

Artigo

MCM-41 Derivada de Sílica de Esponja de Água Doce como Suporte para HPW Aplicado na Esterificação de Ácido Oleico

Lacerda, D. I. S.; Couceiro, P. R. C.*

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (4), 1106-1121. Data de publicação na Web: 19 de julho de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>**MCM-41 Derived from Freshwater Sponge Silica as Support for HPW Applied in the Esterification of Oleic Acid**

Abstract: The MCM-41 was synthesized from freshwater sponge (*Metania kiliani*) by the hydrothermal process. Aqueous impregnation of commercial 12-tungstophosphoric acid ($H_3PW_{12}O_{40}$; HPW) in 5, 10, 15, 20 and 30 %, respectively, in MCM-41 led to the formation of new catalysts preserving hexagonal mesoporous characteristics and dispersed homogeneously on the surface and in the interior of the MCM-41 structure. The characterization of the catalysts was done by the analytical techniques: XRD, FTIR and SEM. For the study purposes, the catalysts were run under the conditions of oleic acid/methanol of molar ratio (1:7), temperature (65 °C) and time (5 h) and 5 % (m/m) catalyst. Quantification of biodiesel converted in the esterification process of oleic acid was determined by titration with NaOH. Among the various catalysts, the best performance was HPW30 (MCM-41 + HPW 30%) in 75.1% methyl oleate.

Keywords: Sponge; MCM-41; 12-tungstophosphoric acid; biodiesel.

Resumo

A MCM-41 foi sintetizada a partir de esponja de água doce (*Metania kiliani*) pelo processo hidrotermal. A impregnação aquosa de ácido 12-tungstofosfórico comercial ($H_3PW_{12}O_{40}$; HPW) em 5, 10, 15, 20 e 30 %, respectivamente, em MCM-41 conduziu a formação de novos catalisadores preservando características mesoporosas hexagonais e dispersa homogeneamente na superfície e no interior dos poros da estrutura MCM-41. A caracterização dos catalisadores foi feita pelas técnicas analíticas: DRX, IVTF e MEV. Para fins de estudo foram realizados ensaios com os catalisadores nas condições de razão molar ácido oleico/metanol (1:7), temperatura (65 °C) e tempo (5 h) e 5 % (m/m) de catalisador. A quantificação de biodiesel convertido no processo esterificação do ácido oleico foi determinada por titulação com NaOH. Entre os diversos catalisadores, o de melhor desempenho foi HPW30 (MCM-41 + HPW 30 %) com taxa de conversão de 75,1 % de oleato de metila.

Palavras-chave: Esponja; MCM-41; ácido 12-tungstofosfórico (HPW); biodiesel.

* Universidade Federal do Amazonas, Av. Rodrigo Otávio 6.200, Coroado, CEP 69077-000, Manaus-AM, Brasil.

✉ couceiro35@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20190076](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190076)

MCM-41 Derivada de Sílica de Esponja de Água Doce como Suporte para HPW Aplicado na Esterificação de Ácido Oleico

Dayane Izabelita S. Lacerda, Paulo Rogério C. Couceiro*

Universidade Federal do Amazonas, Av. Rodrigo Otávio 6.200, Coroado, CEP 69077-000, Manaus-AM, Brasil.

* couceiro35@gmail.com

Recebido em 9 de outubro de 2018. Aceito para publicação em 12 de junho de 2019

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Extração da sílica

2.2. Síntese da MCM-41

2.3. Impregnação do ácido 12-tungstofosfórico (HPW)

2.4. Caracterização dos materiais

2.5. Teste catalítico

3. Resultados e Discussão

4. Conclusões

1. Introdução

A busca por novos materiais tem impulsionado a pesquisa por catalisadores para a aplicação em combustíveis alternativos, em destaque o biodiesel, um derivado da biomassa, que é um substituto bem estabelecido para o diesel.¹ O biodiesel pode ser obtido por diferentes matérias-primas, tais como os óleos vegetais advindos de diferentes fontes, a gordura animal e os resíduos oleosos.¹⁻³ São vários os métodos utilizados para a obtenção do biodiesel, entre os quais destacam-se a transesterificação, a esterificação, a hidroesterificação, a pirólise e o hidrocrackeamento.³⁻⁶

Dos métodos acima citados, o mais utilizado é a transesterificação de triglicerídeos e álcool na presença de um catalisador.⁴⁻⁵ No entanto, óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres têm as desvantagens da formação de sabão e da dificuldade de sua separação, quando na reação é utilizado um catalisador homogêneo básico.^{1,7} Por outro lado, a esterificação de ácidos graxos pode desempenhar um papel fundamental na solução deste problema.⁸ Além disso, a utilização de catalisadores ácidos e bases sólidos tem sido descritos para a produção de biodiesel por terem maior estabilidade, podendo ser utilizados em óleos vegetais que contenham ácidos graxos livres em excesso, sem que ocorra a desativação do catalisador.^{1,2,9}

O desenvolvimento de catalisadores eficientes, ambientalmente adequados e econômicos, vem substituindo os métodos de catálises homogêneas.¹⁰ Os heteropoliácidos do tipo Keggin são ácidos amplamente pesquisados, devido a sua estabilidade, propriedades químicas (acidez e reatividade) e baixo custo.¹¹ Estes são considerados ácidos de Brønsted e são mais fortes que os ácidos sólidos comuns.^{10,12} Entre estes ácidos, destacam-se o ácido 12-tungstosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) por ser o mais forte, o qual tem sido estudado em diversos processos catalíticos como acilação, alquilações, hidrogenação, oxidações e esterificação. No entanto, os heteropoliácidos têm como desvantagens sua pequena área superficial, elevada solubilidade e estabilidade térmica moderada.¹³ Deste modo, alternativamente, para suprir tais desvantagens usa-se a dispersão direta dos heteropoliácidos em um suporte, o qual pode ser sílica (amorfa), sílica-alumina, zircônia, carvão ativado, carbono mesoporoso e peneiras moleculares como KIT-6, SBA-15 e MCM-41.

Neste último caso, isto é, os catalisadores produzidos pela mistura de heteropoliácido e peneira molecular MCM-41^{6,9} potencializam a atividade catalítica,^{2,14} agregando diversas características, tais como a alta acidez, elevada área superficial, alta estabilidade térmica, entre outras. Várias pesquisas relatam as reações de esterificação a partir de heteropoliácidos impregnado em suportes.^{2,6,9,10}

Em 1992, a empresa *Mobil Oil Corporation* desenvolveu peneiras moleculares denominadas M41S (*Mobil 41 Shynthesis*), que possuem arranjos tridimensionais variados, e entre as quais se destacam a MCM-41, com arranjo hexagonal de tubos paralelos de silício, diâmetro de 2 a 10 nm, elevada área superficial de 500 - 1200 m² g⁻¹, boa estabilidade térmica, grande volume de poros, apresenta elevada capacidade catalítica e adsortiva.¹⁵⁻¹⁸

A típica síntese de MCM-41 é realizada a partir da mistura de sílica (fontes diversas) e base (agente mineralizante), seguida da adição de um agente direcionador.

Comumente, as principais fontes de sílica são: tetraetilortossilicato (TEOS), silicatos de sódio, silicato de tetrametilamônio (TMA-Silicato) e sílica amorfa (Warglas, Areosil e Ludox). As desvantagens destes precursores de sílica são o elevado custo e seu efeito tóxico ao meio ambiente.¹⁹⁻²¹

No entanto, vários estudos têm mostrado a utilização de outros materiais ricos em silício (resíduos) na síntese de peneira moleculares. Chiarakorn e colaboradores²² utilizaram cinza de casca de arroz, Zhou e colaboradores²³ utilizaram silicatos de solos e Zhu e colaboradores²⁴ utilizaram sílica ativa (microsílica). A sílica biogênica é uma excelente fonte alternativa de sílica para a síntese de peneira molecular por ser uma forma de estrutura amorfa que é mais reativa na reação de formação de silanóis.²²

Assim sendo, no presente trabalho a peneira molecular MCM-41 foi sintetizada a partir da sílica biogênica de esponja de água doce (*Metania kiliani*), a qual serviu de suporte para os catalisadores (ácido 12-tungstosfórico, HPW), bem como foi avaliado o efeito catalítico na reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

2. Parte Experimental

2.1. Extração da sílica

A fonte de sílica biogênica foi proveniente da esponja de água doce, *Metania kiliani* [Figura 1(a) e (b)], coletada às margens do Rio Negro (coordenadas geográficas: 2° 37' 33" S, 60° 56' 37" W) no período de seca (mês de agosto), no município de Iranduba – Amazonas.

No laboratório foram preparados 400 mL de solução de HCl/HNO₃ na proporção 3:1 (V/V), na qual foram adicionados 30 g de esponja de água doce triturada, cuja mistura permaneceu sob agitação por 1 h. Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo e a fração retida foi lavada com água deionizada em excesso. A esta fração foram adicionados 180 mL de

solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (proporção 2:1) e esta mistura foi aquecida a 90°C por 30 min. Posteriormente, esta mistura foi filtrada e o sólido retido foi lavado com água deionizada

em excesso. O material sólido foi seco a 100°C por 6 h, seguido de calcinação a 600°C por 4 h¹⁹ [Figura 1(c)] e foi denominado de SB (sílica biogênica).

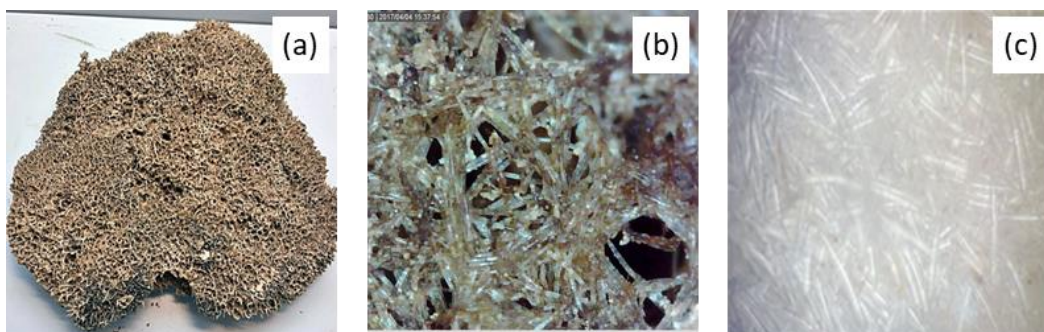


Figura 1. Imagem de esponja de água doce (cauxi): **(a)** amostra *in natura*; **(b)** detalhe das disposições das espículas na estrutura obtida por ampliação 100× mediante microscopia ótica e **(c)** amostra tratada química e termicamente, mostrando aglomerados de espículas (ampliação 100×)

2.2. Síntese da MCM-41

A MCM-41 foi sintetizada pelo método hidrotermal, adaptado de Kang e colaboradores,²⁶ a partir de amostra de SB.

Primeiramente foram adicionados 10 g de sílica biogênica, 4 g de hidróxido de sódio e 80 mL de água destilada, cuja mistura permaneceu sob agitação a 65°C até atingir sua completa homogeneização. Outra solução foi preparada pela adição de 16 g de CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) em 80 mL de água destilada e permaneceu sob agitação em temperatura ambiente por 30 min. Estas duas soluções foram misturadas sob agitação por 30 min, em $\text{pH} \approx 9$ mantido pela adição de solução de ácido acético 30 %. O gel obtido foi transferido para um copo de teflon/autoclave a 100°C por 72 h. Em seguida, foi filtrada e a fração sólida foi lavada com água destilada até $\text{pH} \approx 7$. Esta fração sólida foi seca a 100°C (denominada MCM-41-NC), seguida de calcinação a 550°C por 10 h (MCM-41).

2.3. Impregnação do ácido 12-tungstofosfórico (HPW)

O método de impregnação foi utilizado no preparo dos catalisadores, em que se utilizou MCM-41 como suporte para a impregnação do ácido 12-tungstofosfórico (HPW, Isofar), nas proporções de 5 (código HPW05), 10 (HPW10), 15 (HPW15), 20 (HPW20) e 30 % (HPW30) em massa, respectivamente.

Cada amostra foi preparada de acordo com a proporção de MCM-41/HPW e 10 mL de água destilada, a mistura permaneceu sob agitação em temperatura ambiente por 4 h. Em seguida, o material foi seco a 100°C por 12 h.

2.4. Caracterização dos materiais

Os dados de difração de raios X, método do pó, foram coletados em um difratômetro PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), corrente de 40 mA e tensão de 40 kV, em velocidade de varredura

0,02° min⁻¹ no intervalo de 1 a 10 °/2θ para MCM-41 e 5 a 60 °/2θ para SB e catalisadores, respectivamente. Os espectros de absorções de espectroscopia no infravermelho (IVTF) das amostras foram obtidos em um espectrômetro Thermo Electron, modelo Nicolet iS10, com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 2 cm⁻¹. Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco. As microimagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo LEO435VP, com aceleração de 15-30 kV e 40 pA. Todas as amostras foram cobertas com fina camada de ouro sublimada em um evaporador Balzers SCD 050.

2.5. Teste catalítico

Os reagentes empregados na esterificação foram o ácido oleico (C₁₈H₃₆O₂; Dinâmica; P.A.), metanol (CH₃OH; Biotec – 99,8 %) e os catalisadores preparados previamente.

As reações de esterificação do ácido oleico com metanol foram realizadas em um sistema de refluxo, à temperatura de 65 °C, em triplicata. Para avaliar o efeito do catalisador foi utilizado razão molar ácido oleico/metanol 1:7, 5 % de catalisador em relação à massa do ácido oleico, tempo reacional de 5 h com os distintos catalisadores. Para determinar a melhor taxa de conversão do biodiesel, os seguintes parâmetros foram otimizados sequencialmente: (i) tempo 0,5 - 8 h, (ii) razão molar ácido oleico/metanol 1:7, 1:10, 1:14, 1:21 e 1:30 e (iii) massa de catalisador 1,5; 3; 5; 7 e 10 % (*m/m*), em relação à massa do ácido oleico, com HPW30.

Os produtos da reação foram analisados por titulação. Cada amostra foi analisada em triplicata e o valor médio foi usado para

calcular a taxa de conversão. O valor de acidez foi determinado pela solubilização da amostra em 50 mL de etanol e titulada com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, usando-se fenolftaleína como indicador, de acordo com a seguinte equação 1:

$$a_i = \frac{V \times [B] \times M}{m} \quad (1)$$

onde, a_i é a acidez inicial da mistura; V é o volume gasto na titulação (mL); $[B]$ é a concentração molar de NaOH (mol L⁻¹); M é a massa molar do ácido oleico (282,47 g mol⁻¹) e m é a massa da mistura (g).

A taxa de conversão de ácido oleico ($C_{\%}$) para oleato de metila foi calculado pela equação 2:^{14, 27}

$$C_{\%} = \frac{a_i - a_t}{a_i} \times 100 \% \quad (2)$$

onde a_t é a acidez no tempo t .

3. Resultados e Discussão

A alteração de coloração da amostra de esponja de água doce, de marrom para bege a creme, após o tratamento químico e térmico, sugere que a matéria orgânica foi removida, permanecendo a parte inorgânica formada de espículas de sílica amorfa hidratada. Enfim, a sílica biogênica [Figura 2(a)], resultante dos tratamentos, apresentou aspecto de agulhas, observado por microscópio ótico, conforme Figura 1(c). O percentual de sílica foi de aproximadamente 91,0 %, valor um pouco inferior, obtido por Jensen para a sílica biogênica.²⁵

A peneira molecular MCM-41 obtida da sílica biogênica apresentou aspecto de pó branco, ou seja, partículas regulares e pequeno tamanho [Figura 2(b)].

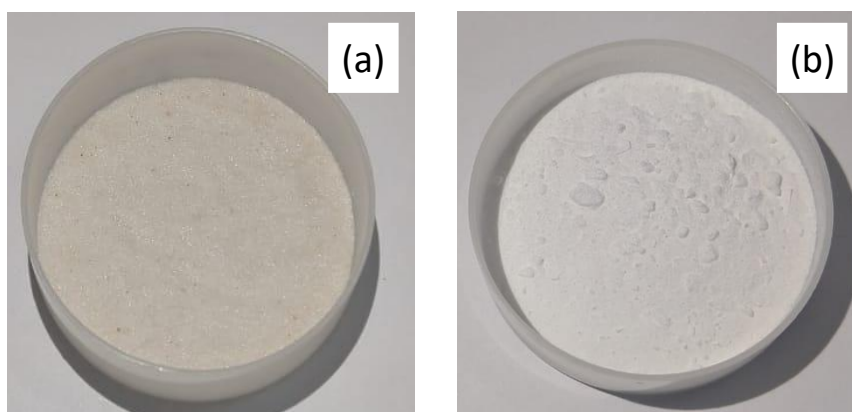


Figura 2. Amostras de **(a)** sílica biogênica e **(b)** peneira molecular MCM-41

A Figura 3 mostra os padrões de DRX das amostras de sílica biogênica, MCM-41-NC (não calcinada) e MCM-41 (calcinada), HPW e dos catalisadores (HPW05, HPW10, HPW15, HPW20 e HPW30). O difratograma da Figura 3(a) apresenta reflexão alargada e intensa, centrada em $2\theta \approx 21,9^\circ$, típica de partículas de sílica amorfa, ou melhor, de estrutura desordenada de SiO_2 ,^{28,30} que pode ser considerado um material reativo para o processo de síntese de MCM-41.^{19,28} Também se observa reflexões estreitas de fase cristalina em $2\theta \approx 26,5, 45,8, 50,1, 59,9$ e $67,8$ de SiO_2 residual de quartzo não removido pelo tratamento químico.

O difratograma do HPW, Figura 3(b), evidencia caráter altamente cristalino, com distintos planos de difração que foram comparados com os da ficha ICSD nº 908, de estrutura cúbica, grupo espacial $Pn\bar{3}m$, de ácido 12-tungstofosfórico hexahidratado ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),^{1,8,12} em que as suas reflexões mais intensas em $2\theta \approx 10,2$ (110), $20,6$ (220), $25,3$ (222), $29,3$ (400) e $34,5$ (332) foram atribuídas à estrutura de Keggin do HPW.^{8,12,36}

Na Figura 3(c), os difratogramas de MCM-41-NC e MCM-41 apresentam uma reflexão intensa em baixo ângulo em $2,12$ e $2,19^\circ$, respectivamente, atribuídas ao plano (100).

Outras três reflexões de fraca intensidade são observadas em $2\theta \approx 3,67, 4,23$ e $5,58^\circ$ para a MCM-41-NC, e $3,81, 4,40$ e $5,82^\circ$ para MCM-41, essas são atribuídas aos planos (110), (200) e (210), respectivamente.^{6,17,19,21} As reflexões da MCM-41-NC após a calcinação deslocaram em torno de 4 % para ângulos maiores, isso é devido à saída do surfactante dos canais da MCM-41.³¹ Portanto, os perfis de difração são típicos de sólido mesoporoso de sílica tipo MCM-41 (peneira molecular) de estrutura hexagonal,³⁰ de grupo espacial $P6mm$.^{26,29} O espaçamento entre os planos cristalinos d_{100} e o parâmetro de rede (a_0) destes materiais mesoporosos e catalisadores foram obtidos pelas equações: $d_{100} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ e $a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

Como observado na Tabela 1, os valores de parâmetros de rede demonstram tendências a diminuir com a calcinação da MCM-41-NC, pode ser devido à diminuição da espessura da parede da peneira molecular.^{26,31,45} Por outro lado, a crescente incorporação de HPW no suporte MCM-41, também promoveu redução do parâmetro de rede consequentemente as reflexões foram deslocadas para valores maiores de 2θ que pode ser atribuído à parede dos poros menos espessas.^{17,35,36}

Tabela 1. Valores em 2θ do espaçamento (d_{100}) e parâmetro de rede (a) para as amostras

Amostra	$2\theta_{100}$	d_{100}/nm	a_0/nm
MCM-41-NC	2,12	4,18	4,82
MCM-41	2,20	4,01	4,63
HPW05	2,33	3,78	4,37
HPW10	2,32	3,81	4,40
HPW15	2,31	3,82	4,41
HPW20	2,31	3,82	4,41
HPW30	2,41	3,67	4,23

Nos perfis de difração dos catalisadores foram observados o efeito da adição de HPW na Figura 3(c) e (d), respectivamente, considerando o limite de detecção de difração de raios X e considerando que o HPW tem tamanho de cristais de aproximadamente 1,2 nm.^{9,16} Ao impregnar o HPW em concentrações de 5 a 30 % em MCM-41, nenhuma reflexão de HPW foi observada nessas figuras. Além disso, o HPW tem um efeito no alargamento e intensidade da reflexão principal de espaçamento d_{100} , bem como ocorreu um deslocamento do respectivo ângulo.^{17,35} O aumento de incorporação de HPW na estrutura da MCM-41 torna a intensidade da reflexão mais alargada e menos intensa, revelando que o grau de ordenação a longo alcance diminui, ligeiramente, em todas as amostras.¹⁷ Os efeitos do HPW na MCM-41 são relatados por outros autores.³⁶⁻³⁹ Portanto, na Figura 3(d), foi observado a ausência das reflexões do HPW, isto sugere que o HPW é, finalmente, disperso dentro dos canais hexagonais do MCM-41 ($\approx 3 \text{ nm}$)⁹, ocorrendo alguma interação química entre o MCM-41 (suporte) e o HPW.^{6,9} Por outro lado, os catalisadores na Figura 3(d) apresentam apenas reflexão alargada e intensa, centrada em $2\theta \approx 23,5^\circ$, o que corresponde à estrutura amorfa de sílica presente na MCM-41.¹⁰

A Figura 4 mostra os espectros de IVTF das amostras de sílica biogênica, MCM-41-NC, MCM-41, HPW e catalisadores (HPW05, HPW10, HPW15, HPW20 e HPW30). Os espectros das amostras de sílica biogênica, MCM-41-NC e MCM-41, Figura 4(a), apresentam perfis gráficos semelhantes. As bandas largas de vibração em 3444 cm^{-1} são atribuídas ao grupo silanol Si-OH,^{19-21,28} referente ao grupo hidroxila interno e externo da estrutura e ao modo de vibração de O-H da água, que se confirma pela ocorrência de outra banda próxima a 1635 cm^{-1} , referentes à deformação angular de moléculas de água.^{19, 21, 28} Também, se observa uma banda em 948 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos O-H, provenientes dos silanóis de superfície.³²⁻³⁴ De forma geral, essas bandas são relativas à sílica amorfa (cauxi) que também aparece na peneira molecular.

O espectro da amostra MCM-41-NC (não calcinada) mostra bandas em torno de 2922 e 2852 cm^{-1} correspondentes às deformações assimétricas e simétricas, respectivamente, das ligações C-H do agente direcionador CTAB. Também foi observada no espectro uma deformação assimétrica em $\text{CH}_3\text{-N}^+$ do CTAB, em torno de 1489 cm^{-1} . Por outro lado, no espectro da amostra MCM-41 não foram observados a presença destas bandas, o que comprova que todo material orgânico foi removido.^{19; 21, 32-33}

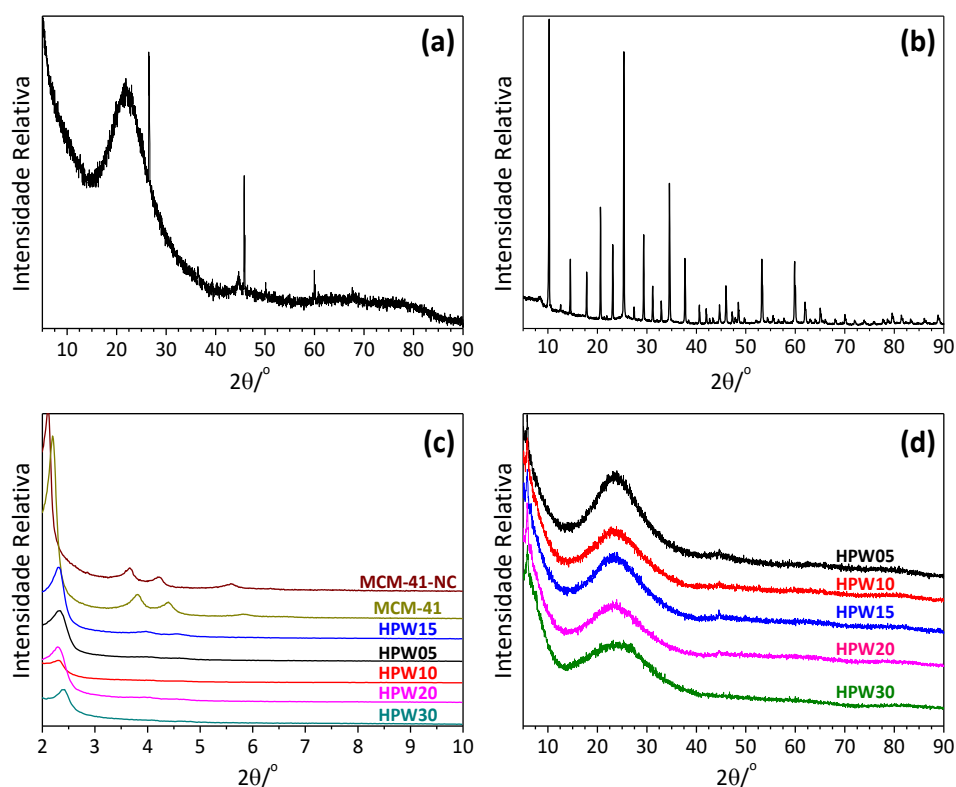


Figura 3. Difratomogramas de raios X das amostras **(a)** sílica biogênica, **(b)** HPW, **(c)** MCM-41-NC e MCM-41, e catalisadores (HPW05, HPW10, HPW15, HPW20 e HPW30) e **(d)** catalisadores no intervalo de 5 a 90 °

Na Figura 4(b), o espectro da amostra HPW apresenta bandas características e intensas no intervalo de 1200 - 700 cm^{-1} . As bandas de vibração em 1080 cm^{-1} são referentes ao grupo P-O, ao passo que 983 cm^{-1} é relativo ao

estiramento assimétrico do grupo W=O terminal. As vibrações em 894 e 800 cm^{-1} são atribuídas ao grupo W-O-W da borda e da borda compartilhada, respectivamente. ^{6, 19, 40, 41}

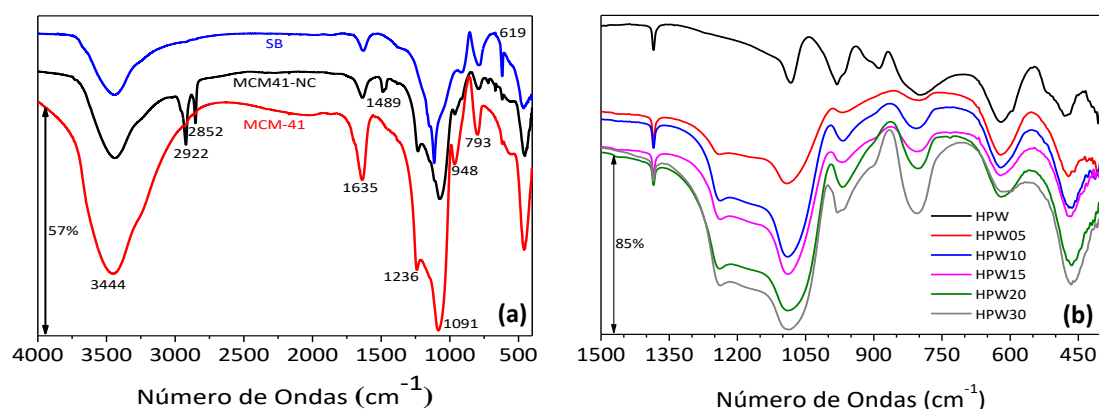


Figura 4. Espectros de absorção no infravermelho das amostras **(a)** sílica biogênica, MCM-41-NC e MCM-41 e **(b)** HPW e catalisadores (HPW05, HPW10, HPW15, HPW20 e HPW30)

A Figura 5 apresenta imagens de MEV das amostras HPW e catalisadores (HPW05, HPW10, HPW20 e HPW30). Na 5(a), na microimagem da amostra HPW, foi observado um material com superfície sem forma definida, descontínua e com muitas rachaduras. Por outro lado, nas microimagens dos catalisadores, independente das

quantidades de HPW impregnado, foi observado ser este constituído de um material com aspecto de aglomerados irregulares,^{17,20,22} com pequenos fragmentos esfolhados e dispersos na superfície, que sugere tratar-se de materiais amorfos, conforme observado na análise de DRX (Figura 3). Tal comportamento também foi observado na literatura.^{1,18}

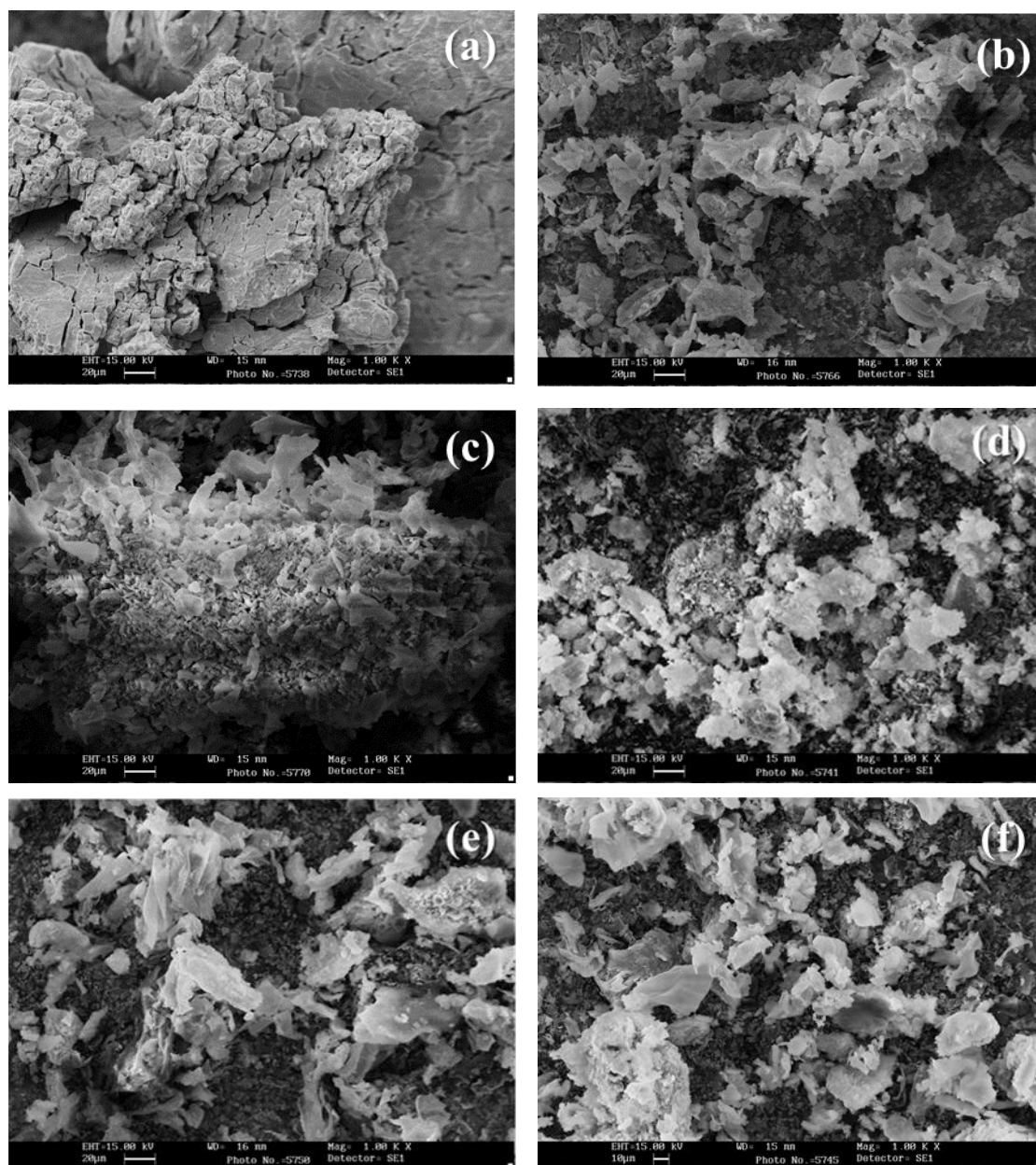


Figura 5. Microimagens de MEV das amostras (a) HPW, (b) HPW05, (c) HPW10, (d) HPW15, (e) HPW20 e (f) HPW30 ampliadas 1.000×

O estudo da reação de esterificação do ácido oleico (molécula modelo) com metanol foi feito em um sistema de refluxo, à pressão

atmosférica, cujos parâmetros da reação foram otimizados, visando à máxima taxa de conversão para o oleato de metila,

representada na Figura 6. Neste estudo, o uso do metanol como reagente foi devido a este

apresentar maior reatividade do que o etanol.⁴²

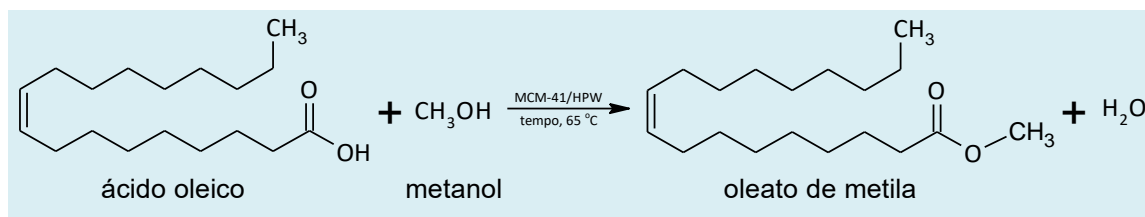


Figura 6. Reação de esterificação do ácido oleico e metanol catalisada pelo MCM-41/HPW

A Figura 7 mostra os resultados obtidos na esterificação realizada com 5 % (*m/m*) de catalisador (HPW05, HPW10, HPW15, HPW20 e HPW30, respectivamente), razão molar ácido oleico/metanol (1:7), a 65 °C, por 5 h. Também foram testadas as reações de esterificações sem catalisador (Branco), com a MCM-41 pura e o HPW puro para fins de comparação. A reação sem catalisador apresentou taxa de conversão de 5,9 % de

oleato de metila, sugerindo que esta ocorre lentamente e que a atividade catalítica é atribuída à fraca acidez do ácido oleico, que provavelmente atua como catalisador e reagente.⁴³ Resultado semelhante foi observado para a peneira molecular pura MCM-41, com taxa de conversão de 9,9 %, este é devido à baixa atividade catalítica promovida pela ausência de sítios ativos.

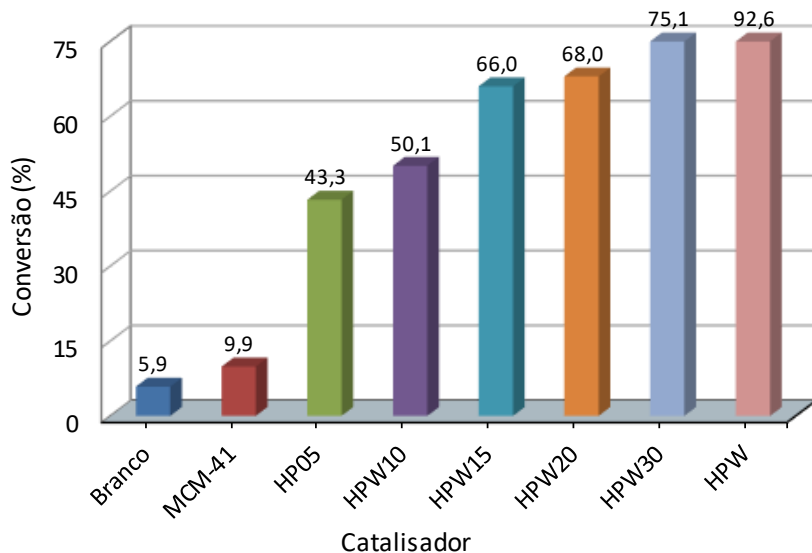


Figura 7. Influência dos catalisadores na esterificação do ácido oleico com metanol

O aumento de teor HPW incorporado na MCM-41 levou ao aumento linear na taxa de conversão do oleato de metila,⁶ onde o catalisador HPW05 teve 43,3 % e o HPW30 teve 75,1 % de taxa de conversão do éster, respectivamente. Tal resultado pode ser

devido ao aumento de acidez e sítios ativos. Por outro lado, a esterificação é uma reação fortemente catalisada por ácido de Brønsted, o que significa que o provável aumento dos sítios ácidos é o responsável pelo aumento da atividade catalítica nos catalisadores (Figura

7).⁴⁴ Assim sendo, os testes catalíticos, a seguir, foram realizados com o catalisador HPW30.

A Figura 8 mostra os resultados obtidos na esterificação do ácido oleico com metanol (razão molar 1:7), com o catalisador HPW30 a 5 % (*m/m*), a 65 °C, nos tempos de 0,5 a 8 h,

respectivamente. O resultado mostra um aumento linear de 43,9 % (tempo de 0,5 h), de conversão de oleato de metila até o máximo de 76,7 % (5 h), seguida de uma pequena diminuição de conversão para 74,8 % (até 8 h). É observado que a partir de 5 h de reação de esterificação, esta não altera significativamente a taxa de conversão.

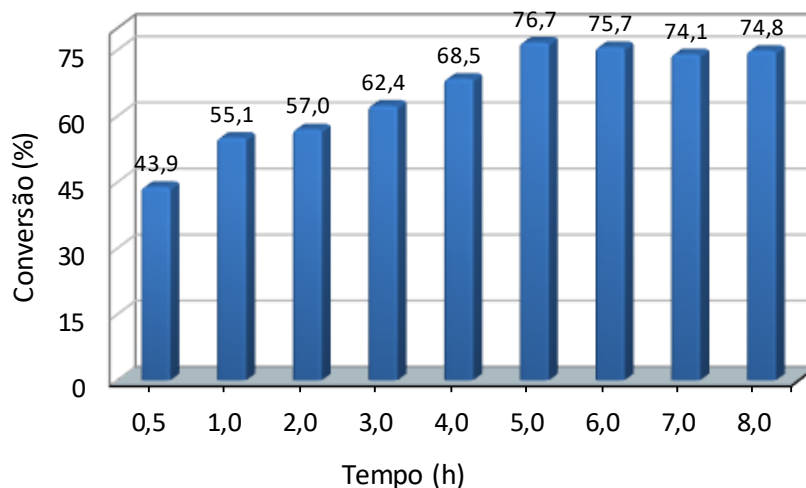


Figura 8. Influência do tempo de reação do catalisador HPW30 na esterificação do ácido oleico com metanol

Ya Chen obteve resultado semelhante, usando como catalisador HSiW/MCM-41 em um tempo de reação 10 h a uma temperatura de 70 °C na conversão de ácido levulínico na esterificação com etanol com 25 % de catalisador obteve 72,8 % de taxa de conversão.⁴⁵

A reação de conversão de oleato de metila foi realizada com 5 % (*m/m*) de catalisador HPW30 e ácido oleico/metanol (razão molar 1:7; 1:10; 1:14; 1:21 e 1:30, respectivamente), a 65 °C, por 5 h. A esterificação é uma reação reversível, consequentemente o uso de maior concentração de metanol na razão molar de ácido/álcool resulta em uma maior taxa de conversão do oleato de metila.⁴⁶ Assim, os resultados do efeito da razão molar ácido oleico/metanol são apresentados na Figura 9.

A taxa de conversão máximo de oleato de metila foi obtido com a razão molar de 1:14 (86,0 %). O excesso da quantidade de metanol

tem efeito positivo na reação,^{8,47} pois desloca a reação para a formação do éster. Isto pode ser explicado pelo princípio de Le Chatelier,³⁹ onde o aumento do álcool favorece a formação do produto, isto é, o oleato de metila. Inclusive, o aumento do álcool favorece a diminuição da viscosidade da mistura entre reagente e catalisador, alcançando maior taxa de conversão.⁴⁸

No entanto, existe uma limitação da quantidade de metanol, devido à vaporização do metanol no sistema, levando à diminuição da taxa de conversão. Quanto aos resultados obtidos para os sistemas com razão molares de 1:21 e 1:30, que apresentaram 80,5 e 82,3 %, respectivamente, este fato está relacionado com o aumento da concentração de metanol, impedindo a reação de esterificação, devido ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador, ou seja, dificulta a protonação do ácido oleico, o que leva a uma menor conversão do oleato de metila.⁴⁹⁻⁵¹

Resultado similar foi relatado por Zhang e colaboradores (2016) que usaram material microesférico de ácido sulfonatado à base de carbono em reação de esterificação, que aumentou a concentração do álcool na

relação molar ácido oleico/metanol de 1:8 a 1:24, bem como aumentou a taxa de conversão de ésteres obtidos por esterificação com metanol, de 66,7 a 74,3 %, e a maior taxa de conversão foi obtida a 1:12 (86,2 %).

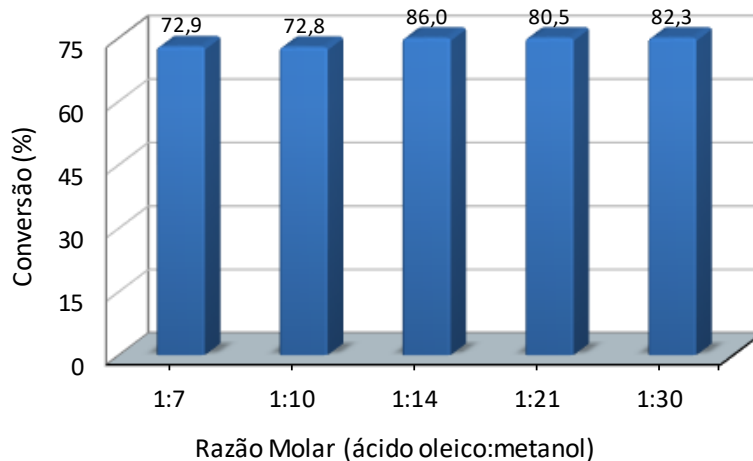


Figura 9. Influência da razão molar na reação de esterificação do ácido oleico com metanol

Os resultados da influência da quantidade de catalisador na esterificação são apresentados na Figura 10. A reação de esterificação foi realizada com catalisador

HPW30 em diferentes quantidades (1,5, 3,0, 5,0, 7,0 e 10,0 %, respectivamente), razão molar ácido oleico/metanol de 1:14, a 65 °C, por 5 h.

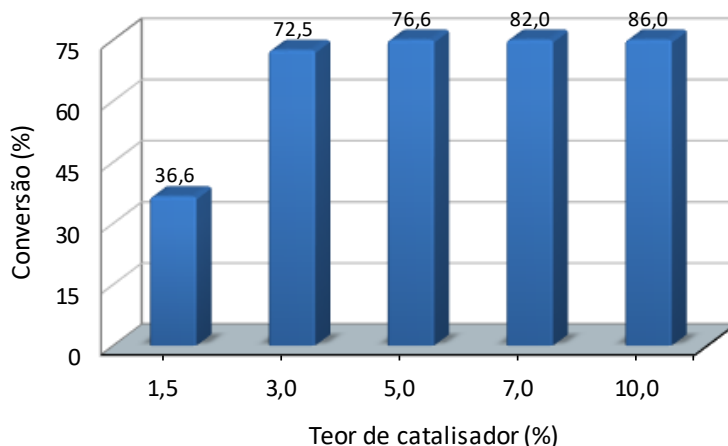


Figura 10. Influência do teor do catalisador HPW30 na reação na esterificação do ácido oleico com metanol

A conversão do oleato de metila aumentou de 36,6 a 86 %, com o aumento na quantidade

de 1,5 para 10 % de massa de catalisador/massa de ácido oleico. Porém,

quando dobrou o teor catalisador de 1,5 para 3,0 %, a taxa de conversão também dobrou de 36,6 para 73,2 %. Por outro lado, o aumento sequencial de catalisador de 3 a 10 %, resultou no aumento moderado da taxa de conversão de 73,2 a 86,0 %, sendo um aumento médio de 2 % muito inferior em relação aos primeiros teores de catalisador.

Esta redução brusca da taxa conversão com aumento do teor de catalisador, acima de 3 %, pode ser devido à formação de lama ou lodo no sistema, dificultando a conversão do oleato de metila, o que pode reduzir a velocidade de reação.⁵² Então, neste caso, 5 % foram considerados como a melhor quantidade de catalisador.

4. Conclusões

A esponja de água doce é uma promissora fonte de sílica biogênica de baixo custo para a produção de peneira molecular mesoporosa, tipo MCM-41, via processo hidrotermal. A MCM-41 sintetizada a partir da sílica biogênica apresentou propriedades semelhantes as produzidas comumente com TEOS, em particular com boa estabilidade térmica, quando submetida a calcinação a 550 °C. Esse material foi aplicado como suporte para produzir catalisadores à base de HPW em diversas proporções e estes se mostraram equivalentes a catalisadores de HPW e HSiW ancorados em diferentes suportes de sílica mesoporosa.

Os materiais precursores e catalisadores foram caracterizados por DRX, IVTF e MEV. Nessas análises não foram observadas alterações estruturais da MCM-41 empregada como suporte nos catalisadores.

A interação da MCM-41 com HPW suportado nos catalisadores melhorou a sua estabilidade preservando a acidez, consequentemente favorecendo a reação de esterificação no desempenho dos testes catalíticos.

Os melhores parâmetros para a máxima taxa de conversão do oleato de metila foram

definidos pela investigação dos seguintes efeitos: tipos de catalisadores; tempo de reação; razão molar ácido/álcool e teores de catalisador. Assim sendo, o HPW30 foi o melhor catalisador com 75,1 % de taxa de conversão de oleato de metila nos parâmetros estudados de razão molar ácido oleico/metanol 1:7, temperatura de 65 °C e tempo de 5 h.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM, pela bolsa de doutorado. Ao Laboratório de Materiais – LABMAT/UFAM pelas análises de DRX e ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica – LTMOE/INPA pelas análises de MEV.

Referências Bibliográficas

- ¹ Gong, S. W.; Lu, J.; Wang, H. H.; Liu, L. J.; Zhang, Q. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by picolinic acid modified 12-tungstophosphoric acid. *Applied Energy* **2014**, *134*, 283. [CrossRef]
- ² Nikseresht, A.; Daniyali, A.; Ali-Mohammadi, M.; Afzalinia, A.; Mirzaie, A. Ultrasound-assisted biodiesel production by a novel composite of Fe (III)-based MOF and phosphotangestic acid as efficient and reusable catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *37*, 203. [CrossRef] [PubMed]
- ³ Coppo, A. R. R.; Kahna, S.; Borges, L. E.P. Biofuels production by thermal cracking of soap from brown grease. *Industrial Crops & Products* **2018**, *112*, 561. [CrossRef]
- ⁴ Soltani, S.; Rashid, U.; Al-Resayes, S. I.; Nehdi, I. A. Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. *Energy Conversion and Management* **2017**, *141*, 183. [CrossRef]

- ⁵ Tang, Z. E.; Lim, S.; Pang, Y. L.; Ong, H. C.; Lee, K. T. Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *92*, 235. [CrossRef]
- ⁶ Brahmkhatri, V.; Patel, A. Esterification of lauric acid with butanol-1 over $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on MCM-41. *Fuel* **2012**, *102*, 72. [CrossRef]
- ⁷ Vieira, S. S.; Magriotis, Z. M.; Graça, I.; Fernandes, A.; Ribeiro, M. F. R.; Lopes, J. M. F. M.; Coelho, S. M.; Santos, N. A. V.; Saczk, A. A. Production of biodiesel using HZSM-5 zeolites modified with citric acid and SO_4^{2-}/La_2O_3 . *Catalysis Today* **2017**, *279*, 267. [CrossRef]
- ⁸ Wang, H.-H.; Liu, L.-J.; Gong, S.-W. Esterification of oleic acid to biodiesel over a 12-phosphotungstic acid-based solid catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2017**, *45*, 303. [CrossRef]
- ⁹ Patel, A.; Brahmkhatri, V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports. *Fuel Processing Technology* **2013**, *113*, 141. [CrossRef]
- ¹⁰ Guo, Y.; Li, K.; Yu, X.; Clark, J. H. Mesoporous $H_3PW_{12}O_{40}$ -silica composite: Efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *81*, 182. [CrossRef]
- ¹¹ Fernandes, S. A.; Cardoso, A. L.; Silva, M. J. A novel kinetic study of $H_3PW_{12}O_{40}$ - catalyzed oleic acid esterification with methanol via 1H NMR spectroscopy. *Fuel Processing Technology* **2012**, *96*, 98. [CrossRef]
- ¹² Gopinath, S.; Kumar, P. V.; Kumar, P. S. M.; Arafath, K. A. Y.; Sivanesan, S.; Baskaralingam, P. Cs-tungstosilicic acid/Zr-KIT-6 for esterification of oleic acid and transesterification of non-edible oils for green diesel production. *Fuel* **2018**, *234*, 824. [CrossRef]
- ¹³ Jović, A.; Bajuk-Bogdanović, D.; Vasiljević, B. N.; M. Milojević-Rakić, M.; Krajišnik, D.; Dondur, V.; Popa, A.; Uskoković-Marković, S.; Holclajtner-Antunović, I. Synthesis and characterization of 12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, *186*, 430. [CrossRef]
- ¹⁴ Rana, B. S.; Cho, D.; Cho, K.; Kim, J. Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor. *Fuel* **2018**, *231*, 271. [CrossRef]
- ¹⁵ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834. [CrossRef]
- ¹⁶ Wang, P.; Zhao, Y.; Liu, J. Versatile design and synthesis of mesoporous sulfonic acid catalysts. *Science Bulletin* **2018**, *63*, 252. [CrossRef]
- ¹⁷ Abdollahi-Alibeik, M.; Heidari-Torkabad, E. $H_3PW_{12}O_{40}$ /MCM-41 nanoparticles as efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of quinoxalines. *Comptes Rendus Chimie* **2012**, *15*, 517. [CrossRef]
- ¹⁸ Salam, M. S. A.; Betiha, M. A.; Shaban, S. A.; Elsabagh, A. M.; Abd El-Aal, R. M. A.; Kady, F. Y. E. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. *Egyptian Petroleum Research Institute* **2015**, *24*, 49. [CrossRef]
- ¹⁹ Braga, R. M.; Teodoro, N. M.; Aquino, F. M.; Barros, J. M. F.; Melo, D. M. A.; Freitas, J. C. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. *Holos* **2013**, *5*, 40. [CrossRef]
- ²⁰ Lacerda Jr., O. S.; Cavalcanti, R. M.; Matos, T. M.; Venâncio, J. B.; Barros, I. B.; Veiga Jr., V. F.; Barros, I. C. L. Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água doce. *Química Nova* **2013**, *36*, 1348. [CrossRef]
- ²¹ Yang, H.; Deng, Y.; Du, C.; Jin, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. *Applied Clay Science* **2010**, *47*, 351. [CrossRef]

- ²² Chiarakorn, S.; Areerob T.; Grisdanurak, N. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8*, 110. [CrossRef]
- ²³ Zhou, C.; Sun, T.; Gao, Q.; Alshameri, A.; Zhu, P.; Wang, H.; QIU, X.; Ma, Y.; Yan, C. Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2014**, *45*, 1073. [CrossRef]
- ²⁴ Zhu, W.; Wu, D.; Li, X.; Yu, J.; Zhou, Y.; Luo, Y.; Ma, W. Synthesis of mesoporous silica materials (MCM-41) using silica fume as the silica source in a binary surfactant system assisted by post-hydrothermal treatment and its Pb²⁺ removal properties. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2017**, *95*, 46. [CrossRef]
- ²⁵ Jensen, M.; Keding, R.; Höche, T.; Yue, Y. Biologically formed mesoporous amorphous silica. *Journal American Chemical Society* **2009**, *131*, 2717. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁶ Kang, F.; Wang, Q.; Xiang, S. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. *Materials Letters* **2005**, *59*, 1426. [CrossRef]
- ²⁷ Özbay, N.; Oktar, N.; Tapan, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel* **2008**, *87*, 1789. [CrossRef]
- ²⁸ Hindryawati, N.; Maniam, G. P. Novel utilization of waste marine sponge (*Demospongiae*) as a catalyst in ultrasound-assisted transesterification of waste cooking oil. *Ultrasonics Sonochemistry* **2015**, *22*, 454. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁹ Hongmanorom, P.; Luengnaruemitchai, A.; Chollacoop, N.; Yoshimura, Y. Effect of Pd/MCM-41 pore size on catalytic activity and cis-trans selectivity for partial hydrogenation of canola biodiesel. *Energy & Fuels*, **2017**, *31*, 8202. [CrossRef]
- ³⁰ Sohrabnezhad, Sh.; Jafarzadeh, A.; Pourahmad, A. Synthesis and characterization of MCM-41 ropes. *Materials Letters* **2018**, *212*, 16. [CrossRef]
- ³¹ Sajjadi, S. A.; Izadbakhsh, A.; Niknam, K. Effect of synthesis conditions on textural properties of silica MCM-41. *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Technology* **2016**, *3*, 59. [Link]
- ³² Costa, J. A. S.; Jesus, R. A.; Silva, C. M. P.; Romão, L. P. C. Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Powder Technology* **2017**, *308*, 434. [CrossRef]
- ³³ Ghorbani, M.; Nowee, S. M.; Ramezani, N.; Raji, F. A new nanostructured material amino functionalized mesoporous silica synthesized via co-condensation method for Pb(II) and Ni(II) ion sorption from aqueous solution. *Hydrometallurgy* **2016**, *161*, 117. [CrossRef]
- ³⁴ Havasi, F.; Ghorbani-Choghamarani, A.; Nikpour, F. Synthesis and characterization of nickel complex anchored onto MCM-41 as a novel and reusable nanocatalyst for the efficient synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *224*, 26. [CrossRef]
- ³⁵ Jermy, B. R.; Pandurangan, A. Synthesis of geminal diacetates (acylals) using heterogeneous H₃PW₁₂O₄₀ supported MCM-41 molecular sieves. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 577. [CrossRef]
- ³⁶ 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 A: Chemical* **2007**, *267*, 265. [CrossRef]
- ³⁷ Nookaraju, M.; Rajini, A.; Reddy, I. A. K.; Narayanan, V. Synthesis, characterization and catalytic application of acid functionalized mesoporous silica. *Journal of Applicable Chemistry* **2013**, *2*, 122. [Link]
- ³⁸ Ng, E.-P.; Goh, J.-Y.; Ling, T. C.; Mukti, R. R. Eco-friendly synthesis for MCM-41 nanoporous materials using the non-reacted reagents in mother liquor. *Nanoscale*

Research Letters **2013**, 8,120. [CrossRef] [PubMed]

³⁹ Parangi, T. F.; Patel, R. M.; Chudasama, U. V. Synthesis and characterization of mesoporous Si-MCM-41 materials and their application as solid acid catalysts in some esterification reactions. *Bulletin of Materials Science* **2014**, 37, 609. [Link]

⁴⁰ Seyedsadjadi, M.; Rashidzadeh, S.; Farhadyar, N. Incorporation of 12-tungstophosphoric acid in titania spheres and fabrication of core-shell polyoxotungstate/titania nanostructures. *International Journal of Nano Dimension* **2014**, 5, 105. [CrossRef]

⁴¹ Wang, L.; Yu, H. Biodiesel from Siberian apricot (*Prunus sibirica* L.) seed kernel oil. *Bioresource Technology* **2012**, 112, 355. [CrossRef] [PubMed]

⁴² Ridwan, I.; Ghazali, M.; Kusmayadi, A.; Putra, R. D.; Marlina, N.; Andrijanto, E. The effect of co-solvent on esterification of oleic acid using Amberlyst 15 as solid acid catalyst in biodiesel production. *MATEC Web of Conferences* **2018**, 156, 03002. [CrossRef]

⁴³ Yang, K.-L.; Huang, S.; Pan, H.; Zhang, H.; Liu, X.-F.; Yang, S. Polyoxometalate-MgF₂ hybrids as heterogeneous solid acid catalysts for efficient biodiesel production. *Royal Society of Chemical Advances* **2017**, 7, 333355. [CrossRef]

⁴⁴ Chen Y.; Cao Y. Suo, Y.; Zheng, G. P.; Guan, X.-X.; Zheng, X.-C. Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilicic acid anchored to SBA-15: Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, 51, 186. [CrossRef]

⁴⁵ Chen, Y.; Zhang, X.; Dong, M. Wu, Y., Zheng, G.; Huang, J.; Guan, X.; Zheng, X. MCM-41 immobilized 12-silicotungstic acid mesoporous materials: Structural and catalytic properties for esterification of levulinic acid and oleic acid. *Journal of the*

Taiwan Institute of Chemical Engineers **2016**, 61, 147. [CrossRef]

⁴⁶ Ferdous, K.; Deb, A.; Ferdous, J.; Uddin, R.; Khan, M. R.; Islam, M.A. Preparation of biodiesel from higher FFA containing castor oil. *International Journal of Scientific & Engineering Research* **2013**, 4, 401. [Link]

⁴⁷ Abdala, A. C. A.; Garcia, V. A. S.; Trentini, C. P.; Cardozo Filho, L.; Silva, E. A.; Silva, C. Continuous catalyst-free esterification of oleic acid in compressed ethanol. *International Journal of Chemical Engineering* **2014**, 2014, 1. [CrossRef]

⁴⁸ Vieira, S. S.; Magriotis, Z. M.; Santos, N. A. V.; Saczk, A. A.; Hori, C. E.; Arroyo, P. A. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La³⁺) and HZSM-5 based catalysts. *Bioresource Technology* **2013**, 133, 248. [CrossRef] [PubMed]

⁴⁹ Harun, F. W.; Jihadi, N. I. M.; Ramli, S.; Hassan, N. R. A.; Zubir, N. A. M. Esterification of oleic acid with alcohols over Cu-MMT K10 and Fe-MMT K10 as acid catalysts. *Recent Advancement on Applied Physics, Industrial Chemistry and Chemical Technology* **2018**, 1972, 030025. [CrossRef]

⁵⁰ Zhang, H.; Luo, X.; Li, X.; Chen G. Z.; He, F. Wu, T. Preparation and characterization of a sulfonated carbon-based solid acid microspheric material (SCSAM) and its use for the esterification of oleic acid with methanol. *Austin Chemical Engineering* **2016**, 3, 1024. [Link]

⁵¹ Ramli, N. A. S.; Zaharudin, N. H.; Amir, N. A. S. Esterification of renewable levulinic acid to levulinate esters using Amberlyst-15 as a solid acid catalyst. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)* **2017**, 79, 137. [CrossRef]

⁵² Gao, L.; Xu, W.; Xiao, G. Esterification of oleic acid with methanol catalyzed by *p*-toluene sulphonic acid/MCM-41. *Advanced Materials Research* **2013**, 634-638, 869. [CrossRef]