diferente e procede em três fases: o catalisador fica no meio do reacional e a fase orgânica é formada à medida em que os produtos, como a água que é pouco solúvel em octanol, são formados, enquanto o éster formado se encontra numa fase intermediária (transição de fase). Como todas as etapas da reação de esterificação envolvem estado de equilíbrio, com a retirada da água do meio reacional, é favorecida a formação dos produtos, por isso sua conversão foi maior em comparação aos demais álcoois.<sup>75</sup>

Para verificar a influência da cadeia carbônica dos álcoois nas reações de esterificação do ácido láctico foram escolhidos os catalisadores CS4h e SS4h, por apresentarem uma maior atividade em relação aos catalisadores calcinados por 2 horas. Foram escolhidos os álcoois *terc*-butanol e álcool benzílico.

Bamoharram *et al.*<sup>76</sup> realizaram a esterificação do ácido salicílico, bem como outros ácidos carboxílicos com álcoois alifáticos benzílicos utilizando o catalisador de Preyssler ( $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{-14}$ ) obtendo rendimentos acima de 85% para os álcoois: metanol, etanol, octanol e álcool benzílico. Nesse trabalho é possível observar que, para a reação com álcoois alifáticos, o rendimento de ésteres aumenta na seguinte ordem: terciária < secundária < primária. Estes resultados podem ser explicados pelo impedimento estérico do álcool. Também foi observado que a reatividade dos álcoois primários aumentou com o crescimento da cadeia carbônica. Além disso, os álcoois aromáticos com substituintes doadores de elétrons apresentaram um rendimento mais elevado em comparação aos com grupos retiradores de elétrons, devido ao efeito de ativação dos substituintes.

As reações foram realizadas nas mesmas proporções e condições das reações anteriores. As **Tabelas 11 a 13** mostram os resultados obtidos nas reações de esterificação. Em todos os casos, a seletividade para o éster foi de 100%. Os valores de conversão e os cálculos de atividade catalítica (TON ou *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos) para a reação com o álcool benzílico mostraram que, o catalisador preparado pelo método tradicional (CS4H – 94,4) apresentou uma capacidade catalítica superior ao novo método (SS4H – 92,5) e ao HPW comercial (89,4). Entretanto, para a reação com o *terc*-butanol, o HPW (75,7) apresentou maior atividade do que os demais catalisadores (SS4H – 47,2 e CS4h – 46,0). O catalisador CS4h mostrou valores de conversão acima de 80% nas reações com álcool benzílico na proporção de 1:6. Embora não haja uma grande discrepância nos resultados obtidos para os dois catalisadores, os melhores valores foram obtidos com o catalisador CS4h, que apresentou 83,9%.

**Tabela 11.** Reações de esterificação utilizando o catalisador CS4h à 80 °C em 2h

Álcool	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Álcool benzílico	1:3	75,8	85,3
	1:6	83,9	94,4
Terc-Butanol	1:3	43,4	48,8,
	1:6	40,9	46,0

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos, considerando 0,987 mmol<sup>-1</sup> de sítios ácidos.

**Tabela 12.** Reações de esterificação utilizando o catalisador SS4h à 80°C em 2h

Álcool	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Álcool benzílico	1:3	76,3	85,8
	1:6	82,2	92,5
Terc-Butanol	1:3	32,2	36,2
	1:6	42,0	47,2

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos, considerando 0,965 mmol<sup>-1</sup> de sítios ácidos

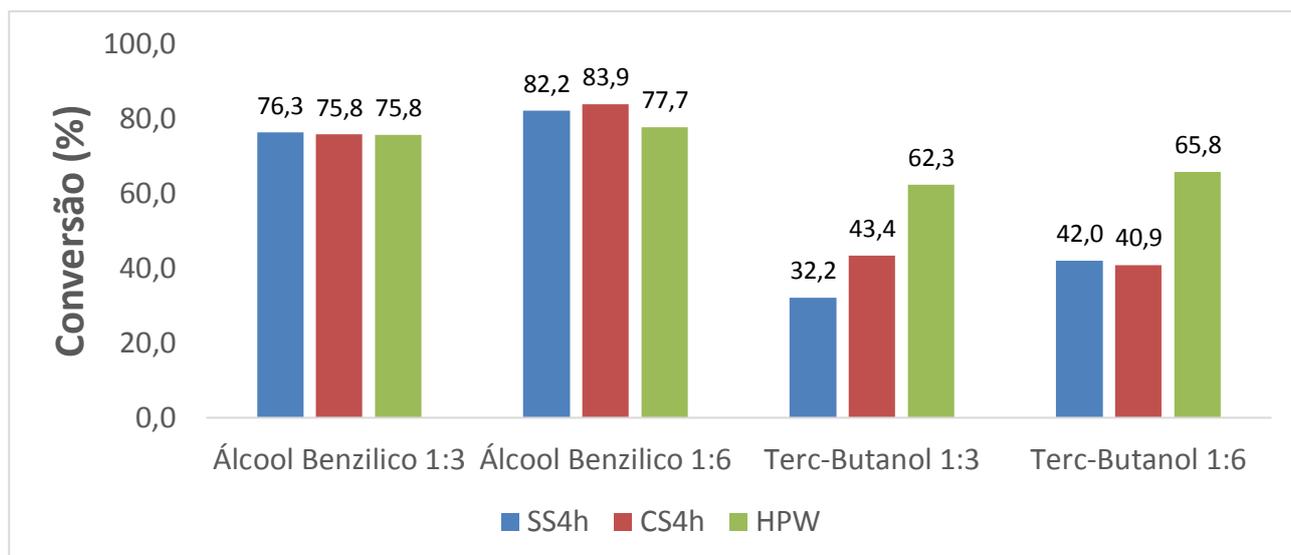
**Tabela 13.** Reações de esterificação utilizando o HPW comercial como catalisador à 80°C em 2h

Álcool	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
Álcool benzílico	1:3	75,8	87,2
	1:6	77,7	89,4
Terc-Butanol	1:3	62,3	71,7
	1:6	65,8	75,7

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos, considerando 0,959 mmol<sup>-1</sup> de sítios ácidos.

É possível observar na **Figura 25** a influência da cadeia carbônica na catálise heterogênea e homogênea. A conversão da reação utilizando o álcool *terc*-butanol com o catalisador heterogêneo foi baixa devido ao impedimento estérico da cadeia ramificada do álcool, o que dificulta a aproximação desse álcool com sítios ácidos do catalisador. Já a reação utilizando o HPW, catálise homogênea, apresentou maiores valores de conversão, pois é o hidrogênio proveniente da desprotonação do HPW quem dá início à reação, não sendo necessária a adsorção no catalisador. A conversão obtida com o álcool benzílico foi alta, pois o fenol presente em sua cadeia carbônica é rico em elétrons, aumentando o seu caráter nucleofílico e, conseqüentemente, deixando-o mais reativo. Os resultados adquiridos com a reação de esterificação do álcool benzílico são semelhantes às conversões obtidas com o octanol, justamente pelo fato de que o éster correspondente é insolúvel no solvente, que é muito apolar, sendo deslocado para a fase aquosa, juntamente com a água, deslocando assim o equilíbrio da reação para a formação dos produtos. O mecanismo da reação de esterificação assim como os mecanismos de adsorção e dessorção dos catalisadores heterogêneos, mostraram influência superior no resultado da conversão das reações quando comparado a quantidade de sítios ácidos.<sup>76</sup>

Para essas condições de reação, o melhor valor encontrado de conversão (83,9%) foi obtido com o catalisador preparado pelo método convencional a 80°C com o álcool benzílico para a proporção de 16 (ácido láctico:álcool). Embora os valores de conversão obtidos com o álcool benzílico sejam altos, a esterificação com o octanol apresentou melhores resultados, acima de 90%.



**Figura 25.** Comparação de conversão obtida nas reações de esterificação do Álcool Benzílico e Terc-Butanol com os catalisadores desenvolvidos e o HPW comercial.

Foram testadas também a influência da proporção ácido láctico:álcool e da temperatura nas reações de esterificação com o etanol a fim de aumentar as taxas de conversão e avaliar a saturação dos sítios ativos com o álcool em questão. Os resultados estão dispostos na **Tabela 14**.

Como dito anteriormente, a reação de esterificação é uma reação reversível, na qual as concentrações de reagentes e produtos interferem diretamente nos resultados de conversão. Desse modo, o aumento da proporção dos reagentes força o deslocamento do equilíbrio da reação para a formação dos produtos. Esse fenômeno é observado até a proporção 1:6 (ácido láctico:álcool) na **Figura 26**; acima dessa proporção há a diminuição da conversão.

Para a proporção de 1:1, não há o favorecimento da produção do éster pelo deslocamento do equilíbrio pelo excesso de um dos reagentes, sendo assim a conversão não passou dos 50%. Enquanto que para a proporção de 1:10, pelo deslocamento do equilíbrio químico, era esperado o aumento da conversão, quando comparado às demais

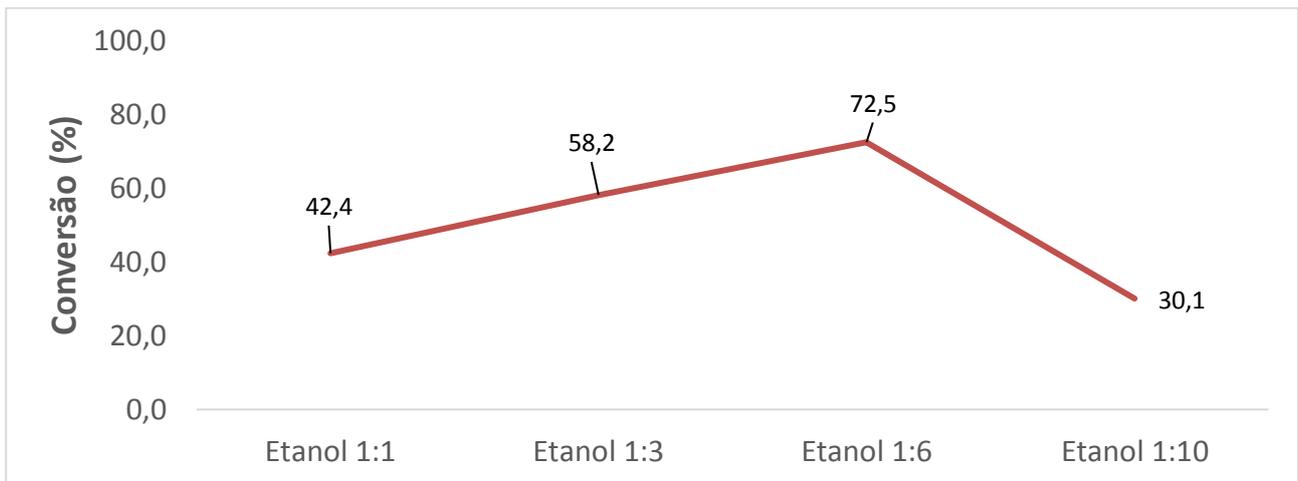
proporções (1:1, 1:3 e 1:6). Entretanto, o excesso de álcool ocasionou a saturação dos sítios ácidos do catalisador, o que fez com que o rendimento da reação decaísse.

A **Figura 27** mostra que a temperatura também influencia diretamente nas taxas de conversão, pois o aumento da temperatura aumenta a energia cinética das moléculas e o choque efetivo entre elas e, conseqüentemente, a conversão da reação, como era esperado.<sup>77,74</sup> Entretanto, o aumento da temperatura não aumentou a conversão consideravelmente, sendo possível obter maiores valores de conversão aumentando a proporção do álcool. Ademais, não é aconselhável realizar as reações a 80°C, pois a temperaturas elevadas, ocorre a passagem tanto da água quanto do álcool para o estado de vapor, o que aumenta a pressão dentro do recipiente de reação, podendo ocorrer algum acidente ao aumentar a escala de reação.

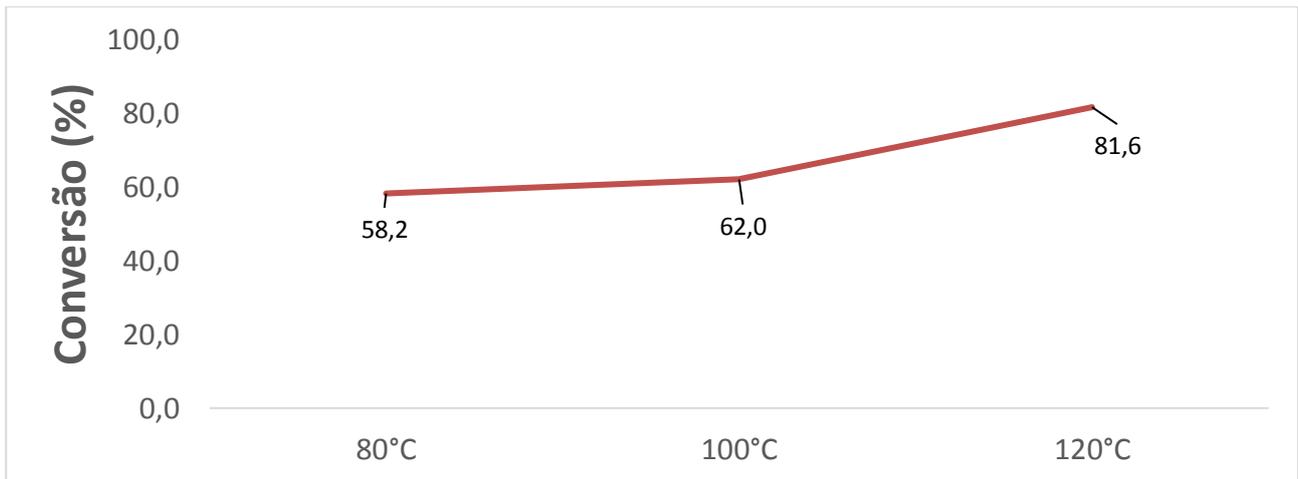
**Tabela 14.** Reações de esterificação com etanol utilizando o SS4h como catalisador

Temperatura	Razão Molar (ácido:álcool)	Conversão (%)	TON <sup>a</sup> (mol <sub>éster</sub> mol <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
80°C	1:1	42,4	46,9
	1:3	58,2	67,0
	1:6	72,5	83,4
	1:10	30,1	33,3
100°C	1:3	62,0	68,6
120°C	1:3	81,6	90,3

<sup>a</sup>TON = *turnover number*, mol de éster por mol de sítios ácidos, considerando 0,965 mmol g<sup>-1</sup> de sítios ácidos



**Figura 26.** Influência da proporção ácido láctico:álcool na reação de esterificação com etanol utilizando o catalisador SS4h.



**Figura 27.** Influência da temperatura na reação de esterificação do ácido láctico com etanol na proporção (1:3), utilizando o catalisador SS4h.

---

# *Conclusões e Perspectivas*

---

## 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A modificação do heteropoliácido realizada nesse trabalho mostrou que os materiais preparados demonstraram o comportamento de catalisadores heterogêneos nas reações de esterificação do ácido láctico, sendo possível a sua separação e reutilização. Além disso, os resultados obtidos com o catalisador preparado pelo novo método desenvolvido de síntese em estado sólido, sem a utilização de solventes, foram superiores aos reportados na literatura. Demonstrando o grande potencial desse catalisador para aplicação industrial, tanto pelo aspecto ambiental como pela economia de tempo e custos da metodologia, tornando todo o processo de preparação menos dispendioso.

Dados de espectroscopia no IV e DRX evidenciaram que a inserção do Sn (II) não causou o colapso das estruturas primária e secundária de Keggin do heteropoliácido e as análises termogravimétricas mostram que os catalisadores apresentam uma boa estabilidade térmica até 300 °C. Dados de FRX/EDX evidenciaram que a troca iônica foi maior para o catalisador preparado no estado sólido sendo possível a elucidação das seguintes fórmulas químicas: (i)  $\text{Sn}_{0,85}\text{H}_{1,3}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  para o método tradicional e (ii)  $\text{Sn}_{1,21}\text{H}_{0,58}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  para o novo método. A inserção do estanho incrementou o número de sítios ácidos de ambos os catalisadores (SS 1,003  $\text{mmol g}^{-1}$  e CS 0,987  $\text{mmol g}^{-1}$ ) quando comparados ao HPW comercial (0,959  $\text{mmol g}^{-1}$ ), sendo que, a diferença entre o número de sítios ácidos teóricos, referentes aos sítios de Bronsted dos prótons remanescentes, e valor experimental indica a presença de sítios ácidos de Lewis provenientes do estanho no catalisador.

Todos os materiais preparados se mostraram ativos nas reações de esterificação do ácido láctico com metanol, etanol, octanol e álcool benzílico. Como as reações de esterificação são baseadas em equilíbrio químico, não foi possível fazer uma correlação

direta entre o número de sítios ácidos do catalisador e o rendimento. No entanto, os melhores resultados foram obtidos com octanol e o ácido benzílico, o que indica que as conversões obtidas para a catálise heterogênea são influenciadas pelo tamanho da cadeia do álcool utilizada. Ou seja, álcoois de cadeias pequenas podem envenenar os sítios ácidos ao interagir mais facilmente com a superfície do catalisador, dificultando a adsorção do ácido láctico. As conversões das reações com octanol apresentaram valores de até 96% e 100% de seletividade em apenas 2 horas de reação. A proporção de álcool utilizada também influencia nos resultados, pois como a reação de esterificação ocorre em equilíbrio, é necessário o excesso dos reagentes para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. Entretanto a maior proporção testada 1:10 (ácido láctico:álcool) apresentou resultados piores de conversão, mostrando que o excesso do álcool também pode dificultar a acessibilidade do ácido láctico aos sítios ativos. Sendo assim a proporção ideal para essa reação é de 1:6. A temperatura também foi um parâmetro avaliado para a otimização do processo. A temperaturas mais elevadas, a conversão também aumenta devido ao aumento da energia cinética das moléculas e o dos choques efetivos entre elas. Entretanto o ocorre a elevação da pressão desse sistema, por isso foi mantida a temperatura a 80°C para todas as reações testadas.

A comparação das análises entre os dois métodos de síntese dos catalisadores derivados da interação entre o HPW e Sn (II) não apresentou grandes discrepâncias, mostrando que o novo método desenvolvido, sem a utilização de solventes, é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos materiais.

O catalisador se mostrou heterogêneo em todas as reações, sendo possível a sua recuperação ao final da reação. Embora alguns parâmetros ainda deverão ser avaliados, como a possibilidade de reciclo do catalisador e a sua lixiviação.

Mais estudos devem ser realizados para melhor compreensão das características catalisador: (i) avaliação dos sítios ácidos pela técnica de calorimetria; (ii) avaliação das propriedades redox pela análise de Temperatura Programada de Oxidação e Redução (TPO/TPR), para a elucidação do estado de oxidação do tungstênio. Uma vez que foi observada uma coloração azul em algumas reações, indicativo de que o tungstênio estaria sendo reduzido; (iii) aplicação do catalisador em outros tipos de reações como, por exemplo, em reações de oxidação do álcool benzílico.

---

# *Referências*

---

## REFERÊNCIAS

1. Datta, R. *FEMS Microbiol. Rev.* **1995**, 16, 221-23.
2. Essayem, N.; Coudurier, G.; Fournier, M.; Vandrine, J.C. *Catal. Lett.* **1995**, 34, 223.
3. Timofeeva, M. N. *Appl. Catal. A* **2003**, 256, 9–35.
4. Kozhevnikov, I. V. *J. Mol. Cat.* **2007**, 262, 86-92.
5. Litchfield, J. H. *Advanc. Appl. Microbiol.* **1996**, 42, 45-95.
6. Baruffaldi, R. *Biotecnologia: tecnologia das fermentações*, Edgard Blücher, São Paulo, **1975**.
7. Jagnow, G.; Dawid, W.; *Biotecnología: introducción con experimentos modelo*. Zaragoza: Acribia, **1991**.
8. Demirci, A.; Pometto, A. L.; Lee, B.; Hinz, P. N. *J. Agricul. Food Chem.* **1998**, 46, 4771-4774.
9. Evangelista, R. L.; Nikolov Z. L. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1996**, 57-58, 471-480.
10. Wee, Y.-J.; Kim, J.-N.; Ryu, H.-W. *Food Technol. Biotechnol.* **2006**, 44, 163-172.
11. Narayanan, N.; Roychoudhury, P. K.; Srivastava, A. *J. Biotech.* **2004**, 7, 167-179.
12. Clark, J. H.; Deswarte, F. E. I. *Introduction to chemicals from biomass*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2008.
13. Rojan, P. J.; Nampoothiri, K. M. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, 74, 524.
14. Åkerberg, C.; Zacchi, G. *Bioresour Technol.* **2000**, 75, 119–126.
15. Varadarajan, S.; Miller, D. J.; *Biotechnology progress.* **1999**, 15 (5), 845-854.
16. Pereira, C. S.; Silva, V. M.; Rodrigues, A. E. *Green Chem.* **2011** 13 (10), 2658-2671.
17. Hofvendahl, K.; Hahn-Hagerdal, B. *Enzyme Microb. Technol.* **2000**, 26, 87.
18. Dusselier, M.; Van Wouwe, P.; Dewaele, A.; Makshina, E.; Sels, B. F. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(5), 1415-1442.

19. Vijayakumar, J.; Aravindan, R.; Viruthagiri, T. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2008**, 22, 245–264.
20. Montelongo, J. L.; Chassy, B. M.; McCord, J. D. *J. Food Sci.* **1993**, 58, 863-866.
21. Redaelli, A.; Forte, R. *J. Cosmetic Dermatol.* **2009**, 8 (4), 239-248.
22. Peterson, J. D.; Goldman, M. P. *Dermatologic Surgery.* **2011**, 37(5), 555-571.
23. Khalaf, S. A. *Egyptian Journal of Microbiology* **2001**.
24. Tsao, G. T.; Cao, N. J.; Du, J. C. S. G.; Gong, C. S. *Springer Berlin Heidelberg*, **1999**, 243-280.
25. Huang, L. P.; Jin, B.; Lant, P.; Zhou, J. *Journal of chemical technology and biotechnology*, **2003**, 78(8), 899-906.
26. Demirci, A.; Pometto, A. L.; Lee, B.; Hinz, P. N. *J. Agricul. Food Chem.* **1998**, 46 4771-4774.
27. Fogler, J. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 3º edição. Rio de Janeiro, LTC, 2002.
28. IUPAC. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/C00876.html>. Acessado em abril de 2015.
29. Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W.; *Concepts of modern catalysis and kinetics*, 2ª edição. Weinheim, Wiley-VCH, 2007.
30. Silva, F. M.; Lacerda, P. S. B.; Junior, J. J. *Quim. Nova*, **2005**, 28(1), 103-110.
31. Parshall, G. W. *J. Mol. Cat.* 1978, 4, 243.
32. Hill, C. L. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1.
33. Pope, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlim, 1983.
34. Pope, M. T.; Müller A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.

35. Kozhevnikov, I. V.; *Catalysts for fine chemical synthesis – Catalysis by polyoxometalates*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2002.
36. Bardin, B. B.; Bordawekar, S. V.; Neurock, M.; Davis, R. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 52, 102.
37. Keggin, J. F. *Nature* **1933**, 131, 908.
38. Dias, A. J.; Rangel, M. C.; Dias, S. C. L.; Caliman, E.; Garcia, F. A. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 328, 189–194.
39. Kozhevnikov, I. V. *J. Mol. Cat.* **2007**, 262, 86-92.
40. Kozhevnikov, I.V. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
41. Kozhevnikov, I.V. *Russ. Chem. Rev.* **1993**, 62, 473.
42. Dias, J. A.; Osegovic, J. P.; Drago, R. S. *J. Catal.* **1999**, 183, 83.
43. Keggin, J. F. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1934**, 144.
44. Marme, F.; Condurier, G.; Védrine, J. C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 187, 7.
45. Santos, J. S. dos. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.
46. Sheng, X.; Kong, K.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Zhou, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 151.
47. Micek-Ilnicka, A.; Bielanska, E.; Litynska-Dobrzynska, L.; Bielanski, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 421-422, 91.
48. Matachowski, L.; Zimowaska, M.; Mucha, D.; Machej, T. *Appl. Catal. B Environmental* **2012**, 123-124, 448.
49. Borges, L. D. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasil, 2015.
50. Saito, Y.; Cook, P. N.; Niiyama, H.; Echigoya, E. *J. Catal.* **1985**, 95, 49.
51. Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. *Macromolecules* **1992**, 6414-6424, 25.

52. Kumar, C. R.; Venkateswara, K. T. R.; Prasad, P. S. S.; Lingaiah, N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 337, 17–24.
53. Micek-Ilnicka, A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, 308, 1.
54. Zhao, Q.; Wang, L.; Zhao, S.; Wang, X.; Wang, S. *Fuel* **2011**, 90, 2289.
55. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1.
56. Biodiesel. Disponível em <http://www.biodiesel.org>. Acessado em Maio de 2015.
57. Sanz, M. T.; Murga, R.; Beltran, S.; Cabezas, J. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 512-517
58. Delgado, P.; Sanz, M. T.; Beltran, S. *Chem. Eng. J.* **2007**, 126, 111–118.
59. Nemeč, D.; Gemert, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 9718–9726.
60. Misono, M. *Chem. Commun.* **2001**, 1141.
61. Clayden, J., Warren, W., Greeves, N., & Wothers, P. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
62. Cordeiro, C.S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Quim. Nova*, **2011** 34, 3, 477-486.
63. Engin, A.; Haluk, H.; Gurkan, K. *Green Chem.*, **2003**, 5, 460–466.
64. Zhang, L.; Jin, Q.; Shan, L.; Liu, Y.; Wang, X.; Huang, J. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 47, 229-234.
65. Borges, L. D. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
66. Matias, A. E. B.; Macedo, J. L. de *Inorganica Chiuca Acta*, a ser submetido, 2014.
67. Kremenović, A.; Spasojević-de Biré, A.; Dimitrijević, R.; Sciau, P.; Mioč, U. B.; Colombar, P. *Solid State Ionics.* **2000**, 132 (1), 39-53.
68. Kamiya, Y.; Okuhara, T.; Misono, M.; Miyaji, A.; Tsuji, K.; Nakajo, T.; *Catal. Surv. Asia.* **2008**, 12, 101.

69. Haber, J.; Matachowski, L.; Mucha, D.; Stoch, J.; & Sarv, P. *Inorganic chemistry*, **2005**, 44 (19), 6695-6703.
70. Matachowski, L.; Zimowaska, M.; Mucha, D.; Machej, T. *Appl. Catal. B Enviromental* **2012**, 123-124, 448.
71. Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, 2008.
72. Vu, D. T.; Kolah, A. K.; Asthana, N. S.; Peereboom, L.; Lira, C. T.; Miller, D. J. *Fluid phase equilibria*. **2005**, 236 (1), 125-135.
73. D'Souza, J.; Nagaraju, N. *Indian J. Chem; Technol.* **2006**, 13, 605.
74. Sakthivel, A.; Komura, K.; Sugi, Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008N**, 47(8), 2538-2544.
75. Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J. G. *J.Catal.* **2006**, 242(2), 278-286.
76. Bamoharram, F. F.; Heravi, M. M.; Roshani, M.; Jahangir, M.; Gharib, A. *Appl Catal. A: Gen.* **2006**, 302(1), 42-47.
77. Teo, H. T. R.; Saha, B. *J. Catal.*, **2004**, 228 (1), 174-182.
78. Yadav, G.; Mistry, C. *J Mol Catal A Chem.* **2001**, 172, 135.

---

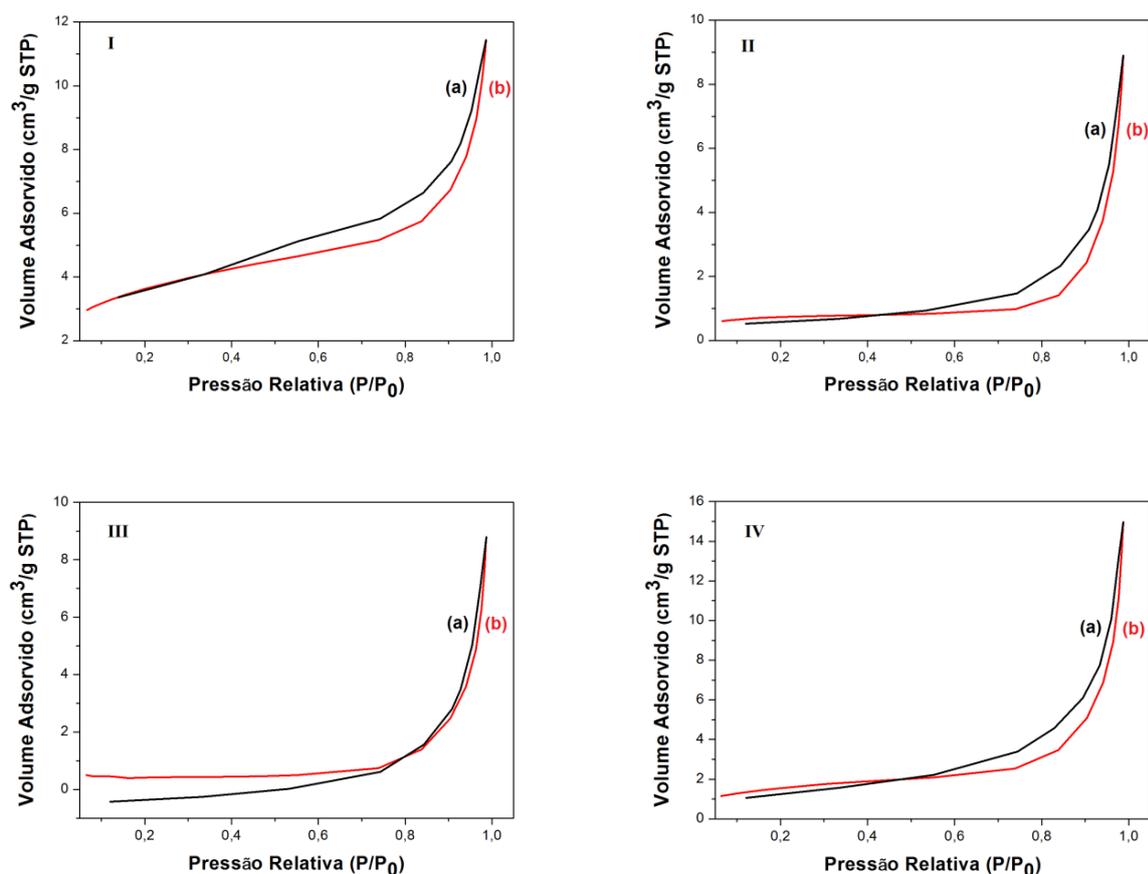
# *Anexos*

---

## ANEXOS

### A. Análise de Área Superficial Específica e Tamanho de Poro

As propriedades de textura dos catalisadores foram avaliadas pela técnica de adsorção gasosa de nitrogênio. Sendo analisados os seguintes parâmetros: área específica, volume específico, tamanho e distribuição dos poros. As isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores, demonstrados na **Figura A-1**, mostram ser do tipo II, caracterizando que os materiais não são porosos ou macroporosos e os obtidos na análise textural são mostrados na **Tabela A-1**



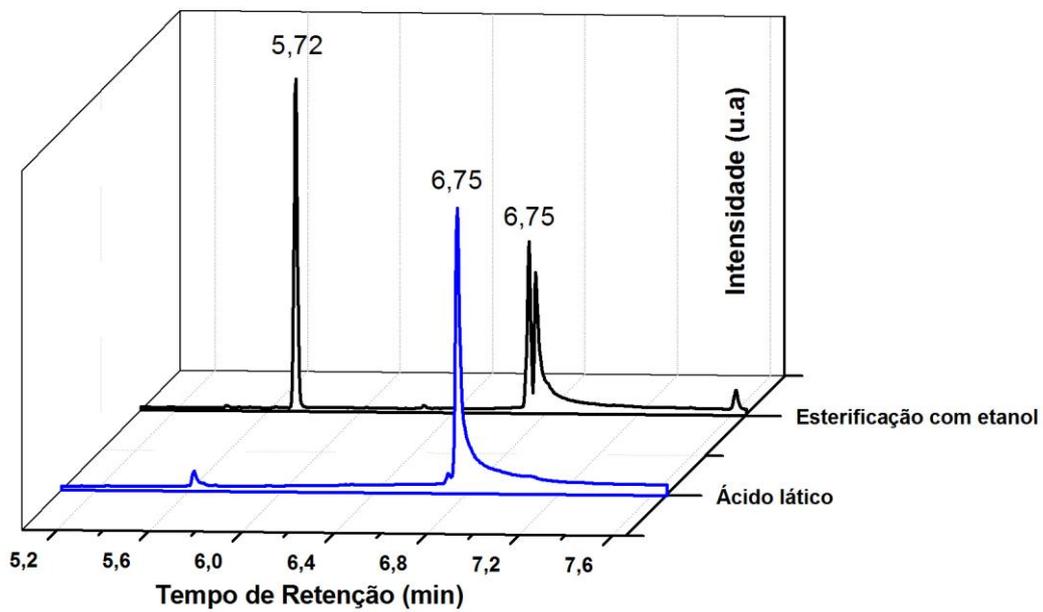
**Figura A-1.** Isothermas de (a) dessorção e (b) adsorção de N<sub>2</sub> das amostras I – CS2h, II – CS4h, III – SS2h e IV – SS4h.

**Tabela A-1.** Resultados da análise textural dos catalisadores

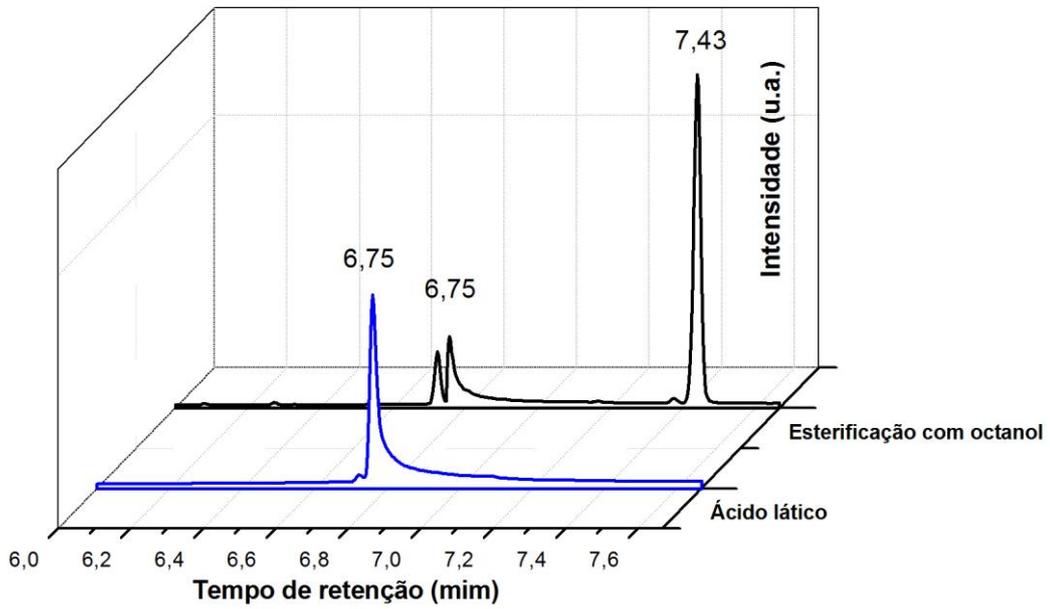
Amostra	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{externo}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{bet}$ (m <sup>2</sup> /g)
CS2H	0,007	0,004	3,9	9,4	13,3
CS4H	0,001	0,001	0,8	1,9	2,7
SS2H	0,001	0,001	0,5	1,5	2,0
SS4H	0,003	0,001	2,8	2,5	5,3

$S_{bet}$  = área total determinada pelo método BET; V = volume de poros determinado pelo método BJH

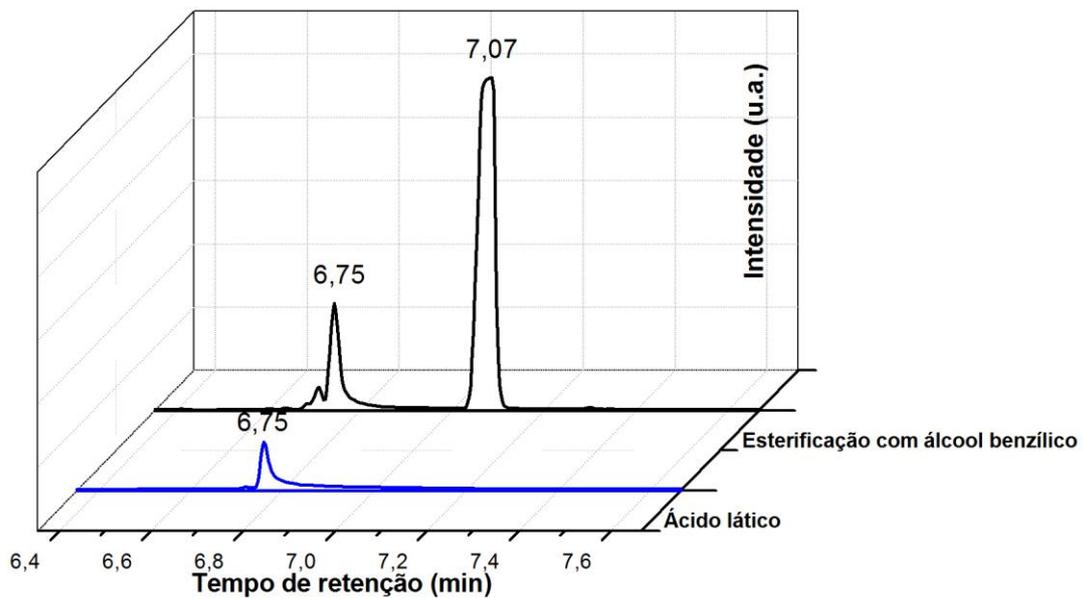
## B. Cromatogramas das reações de esterificação



**Figura B-1.** Identificação dos tempos de retenção para a reação de esterificação com etanol.



**Figura B-2.** Identificação dos tempos de retenção para a reação de esterificação com octanol.



**Figura B-3.** Identificação dos tempos de retenção para a reação de esterificação com ácido benzílico.

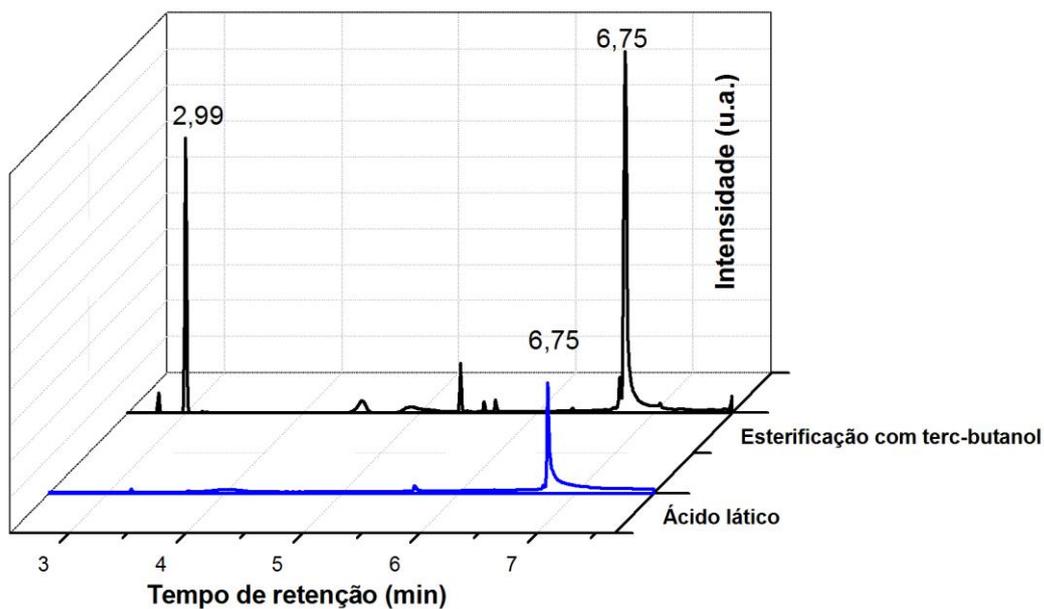


Figura B-4. Identificação dos tempos de retenção para a reação de esterificação com *terc*-butanol.

### C. RMN $^1\text{H}$ do produto da reação de esterificação do ácido láctico com etanol

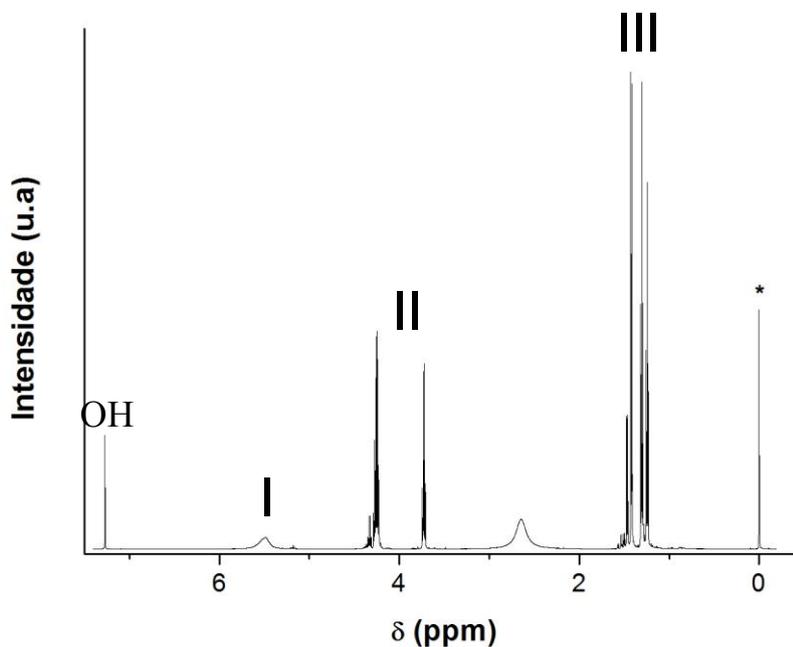


Figura C-1. RMN  $^1\text{H}$  da reação de esterificação do ácido láctico com etanol, onde \* representa o solvente TMS (tetrametilsilano).

As bandas largas encontradas e, entre os deslocamentos químicos 5-6 e 2-3 são referentes a bandas de –OH onde há a troca do hidrogênio por deutério.

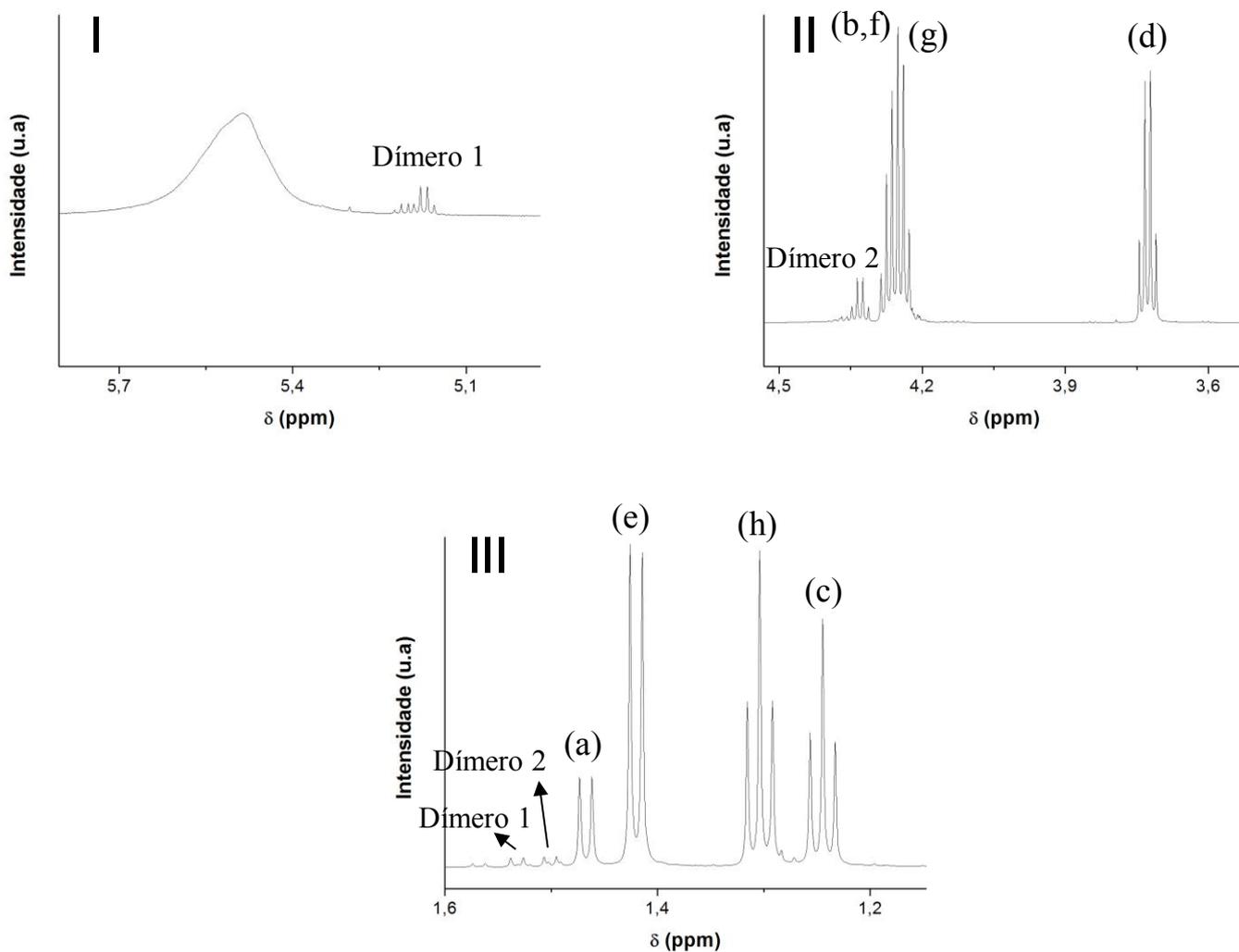


Figura C-2. RMN <sup>1</sup>H da reação de esterificação do ácido láctico com etanol.

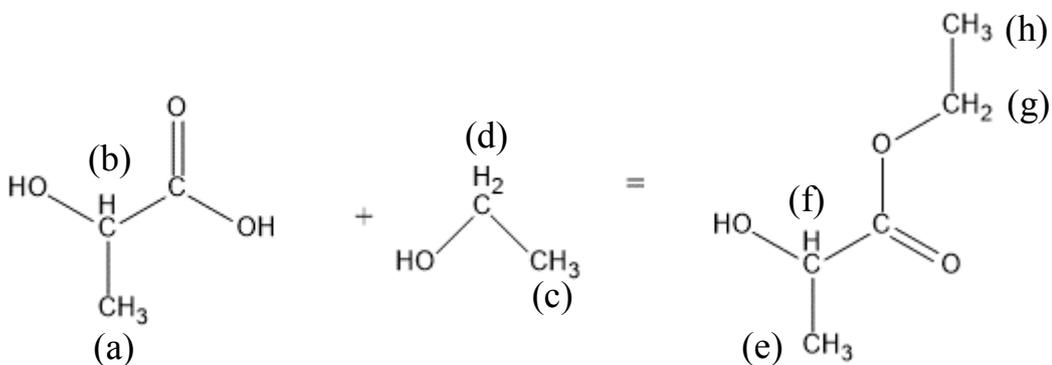


Figura C-3. Estruturas do ácido láctico, etanol e éster lactato, respectivamente.

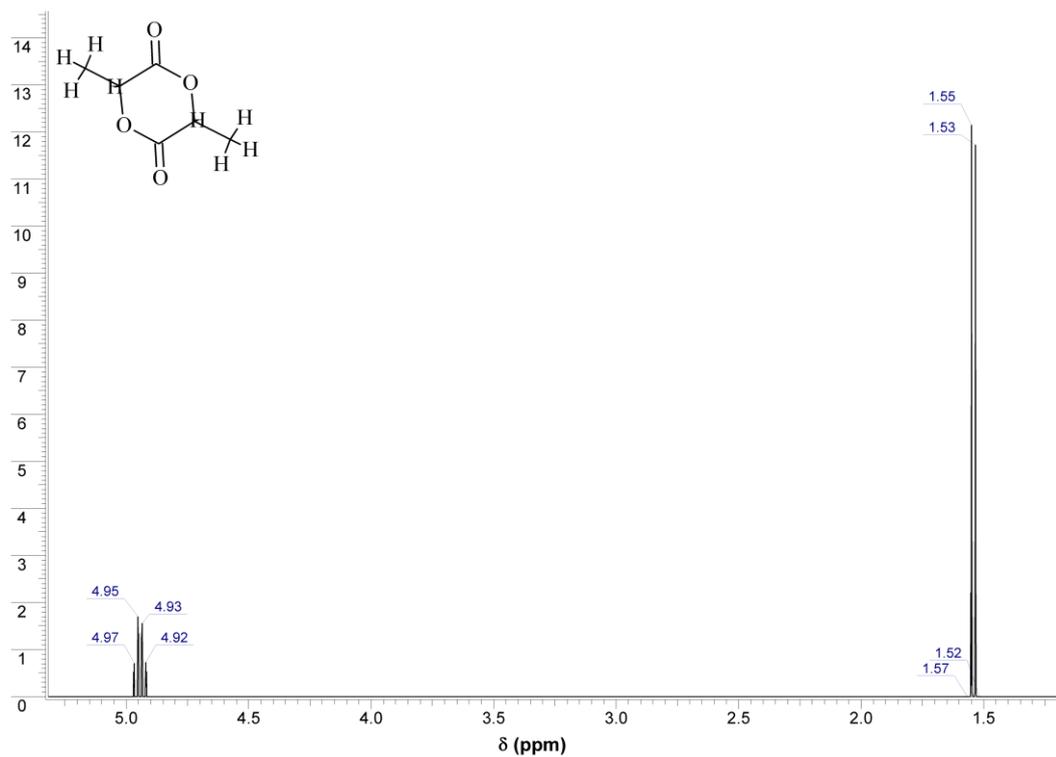


Figura C-4. Previsão do espectro de RMN <sup>1</sup>H do dímero (1) de cadeia cíclica do ácido láctico.

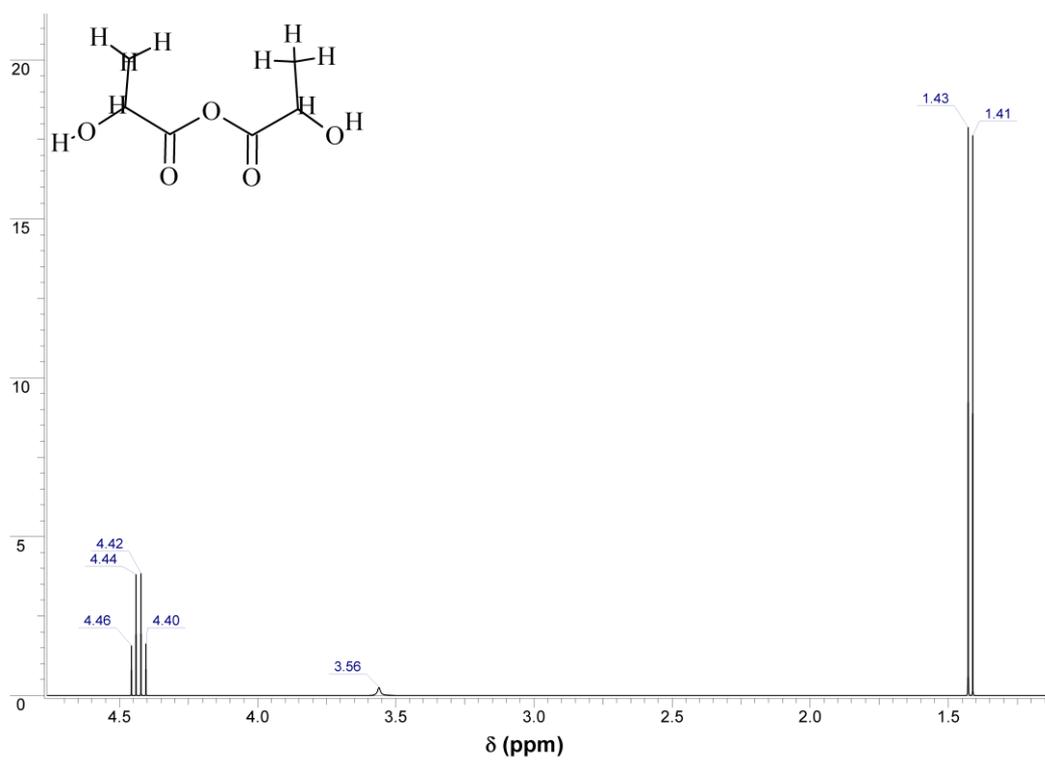


Figura C-5. Previsão do espectro de RMN <sup>1</sup>H do dímero (2) de estrutura linear do ácido láctico.