

# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

**Estudo da reação heterogênea de esterificação do ácido esteárico com metanol, utilizando o ácido fosfotúngstico impregnado na sílica como catalisador.**

## AUTORES:

KARINE ISABEL SCROCCARO, LILIAN CRISTINA CÔCCO, FERNANDO WYPYCH, CARLOS ITSUO YAMAMOTO.

## INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, UFPR.

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.*

**Estudo da reação heterogênea de esterificação do ácido esteárico com metanol, utilizando o ácido fosfotúngstico impregnado na sílica como catalisador.****Abstract**

The production of biodiesel is carried out by transesterification reaction, that can be catalyzed by an acid or basic agent. The catalyst used in homogeneous way currently it is a problem at the end reaction, because to separate the catalyst of the products it is a difficult process. The heterogeneous catalyst has the purpose of being applied in the future to the petrochemical biodiesel production, which has a great importance to substitute the ordinary diesel. In the present work, the methanolic esterification of stearic acid has been studied in a heterogeneous system and the phosphotungstic acid has been chosen because it is the most reactive compound of its class. To start the development of a heterogeneous catalyst for the biodiesel production, the phosphotungstic acid was impregnated at the silica. It has been used an experimental design tool to optimize the impregnation conditions of these supports with heteropolyacids (HPAs) and also to find the best reactional conditions. The methyl stearate obtained from this reaction was analyzed by gas chromatography in order to quantify and calculate the conversions and, through ultraviolet analysis it was detected if the heterogeneous catalyst was being lixiviated during the reactions. The calcination temperature is an important parameter to assure the complete oxidation of HPA into the support and, in order to avoid the lixiviation during the reaction. The heterogeneous reaction showed the conversion obtained was of 62 % within the time of 2 hours, with 15 % of support impregnated with phosphotungstic acid and calcined at 530 °C. The conditions to prepare the catalyst were optimized as well the heterogeneous reactions. The leaching presented was the minimal possible around the 0,8 ppm. The obtained results in this work contribute to developed a heterogeneous catalyst its based on HPAs that will be utilized in the biodiesel production and in the other syntheses.

**Introdução**

O biodiesel é um substituto do diesel convencional, obtido através da reação de óleos vegetais, novos ou usados, gorduras animais e um intermediário ativo, formado pela reação de um álcool com um catalisador, processo conhecido como transesterificação (WANG, 2006). Atualmente existem muitos outros estudos em catálise de reações de transesterificação para produção de biodiesel, no qual se estudam catalisadores heterogêneos utilizando suportes como a alumina, a sílica, a zircônia, entre outros impregnados com diversos compostos, como ácidos, sais, HPAs e outros.

Para o presente trabalho escolheu-se trabalhar na esterificação do ácido esteárico com metanol devido ao fato do seu estearato estar presente no biodiesel produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, e como pretende-se estender este estudo para as reações de transesterificação justifica-se a escolha do mesmo. Já existem estudos na utilização de catalisadores heterogêneos em reações de esterificação e transesterificação, como a reação de esterificação do ácido palmítico com um catalisador heterogêneo baseado em sílica impregnado com HPAs (CAETANO *et al.*, 2008), mas ainda há muito a ser acrescentado cientificamente no estudo desses compostos, como por exemplo, a utilização de novos suportes como a alumina, sílica, zeólitas e outros, impregnados com os HPAs.

Os HPAs podem ser usados tanto em catálise homogênea como em catálise heterogênea devido às suas propriedades especiais, como possuir uma alta solubilidade em água e solventes orgânicos e uma alta estabilidade térmica no estado sólido. Como os HPAs são altamente solúveis, é garantida a sua impregnação nos suportes dos catalisadores (KOZHEVNIKOV, 2002). Os HPAs são óxidos mistos constituídos de heteropoliânions, sendo ativos para diversos tipos de reações químicas. O estudo dos HPAs em catálise tem despertado grande interesse devido a suas propriedades como baixa volatilidade, baixa tendência a corrosão, e alta seletividade e atividade para diversas reações, com destaque para o ácido 12-fosfotúngstico que é ativo tanto em catálise ácida quanto em redox (CHIMIENTI *et al.*, 2001). Os HPAs são bastante estáveis até 300-400°C, dependendo da sua composição. Os mesmos apresentam uma estrutura conhecida como Keggin, que consiste em uma estrutura de  $12\text{WO}_6$  octaedros ligados pelas suas arestas e pelo compartilhamento dos cantos, com o heteroátomo ocupando um espaço tetraédrico no centro (FEDOTOV; MAKSIMOVSKAYA, 2006).

Existem estudos realizados com estes compostos em reações heterogêneas, tais como o trabalho no qual foi estudado a isomerização do n-hexano pelo ácido fosfotúngstico de estruturas Dawson e Keggin impregnado na zircônia (IVANOV *et al.*, 2004). Outro trabalho realizado foi a impregnação do ácido fosfotúngstico em MCM-41 para realizar a esterificação de ácidos graxos sob condições de solvente livre (JUAN, ZHANG, YARMO, 2007) e também a esterificação do ácido succínico com etanol utilizando o mesmo suporte e o mesmo HPA foi estudada (NANDHINI *et al.*, 2006). Estudou-se a síntese, caracterização e a atividade catalítica da zircônia hidratada impregnada com o ácido fosfotúngstico (PATEL, PUROHIT, PATEL, 2003) e com o ácido fosfomolibdico (MALLIK *et al.*, 2006). Realizou-se também a esterificação do ácido mandélico catalisada pelo ácido fosfotúngstico impregnado na sílica (RAFIEE *et al.*, 2008) e de outros ácidos graxos livres utilizando este catalisador heterogêneo (CAETANO *et al.*, 2008). A reação do ácido acético com butanol foi realizada utilizando-se um catalisador heterogêneo, onde o suporte foi impregnado com o ácido fosfotúngstico. Utilizou-se neste trabalho como suporte a sílica, a zircônia e o carvão (SEPÚLVEDA, YORI, VERA, 2005). Estudos utilizando a alumina neutra como suporte foram realizados, impregnando-se os HPAs e utilizando este catalisador na reação de esterificação do n-butanol com o ácido fórmico, o ácido acético e o ácido propiônico (SHARMA, VYAS, PATEL, 2004). A síntese para produção do biodiesel foi realizada utilizando zircônia impregnada com HPAs (SUNITA *et al.* 2008). A esterificação do ácido propanóico pelo butanol e pelo 2-hexanol etílico por HPAs puros ou suportados no carvão (DUPONT, LEFEBDVRE, 1996).

Sabe-se que as reações de esterificação já estão sendo estudadas por muito tempo, por isso, através desse trabalho pretende-se apresentar um catalisador heterogêneo suportado por um HPA que possa ser utilizado como agente catalítico na reação de esterificação de um ácido graxo. Estudos para aperfeiçoar os métodos e rendimentos das reações de esterificação têm sido discutidos ao longo dos anos e dessa maneira é de grande interesse que esse catalisador venha a fornecer bons rendimentos, pois o mesmo pode ser aplicado posteriormente em reações de transesterificação para produção de biodiesel. O catalisador escolhido foi o ácido fosfotúngstico impregnado na sílica.

### Metodologia

Para estudos de catálise heterogênea de esterificação utilizou-se um sistema que utiliza um evaporador rotativo. As reações aconteceram na temperatura de 65°C por ser a temperatura de ebulição do metanol, e como o mesmo está em excesso limita a temperatura da reação. O equipamento possui um condensador de refluxo acoplado ao sistema. A evolução das reações foi monitorada através de amostragem realizada no final das reações que tinham duração de 4 horas e os ésteres obtidos foram quantificados através da cromatografia gasosa em um cromatógrafo gasoso Varian, modelo CP 3800 com detector FID (CG/FID) com uma coluna capilar Chrompack de sílica fundida CP-SIL 88 CB, de 50 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno, e 0,20 µm de filme líquido. A análise permite a quantificação dos ésteres através de um procedimento de calibração interna, cujas condições cromatográficas utilizadas foram: gás de arraste na coluna: hélio; detector: FID, temperatura: 300°C; injetor: 250°C; razão de split: 50:1; coluna: 60 m x 0.32 mm de sílica fundida com 1.0 µm de filme líquido, especificada como CP-SIL 5 CB da Chrompack Capillary Column; programa de temperatura do forno: temperatura inicial de 270°C permanecendo por 10 minutos, com elevação a 280°C na razão de 20°C/min, permanecendo nesta temperatura por 7 minutos; tempo total de análise: 17 minutos.

As reações foram realizadas utilizando ácido esteárico, que apresenta a fórmula química  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , comercial (97% de pureza), o ácido fosfotúngstico (H3PW12O40), sílica e metanol (99,8% de pureza).

### Lixiviação

A lixiviação do heteropoliânion  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  suportado na sílica por conta da presença do metanol durante a reação de esterificação foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro UV/VIS da Varian Inc., modelo Cary 50 scan. Verificou-se a possibilidade de contaminação do sinal analítico pelo éster, porém após diversas etapas de filtração o sinal apresentou-se sem interferências que pudessem atrapalhar a quantificação do ácido fosfotúngstico. Lixiviação é a concentração do ácido

perdido após a impregnação que foi perdida durante a reação. O comprimento de onda máxima apresentado pela substância ficou em 250 nm. O heteropoliânion  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  foi mensurado na solução utilizando-se as seguintes condições analíticas:

- a) correção de linha de base;
- b) solvente: água;
- c) feixe dual;
- d) absorbância máxima = 1;
- e) varredura de 800 nm a 200 nm;
- f) resolução: 1 nm;
- g) velocidade de escaneamento = 4800 nm/min.

O ácido fosfotúngstico foi diluído de maneira a prepararem-se 5 pontos para geração de uma curva de calibração. As concentrações preparadas foram de 1, 2, 4, 6 e 8 ppm. Após a leitura dessas concentrações e montagem da curva de calibração, leram-se as amostras das reações.

As amostras foram coletadas do meio reacional e filtradas duas vezes para garantir que estivessem isentas de impurezas que pudessem atrapalhar nas leituras do equipamento. Após isso, diluiu-se a amostra com água destilada com um volume adequado previamente calculado, para que fosse possível a leitura da absorbância no espectrofotômetro. Assim por meio de cálculos e da curva de calibração determinou-se o valor da lixiviação.

Também preparou-se uma amostra utilizando o catalisador já impregnado e pode-se perceber que a sílica (suporte) não interferiu na leitura, pois não houve picos diferentes além do detectado para o ácido fosfotúngstico.

### *Secagem do suporte*

Uma etapa do processo de impregnação do isopolimetallato na base do catalisador é a présecagem dessa base. Deve ser retirada toda a água existente dentro dos poros do suporte, pois são nesses espaços que serão impregnadas as moléculas do HPA. Essa retirada da água foi realizada secando os materiais em uma temperatura de 130 °C, que é uma temperatura superior à de ebulição da água 100 °C, para garantir a remoção da água presente nesses suportes.

Secou-se primeiramente o suporte do catalisador antes da impregnação com o HPA durante 8 horas a 130 °C para garantir a remoção total da água contida nos suportes. Em seguida foi realizada a impregnação do ácido fosfotúngstico na sílica.

### *Impregnação dos isopolimetallatos no suporte do catalisador*

A preparação dos óxidos metálicos impregnados para serem utilizados em catálise heterogênea pode ser realizada através de numerosas maneiras. Para a impregnação de óxidos metálicos, é necessária a preparação da superfície de contato do suporte e a decomposição térmica, através da calcinação para obtenção do óxido (REGALBUTO, 2007).

O contato entre a solução e o suporte é uma etapa muito importante da preparação do catalisador, por impregnação. Durante essa etapa, ocorre uma interação entre o suporte e o soluto e a natureza das espécies presentes no sólido que devem ser definidas, antes de qualquer tratamento térmico (PIZZIO, CÁCERES, BLANCO, 1998).

A etapa de impregnação foi realizada fazendo-se uma solução de 1:1 de água destilada e metanol. A solução foi preparada da seguinte forma: adicionou-se, em um bécker, 10 mL de metanol, 10 mL de água destilada, 5 g de suporte e 2 g de ácido fosfotúngstico. O aumento considerável na quantidade de ácido fosfotúngstico para impregnação do suporte foi com o intuito de preparar uma solução saturada para garantir a impregnação do mesmo. A solução foi deixada durante 24 horas sob agitação magnética. A etapa de secagem e de calcinação foi realizada da mesma forma que citada no procedimento anterior, e novamente a eficiência do catalisador foi avaliada.

Essas proporções foram avaliadas, pois existem diversas maneiras citadas por artigos, mas nenhuma literatura deixa claramente explicado a quantidade ótima de suporte, solvente e HPA na impregnação, por isso testou-se estes valores descritos acima, somente para um estudo inicial.

### Resultados e Discussão

A reação de esterificação heterogênea do ácido esteárico com metanol foi realizada em um evaporador rotativo, durante o período de 4 horas a uma temperatura de 65 °C. A impregnação do suporte utilizando a maneira de impregnação explicada anteriormente foi realizada. Analisaram-se as reações e mediram-se as conversões. A reação em meio heterogêneo foi realizada durante um período de 4 horas, com uma razão de metanol: ácido esteárico de 50:1 e com 25 % (m/m) de catalisador, quantidade total de catalisador impregnado. A conversão obtida foi de 84,0 % com a sílica impregnada. Dessa maneira passou-se para a otimização da reação que emprega a sílica impregnada com o ácido fosfotúngstico.

#### Planejamento Fatorial

Em muitas situações não se conhece a relação completa de todas as variáveis que afetam significativamente a resposta. Para não correr o risco de excluir fatores que possam vir a ser importante, deve-se estudar, nesse caso, o maior número possível de variáveis. A partir da literatura foi possível verificar que no processo de impregnação os pesquisadores utilizam soluções saturadas do ácido. Por esse motivo, a variável quantidade de heteropoliácido e suporte a ser impregnado foram fixados nas quantidades de 2 e 5 g respectivamente. Esta solução foi deixada sob agitação magnética durante 24 horas e após esse processo foi realizada a secagem e a calcinação. Optou-se por estudar a secagem e a calcinação no planejamento experimental, devido à importância descrita na literatura (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2007), já que se fixou a impregnação com solução saturada de HPA e a temperatura da reação de 65 °C, limitada pelo metanol em excesso.

As reações do planejamento experimental tiveram uma duração de quatro horas. A razão de álcool (metanol): ácido esteárico foi de 50:1 com 25 % (m/m) de catalisador. Nessa primeira etapa analisou-se três processos de secagem chamados de A, B e C. As temperaturas de calcinação estudadas foram 350, 400, 450 e 500 °C. Através deste estudo notou-se que a melhor conversão foi na temperatura de calcinação de 450 °C e com o processo A de secagem, a conversão atingida foi de 95,7 %. Na tabela 1 estão apresentados os processos de secagens utilizados.

**TABELA 1 – PROCESSOS DE SECAGEM**

| Processo de Secagem A | Processo de Secagem B | Processo de Secagem C |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 2 horas a 60 °C       | 2 horas a 60 °C       | 1 hora a 60 °C        |
| 2 horas a 80 °C       | 3 horas a 80 °C       | 2 horas a 80 °C       |
| 2 horas a 100 °C      | 3 horas a 120 °C      | 2 horas a 100 °C      |
| 2 horas a 120 °C      |                       | 1 hora a 120 °C       |

A partir do ponto ótimo realizou-se a reação de esterificação em meio heterogêneo com uma razão de álcool (metanol):ácido esteárico de 50:1 e com 25 % (m/m) de catalisador à base de sílica impregnada com o ácido fosfotúngstico.

Pode-se perceber que na temperatura de calcinação de 500 °C o rendimento caiu consideravelmente. Isso se deve ao fato de que o ácido fosfotúngstico na temperatura acima de 470 °C sofre oxidação. A decomposição completa, ou seja, a degradação do ácido fosfotúngstico ocorre em cerca de 610 °C (KOZHEVNIKOV, 2007).

Já nas temperaturas de calcinação menores que 450 °C o rendimento não foi baixo, mas inferior ao obtido na temperatura de 450 °C. Isso se deve ao fato de que nesta temperatura está garantida a perda das moléculas de água presentes no ácido fosfotúngstico e a sua formação em um óxido, o que significa que o mesmo está fixado na estrutura do suporte.

#### Teste de Lixiviação do Ponto Otimizado

Realizou-se o teste de lixiviação do ponto otimizado no planejamento fatorial descrito anteriormente utilizando o espectrofotômetro UV/VIS. Primeiramente fez-se uma curva analítica com 5 pontos de diferentes concentrações, utilizando-se o ácido fosfotúngstico puro diluído em água destilada, para poder-se comparar com os pontos das reações a serem lidos. A curva analítica gerou uma equação para

que se pudesse quantificar o ácido presente no líquido residual, obtido após decantação e diversas filtrações da fase sobrenadante da reação.

A partir da equação obtida pela regressão linear, calculou-se a concentração que estava lixiviando da amostra, e a concentração do ponto calcinado a 450 °C foi acima dos 50 ppm. Isso provavelmente se deve ao fato de que a temperatura de 450 °C não foi, suficiente para oxidar totalmente o ácido fosfotúngstico presente na sílica. Desta maneira, suspeita-se que o sistema heterogêneo estudado estava se comportando como um sistema heterogêneo e homogêneo, devido ao excesso de HPA presente na reação, indicando que a oxidação não foi completa. O óxido formado na calcinação é insolúvel em água ou álcool e não poderia ser detectado no teste de lixiviação.

Decidiu-se repetir a calcinação em patamares elevados (500 a 600 °C) com o pó espalhado em uma superfície maior de cerâmica, favorecendo a oxidação para estudar-se melhor a lixiviação. Estudou-se também a interferência do tempo na calcinação, para poder avaliar se com o seu aumento a oxidação do ácido é mais eficiente e, conseqüentemente, apresenta uma possível queda nos valores da lixiviação.

Os testes de lixiviação foram realizados e a conversão foi calculada. Levando-se em conta estes dois fatores, o melhor ponto foi a calcinação na temperatura de 550 °C, pois o rendimento foi satisfatório, de 78 % e a lixiviação foi relativamente baixa. Esta lixiviação existente pode ser devida ao excesso de ácido fosfotúngstico na solução preparada para impregnação do catalisador. A lixiviação diminui à medida que aumenta-se a temperatura de calcinação.

Nos pontos calcinados a 500 °C durante 3 e 5 horas, os rendimentos foram de 100 %. Acredita-se que a alta conversão é devido à lixiviação ocorrida, que foi elevada e provavelmente a reação comportou-se como um sistema misto, tendo fase homogênea e heterogênea. Outro fator possível da lixiviação ter sido alta, é que o tempo de calcinação ou a temperatura de calcinação de 500 °C não tenham sido suficientes para oxidar completamente o ácido fosfotúngstico.

### *Otimização da Reação de Esterificação*

A reação de esterificação então foi otimizada, primeiramente partiu-se da otimização apresentada no teste de lixiviação descrito anteriormente. Preparou-se um planejamento fatorial realizada da seguinte maneira, manteve-se a temperatura de calcinação em 550 °C e o processo de secagem A. As variáveis estudadas foram a razão mássica de metanol e a de ácido esteárico e a porcentagem de catalisador e obteve-se então as conversões. As reações foram realizadas da mesma maneira que já vinham sendo feitas, mas tiveram duração em torno de 2 horas. A razão de metanol: ácido esteárico foi avaliada em três níveis: 10:1, 30:1 e 50:1. As quantidades de catalisador foram as seguintes 5, 15, 25 e 35 % em relação à massa de ácido esteárico.

Os resultados obtidos foram preocupantes, pois anteriormente estava-se conseguindo rendimentos na casa dos 80 % e, apesar do tempo de reação ter sido reduzido as conversões deveriam ao menos ter atingido os 40 %. Como detectou-se que alguma falha estava acontecendo, resolveu-se realizar uma investigação do fator que poderia estar influenciando na reação. Investigou-se primeiramente se o metanol não poderia estar com algum problema. Os testes realizados foram a medição da densidade e da umidade, e detectou-se que o metanol não apresentava problemas. Então resolveu-se verificar se o ácido esteárico não poderia ter sido contaminado assim como o ácido fosfotúngstico e realizou-se uma reação homogênea do ácido esteárico com metanol na razão de 50:1 com 5 % de catalisador (ácido fosfotúngstico) e analisou-se a conversão por cromatografia gasosa e detectou que o ácido esteárico tinha reagido 100 % então descartou-se problemas com os dois reagentes.

Um fator muito importante na catálise heterogênea é o preparo do catalisador, então resolveu-se cercar todas as variáveis que afetam a fabricação do mesmo. No início dos testes após um período em torno de 20 dias, lembrou-se que as calcinações vinham sendo feitas na temperatura de 550 °C. Na mesma linha elétrica haviam três muflas ligadas, mas houve falta de energia e um dos equipamentos queimou. Sabe-se que a calcinação quando passa dos 600 °C degrada o ácido fosfotúngstico e o que se suspeitou é que no caso de ter ficado somente duas muflas a temperatura interna pode ter sido descontrolada a ponto de aumentar bastante e degradar o HPA. Então realizou-se um teste de lixiviação desse suporte

impregnado e não detectou-se nenhuma presença do ácido. O suporte não interferiu na leitura da lixiviação no ultravioleta, pois o mesmo não apresentou sinal na banda utilizada. A suspeita do problema da calcinação foi verificada. Decidiu-se por abaixar a temperatura da mufla e realizar novamente a otimização da reação. Primeiramente abaixou-se a temperatura da mufla para 500 °C e realizou-se novamente as reações com duração de 2 horas. Todas as demais condições foram mantidas. Verificou-se no espectrofotômetro UV/VIS a lixiviação desses pontos e os resultados foram altos.

A partir do teste de lixiviação pode-se perceber que os altos rendimentos na temperatura de calcinação de 500°C não ter sido suficiente para oxidar de forma completa o ácido fosfotúngstico impregnado na sílica e que as conversões elevadas foram devidas que o sistema ter se comportado de forma mista novamente, parte dele estava heterogêneo e outra parte estava homogêneo. Com estes resultados fez-se uma nova otimização agora alterando a temperatura de calcinação para 530 °C e mantendo os demais fatores iguais às reações realizadas na temperatura de calcinação de 500 °C. As reações tiveram também duração de duas horas e as conversões obtidas foram satisfatórias e dentro dos valores esperados. Avaliou-se a lixiviação desses 12 pontos estudados e o ponto escolhido como ótimo foi o que utilizou-se uma razão de metanol e ácido esteárico de 10:1, com 15 % de catalisador, o qual apresentou uma lixiviação de 0,8 ppm.

A partir destes últimos resultados pode-se perceber que quanto maior a razão de metanol: ácido esteárico, maior a lixiviação. O que de certa forma é esperado, pois o ácido fosfotúngstico é solúvel em solventes polares como o metanol. Também pode-se determinar que com as duas muflas em operação a temperatura ótima de calcinação foi de 530 °C. Os rendimentos foram satisfatórios já que a reação teve duração de apenas 2 horas e a lixiviação foi extremamente baixa no ponto onde utilizou-se 15 % de catalisador e uma razão metanol: ácido esteárico de 10:1, o que significa que a reação foi otimizada. O ponto escolhido então como melhor resultado foi o que apresentou a menor lixiviação. Reutilizou-se esse catalisador mais duas vezes para verificar se o mesmo perde eficiência com o passar do tempo.

Existe uma pequena desativação do catalisador já que a diferença percentual da primeira utilização para a terceira foi de 10 %, mas mesmo assim, o mesmo pode ser utilizado algumas vezes, já que para 2 horas de reação esses rendimentos são valores bem representativos. A lixiviação detectada também foi mínima e o mesmo pode ser utilizado de maneira produtiva como um catalisador heterogêneo.

### **Conclusões**

Ocorreu lixiviação de 50 ppm no catalisador calcinado a 450 °C, e pode-se atribuir ao fato de que essa temperatura não foi suficiente para oxidar totalmente o ácido fosfotúngstico. Realizou-se então nova impregnação do suporte e calcinou-se o mesmo a temperaturas de 500 °C até 590 °C, utilizando-se tempos de 3 horas e de 5 horas para poder analisar qual a sua influência no preparo do catalisador. Pôde-se determinar que com um tempo maior de calcinação e maiores temperaturas, tem-se uma queda na lixiviação do ácido. Estudos posteriores indicaram que a temperatura de calcinação de 530 °C foi mais eficaz. Essa temperatura de calcinação foi utilizada quanto tinha-se duas muflas na mesma linha elétrica. A quantidade de ácido fosfotúngstico no preparo da solução de impregnação foi fixada em 2 g de ácido para 20 mL de solução 1:1 (% v/v) de metanol e água para 5 g de sílica. Realizou-se também a otimização da reação de esterificação determinando as quantidades ótimas de ácido esteárico, metanol e catalisador e com uma lixiviação menor possível. Como a lixiviação ainda estava um pouco alta resolveu-se variar a quantidade de ácido fosfotúngstico no preparo da solução de impregnação, para verificar se esse não era o problema da lixiviação. Mas pode-se perceber que as 2 g de ácido fosfotúngstico não estavam em excesso. E otimizou-se a reação de esterificação. A quantidade ótima de metanol:ácido esteárico foi de 10:1 com 15 % de catalisador. Essa reação foi a que apresentou uma menor lixiviação de 0,8 ppm.

**Referências Bibliográficas**

- BARROS NETO, B. de.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer Experimentos**. 3 ed. São Paulo: Editora da Unicamp, 2007.
- CAETANO, C.S.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. **Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on sílica**. Catalysis Communications, v. 9, p. 1996-1999, 2008.
- CHIMIENTI, M.; PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. **Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts**. Applied Catalysis, v. 208, p. 7-19, 2001.
- DUPONT, P.; LEFEBVRE, F. **Esterification of propanoic acid by butanol and 2-ethylhexanol catalyzed by heteropolyacids pure or supported on carbon**. Journal Molecular Catalysis, v.114 p. 299-307, 1996.
- FEDOTOV, M.A.; MAKSIMOVSKAYA, R.I. **NMR Structural Aspects of the Chemistry of V, Mo, W Polyoxometalates**. Journal of Structural Chemistry, v. 47, p. 952-978, 2006.
- IVANOV, A.V.; VASINA, T.V.; NISSENBAUM, V.D.; KUSTOV, L.M.; TIMOFEEVA, M.N.; HOUZVICKA. **Isomerization of *n*-hexane on the Pt-promoted Keggin and Dawson tungstophosphoric heteropoly acids supported on zirconia** Applied Catalysis, v. 259, p. 65-72, 2004.
- JUAN, J.C.; ZHANG, J.; YARMO, M.A. **12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition**. Journal of Molecular Catalysis, v. 267, p. 265-271, 2007.
- KOZHEVNIKOV, I.V. **Catalysts for Fine Chemical Synthesis – Catalysis by Polyoxometalates**. v. 2. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- KOZHEVNIKOV, I.V. **Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids**. Journal of Molecular Catalysis, v. 262, p. 86-92, 2007.
- MALLIK, S.; DASH, S.S.; PARIDA, K.M.; MOHAPATRA, B.K. **Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphomolybdic acid supported on hydrous zirconia**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 300, p. 237-243, 2006.
- NANDHINI, K.U.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. **Al-MCM-41 supported phosphotungstic acid: Application to symmetrical and unsymmetrical ring opening of succinic anhydride**. Journal of Molecular Catalysis, v. 243, p. 183-193, 2006.
- PATEL, S.; PUROHIT, N.; PATEL, A. **Synthesis, characterization and catalytic activity of new solid acid catalysts,  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on to hydrous zirconia**. Journal of Molecular Catalysis, v. 192, p. 195-202, 2003.
- PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. **Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports**. Applied Catalysis, v. 167, p. 283-294, 1998.
- RAFIEE, E.; JOSHAGHANI, M.; TORK, F.; FAKHRI, A.; EAVANI, S. **Esterification of mandelic acid catalyzed by heteropoly acid**. Journal of Molecular Catalysis, v. 283, p. 1-4, 2008.
- REGALBUTO, J. **Catalyst Preparation – Science and Engineering**. 1 ed., New York: CRC Press, 2007.
- SEPÚLVEDA, J.H.; YORI, J.C.; VERA, C.R. **Repeated use of supported  $H_3PW_{12}O_{40}$  catalysts in the liquid phase of acetic acid with butanol**. Applied Catalysis, v. 288, p. 18-24, 2005.
- SHARMA, P.; VYAS, S.; PATEL, A. **Heteropolyacid supported onto neutral alumina: characterization and esterification of 1° and 2° alcohol**. Journal of Molecular Catalysis, v. 214, p. 281-286, 2004.
- SUNITA, G.; DEVASSY, B.M.; VINU, A.; SAWANT, D.P.; BALASUBRAMANIAN, V.V.; HALLIGUDI, S.B. **Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts**. Catalysis Communication, v. 9, p. 696-702, 2008.
- WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. **Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil**. Journal of Molecular Catalysis, v. 252, p. 107-112, 2006.