

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE

CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM

ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

ARGILAS MODIFICADAS PARA USO COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO: EFEITO DA
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS

LAYANI CRYSTINI ANTONIO DA SILVA

TOLEDO – PR – BRASIL

2013

LAYANI CRYSTINI ANTONIO DA SILVA

ARGILAS MODIFICADAS PARA USO COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO: EFEITO DA
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE – Campus de Toledo - em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, área de concentração em Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

TOLEDO – PR – BRASIL

2013

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

S586a Silva, Layani Crystini Antonio da
Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação : efeito da composição química das argilas / Layani Crystini Antonio da Silva. -- Toledo, PR : [s. n.], 2013.
xviii, 101 f. : il. (algumas color.), grafs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Coorientador: Prof. Dr. Helton José Alves
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo.
Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Desenvolvimento de processo 2. Catalisadores heterogêneos 3. Biodiesel 4. Transesterificação 5. Óleos vegetais como combustível 6. Argila 7. Catálise I. Silva, Edson Antonio da, Orient. II. Alves, Helton José, Orient. III. T

CDD 20. ed. 660.2995

Dedico este trabalho ao meu querido marido Luciano pela motivação, compreensão e carinho em todos os momentos, aos meus pais pelo carinho e ensinamentos no decorrer de minha vida.

Com amor Dedico a vocês este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade deste momento.

Aos meus pais, meus avós paternos (*in memoriam*) e maternos pelo carinho e por terem me ensinado a viver com dignidade e responsabilidade.

Ao meu marido Luciano pelo amor e companheirismo durante o período de desenvolvimento deste trabalho e em todos os momentos de nossas vidas.

A minha família, meus irmãos, pelo apoio, incentivo e momentos de descontração.

Aos professores Edson Antonio da Silva e Helton José Alves pela paciência e orientação, imprescindíveis para conclusão desta etapa de minha vida.

Ao professor Élvio Antonio de Campos pela supervisão durante meu estágio e sugestões que ajudaram no meu trabalho.

Aos meus colegas de trabalho da UFPR, a técnica da UFPR Carine e a aluna Ângela pela ajuda em diversas etapas do meu trabalho, e todos os alunos de iniciação científica do laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da UFPR que ajudaram direta ou indiretamente.

Ao programa de mestrado em Engenharia Química pela oportunidade.

Aos professores da banca examinadora por terem aceito ao convite.

A professora Camila da UEM que auxiliou em minhas análises cromatográficas.

A UFPR – Campus Palotina – por possibilitar a realização deste trabalho disponibilizando laboratórios e materiais necessários.

A UFPR-Curitiba pelas análises de GPC e fotometria de chama.

Aos professores e funcionários da UNIOESTE – Campus Toledo - que contribuíram para minha formação.

A todos cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho direta ou indiretamente.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
volta a seu tamanho original”.

Albert Einstein

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1. Contexto histórico	4
3.2. Biodiesel	5
3.3. Biodiesel no Brasil.....	7
3.4. Matérias primas.....	9
3.5. Métodos de produção de biodiesel	12
3.5.1. Reação de transesterificação	12
3.6. Catalisadores	16
3.6.1. Catálise homogênea	17
3.6.2. Catálise heterogênea.....	18
3.7. Argilas como catalisadores heterogêneos	21
3.7.1. Bentonitas.....	22
3.7.2. Catalisadores preparados a partir de argilas	24
3.7.2.1. Potencial das argilas na produção de biodiesel.....	26
3.8. Caracterização de argilas <i>in natura</i> e de catalisadores heterogêneos...	28
3.8.1. Fluorescência de raios X (FRX).....	28
3.8.2. Difração de raios X (DRX)	29
3.8.3. Infravermelho (IV)	30
3.8.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	30
3.9. Reuso de catalisadores.....	31

3.10. Considerações sobre o trabalho	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1. Preparo dos catalisadores	33
4.1.1. Tratamento das argilas com KF	33
4.2. Caracterização das argilas <i>in natura</i> e dos catalisadores obtidos.....	34
4.2.1. Fluorescência de raios X (FRX).....	34
4.2.2. Difração de raios X (DRX)	34
4.2.3. Espectroscopia no infravermelho (IV).....	35
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)	35
4.2.5. Determinação da área superficial pelo método de BET	35
4.2.6. Determinação da basicidade das argilas e dos catalisadores	36
4.2.6.1. Análise qualitativa da basicidade das argilas e dos catalisadores	36
4.2.6.2. Análise quantitativa da basicidade das argilas e dos catalisadores	37
4.3. Ensaio reacionais	37
4.3.1. Testes preliminares.....	38
4.3.2. Planejamento fatorial 2^3 utilizado no projeto	38
4.4. Caracterização dos ésteres metílicos	39
4.4.1. Caracterização dos ésteres metílicos obtidos nos ensaios preliminares	39
4.4.2. Caracterização dos ésteres metílicos obtidos nas condições reacionais estabelecidas.....	40
4.5. Viscosidade dos produtos obtidos nas reações de transesterificação ...	41
4.6. Ensaio de reuso do catalisador	42

4.7. Lixiviação das argilas <i>in natura</i> e dos catalisadores e determinação do teor de água no metanol utilizado	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1. Caracterização das argilas <i>in natura</i> e dos catalisadores	44
5.1.1. Fluorescência de raios X (FRX).....	44
5.1.2. Difração de raios X (DRX)	45
5.1.3. Espectroscopia no infravermelho (IV).....	48
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).....	49
5.1.5. Determinação da área superficial pelo método de BET.....	54
5.1.6. Determinação da basicidade das argilas e dos catalisadores	55
5.1.6.1. Análise qualitativa da basicidade das argilas e dos catalisadores	55
5.1.6.2. Análise quantitativa da basicidade das argilas e dos catalisadores	60
5.2. Caracterização das amostras obtidas nos testes preliminares	62
5.3. Planejamento experimental.....	63
5.3.1. Planejamento experimental para o catalisador KF-Argila 1	63
5.3.2. Planejamento experimental para o catalisador KF-Argila 2	69
5.3.3. Planejamento experimental para o catalisador KF-Argila 3	75
5.4. Caracterização dos ésteres metílicos obtidos utilizando as condições experimentais previstas no planejamento experimental.....	81
5.5. Teste de catálise com as argilas <i>in natura</i>	82
5.6. Ensaios de reuso do catalisador	82
5.7. Lixiviação das argilas <i>in natura</i> e dos catalisadores e determinação do teor de água no metanol utilizado	83
5.8. Viscosidade dos produtos obtidos nas reações de transesterificação ...	86

6. CONCLUSÕES	89
6.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Estruturas representativas (a) diesel (hexadecano), (b) biodiesel (oleato de metila) e (c) óleo vegetal (triacilglicerol, onde R1, R2 e R3 representam cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes) (SANTOS, 2010).	6
Figura 3. 2: Produção de biodiesel nos últimos anos (ANP, 2013).	8
Figura 3. 3: Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2013).....	9
Figura 3. 4: Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel de janeiro/2011 a setembro/2012 (ANP, 2013).	10
Figura 3. 5: Perfil regional de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (ANP, 2013).	11
Figura 3. 6: Reação de transesterificação (ENCARNAÇÃO, 2008).	13
Figura 3. 7: Obtenção de biodiesel por meio do processo de transesterificação.	14
Figura 3. 8: Mecanismo de transesterificação via catálise básica homogênea (SCHUCHARDT, 1998).....	17
Figura 3. 9: Mecanismo de transesterificação via catálise básica heterogênea (CORDEIRO, 2011).....	20
Figura 3. 10: Modelo estrutural da bentonita (Gomes, 1986).	23
Figura 3. 11: Processo de intercalação e pilarização de argilas (LEITE, 2000).	25
Figura 4. 1: Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.....	33
Figura 5. 1: Difrátogramas das argilas <i>in natura</i>	46
Figura 5. 2: Difrátogramas dos catalisadores KF-Argila sintetizados.	47
Figura 5. 3: Espectros de infravermelho das argilas <i>in natura</i>	48
Figura 5. 4: Espectros de infravermelho dos catalisadores.	49
Figura 5. 5: MEV (a) Argila 1 e (b) KF-Argila 1.....	50

Figura 5. 6: MEV (a) Argila 2 e (b) KF-Argila 2.....	50
Figura 5. 7: MEV (a) Argila 3 e (b) KF-Argila 3.....	51
Figura 5.8: MEV (a) Argila 1 e (b) KF-Argila 1 ampliada 10 vezes.	52
Figura 5.9: MEV (a) Argila 2 e (b) KF-Argila 2 ampliada 10 vezes.	52
Figura 5. 10: MEV (a) Argila 3 e (b) KF-Argila 3 ampliada 10 vezes.	53
Figura 5. 11: Indicadores usados na análise qualitativa de basicidade na ordem: amarelo dimetil, vermelho neutro, azul de timol, fenolftaleína, 2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina.....	56
Figura 5. 12: Análise qualitativa de basicidade usando indicador amarelo dimetil das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.	57
Figura 5. 13: Análise qualitativa de basicidade usando indicador vermelho neutro das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.	57
Figura 5. 14: Análise qualitativa de basicidade usando indicador azul de timol das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.	58
Figura 5. 15: Análise qualitativa de basicidade usando indicador fenolftaleína das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.	58
Figura 5. 16: Análise qualitativa de basicidade usando indicador 2,4-dinitroanilina das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.	59
Figura 5. 17: Análise qualitativa de basicidade usando indicador 4-nitroanilina das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.	59
Figura 5. 18: Estimativa dos efeitos lineares e interações das variáveis para o catalisador KF-Argila 1.	64
Figura 5. 19: Valores previstos pelo modelo x valores observados nos experimentos para o catalisador KF-Argila 1.....	65
Figura 5. 20: Superfícies de resposta catalisador $KF-Argila_1$ x razão molar, temperatura de 50 °C.	66

Figura 5. 21: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 1 x razão molar, temperatura de 80 °C.	66
Figura 5. 22: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 1 x temperatura, razão molar 1:6.	67
Figura 5. 23: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 1 x temperatura, razão molar 1:9.	67
Figura 5. 24: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 15% de catalisador KF-Argila 1.	68
Figura 5. 25: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 25 % de catalisador KF-Argila 1.	68
Figura 5. 26: Estimativa dos efeitos lineares e interações das variáveis para o catalisador KF-Argila 2.	70
Figura 5. 27: Valores previstos pelo modelo x valores observados nos experimentos para o catalisador KF-Argila 2.	71
Figura 5. 28: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 2 x razão molar, temperatura de 50 °C.	72
Figura 5. 29: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 2 x razão molar, temperatura de 80 °C.	72
Figura 5. 30: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 2 x temperatura, razão molar 1:6.	73
Figura 5. 31: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 2 x temperatura, razão molar 1:9.	73
Figura 5. 32: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 15% de catalisador KF-Argila 2.	74
Figura 5. 33: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 25% de catalisador KF-Argila 2.	74
Figura 5. 34: Estimativa dos efeitos lineares e interações das variáveis para o catalisador KF-Argila 3.	76
Figura 5. 35: Valores previstos pelo modelo x valores observados nos experimentos para o catalisador KF-Argila 3.	77
Figura 5. 36: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 3 x razão molar, temperatura de 50 °C.	78

Figura 5. 37: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 3 x razão molar, temperatura de 80 °C.	78
Figura 5. 38: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 3 x temperatura, razão molar 1:6.	79
Figura 5. 39: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 3 x temperatura, razão molar 1:9.	79
Figura 5. 40: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 15 % de catalisador KF-Argila 3.	80
Figura 5. 41: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 25 % de catalisador KF-Argila 3.	80
Figura 5. 42: Cromatograma da amostra com maior teor de ésteres metílicos, onde os picos representam os ésteres: (a) palmitato de metila, (b) heptadecanoato de metila-padrão interno, (c) estearato de metila, (d) oleato de metila, (e) linoleato de metila e (f) linolenato de metila.	81
Figura 5. 43: Reação de formação de metóxido.	86
Figura 5. 44: Gráfico da viscosidade absoluta x conversão para o catalisador KF-Argila 1.	87
Figura 5. 45: Gráfico da viscosidade absoluta x conversão para o catalisador KF-Argila 2.	87
Figura 5. 46: Gráfico da viscosidade absoluta x conversão para o catalisador KF-Argila 3.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1: Condições utilizadas no planejamento experimental.....	39
Tabela 5. 1: Resultados de análises de FRX das argilas <i>in natura</i>	44
Tabela 5. 2: Análise de EDS dos catalisadores.....	53
Tabela 5. 3: Resultados de BET das Argilas e catalisadores.	54
Tabela 5. 4: Coloração dos Indicadores de Hammett em meio ácido ou básico.	55
Tabela 5.5: Basicidade e sítios básicos totais das amostras de argila <i>in natura</i> e dos catalisadores.	61
Tabela 5. 6: Teste de lixiviação dos catalisadores KF-Argila.	62
Tabela 5. 7: Planejamento experimental para catalisador KF-Argila 1.....	63
Tabela 5. 8: ANOVA para o catalisador KF-Argila 1.....	65
Tabela 5. 9: Planejamento experimental para catalisador KF-Argila 2.....	69
Tabela 5. 10: ANOVA para o catalisador KF-Argila 2.....	70
Tabela 5. 11: Planejamento experimental para catalisador KF-Argila 3.....	75
Tabela 5. 12: ANOVA para o catalisador KF-Argila 3.....	76
Tabela 5. 13: Resultado de conversões para os três catalisadores.	81
Tabela 5. 14: Reações de transesterificação com argila <i>in natura</i>	82
Tabela 5. 15: Resultados do teste de reuso do catalisador KF-Argila 1.....	83
Tabela 5. 16: Resultados de lixiviação em soxhlet das argilas <i>in natura</i> e dos catalisadores.	84
Tabela 5. 17: Comparação entre quantidade de potássio na amostra e quantidade de potássio lixiviado.....	84
Tabela 5. 18: Resultados de umidade por Karl Fischer.....	85
Tabela 5. 19: Viscosidade das amostras de ésteres metílicos obtidos das reações de reuso com catalisador KF-Argila 1.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS

DOU – Diário Oficial da União

ANP – Agência Nacional do Petróleo

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

NaOH – Hidróxido de sódio

KOH – Hidróxido de potássio

Na₂SO₄ – Sulfato de sódio

KF – Fluoreto de potássio

DRX – Difração de raios X

IV – Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CG – Cromatografia Gasosa

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

GPC - Cromatografia de permeação em gel

EDS- Sistema de Energia Dispersiva

ARGILAS MODIFICADAS PARA USO COMO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO: EFEITO DA
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS

Layani Crystini Antonio da Silva

Orientadores: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Prof. Dr. Helton José Alves

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, defendida em 15 de fevereiro de 2013. 120p.

RESUMO

A procura por fontes renováveis de energia que sejam ambientalmente corretas vem aumentando a cada ano, em especial para o biodiesel, um biocombustível para uso em motores a combustão interna biodegradável e não tóxico. Por sua vez, o biodiesel é produzido comercialmente pelo processo de transesterificação utilizando catalisadores homogêneos tais como NaOH ou KOH, que apesar de bons rendimentos possuem etapas de purificação do biodiesel bastante onerosas e, a matéria prima utilizada possui um alto custo. A substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos em reações de transesterificação é bastante promissora, pois este método possui algumas vantagens como fácil separação entre o biodiesel formado na reação e o catalisador e possibilidade de reuso do catalisador. Este trabalho teve como objetivo produzir biodiesel empregando argilas modificadas como catalisador heterogêneo. As argilas são matérias-primas naturais abundantes e, portanto,

possuem baixo custo, além de possibilitar manipulação de suas propriedades. Desta forma, argilas naturais foram modificadas quimicamente por tratamento com KF. Após o tratamento os catalisadores obtidos foram caracterizados estruturalmente pelas técnicas de FRX, DRX, IV, MEV e BET, depois aplicados em reações de transesterificação. Testes utilizando indicadores de Hammett foram aplicados sobre as argilas *in natura* e catalisadores, onde os resultados comprovaram um maior número de sítios básicos para os catalisadores, quando comparados com argila sem tratamento com KF. Para alcançar o objetivo de produção de biodiesel foi realizado planejamento fatorial 2^3 para três catalisadores. Assim o melhor rendimento obtido foi de 89% utilizando o catalisador KF-Argila 1, nas condições reacionais razão molar 1:9, quantidade de catalisador de 25% em relação a massa do óleo, temperatura de 80 °C e 1 hora de reação. Foi realizado teste de reuso com o catalisador KF-Argila 1 que apresentou uma gradativa perda na atividade catalítica e, testes de lixiviação comprovaram que dentre os três catalisadores utilizados no trabalho, o KF-Argila 1 apresenta maior estabilidade.

CLAYS FOR USE AS MODIFIED IN HETEROGENEOUS CATALYTIC
REACTIONS TRANSESTERIFICATION: EFFECT OF CHEMICAL
COMPOSITION OF CLAYS

Layani Crystini Antonio da Silva

Orientadores: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Prof. Dr. Helton José Alves

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brazil, presented on February 15, 2013. 120p.

ABSTRACT

The demand for renewable energy sources that are environmentally friendly is increasing every year, especially for biodiesel, a biofuel for use in internal combustion engines biodegradable and nontoxic. In turn, biodiesel is commercially produced by transesterification process using homogeneous catalysts such as NaOH or KOH, which possess good yields despite purification steps of biodiesel quite costly, and the raw material used has a high cost. The replacement of homogeneous catalysts by heterogeneous transesterification reactions is very promising because this method has some advantages such as easy separation of the biodiesel formed in the reaction and the catalyst and the possibility of reuse of the catalyst. This study aimed to produce biodiesel using modified clays as heterogeneous catalyst. Clays are abundant natural raw materials and therefore have a low cost, and enable manipulation of their

properties. Thus, natural clays have been chemically modified by treatment with KF. After treatment the catalysts were characterized structurally by the techniques of XRF, XRD, IR, SEM and BET then applied to transesterification reactions. Tests using Hammett indicators were applied on fresh catalysts and clay, where the results confirmed a greater number of basic sites for the catalysts compared to untreated clay with KF. To achieve the goal of producing biodiesel was performed 23 factorial design for three catalysts. Thus the best yield obtained was 89% using the catalyst KF-Clay 1 in molar ratio 1:9 reaction conditions, amount of catalyst of 25% over the mass of the oil temperature of 80 ° C and 1 hour of reaction. Test was conducted with catalyst reuse Clay KF-1 that showed a gradual loss of catalytic activity and leaching tests showed that among the three catalysts used at work, Clay KF-1 shows greater stability.

1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um combustível de origem fóssil não renovável, desta forma, o progressivo esgotamento desta fonte de energia é motivo de preocupação mundial. Assim, nos últimos anos cresceu o interesse em incorporar combustíveis renováveis na matriz energética, substituindo gradualmente o diesel de petróleo. O biodiesel é um combustível produzido a partir de fontes renováveis e pode ser utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão. Além desta vantagem, o biodiesel possui várias outras como ser biodegradável, reduzindo a emissão de gases de exaustão, possui alto ponto de fulgor, excelente lubricidade e miscibilidade com óleo diesel em qualquer proporção. Devido a estas vantagens o biodiesel vem sendo incluído na matriz energética brasileira como uma mistura ao diesel mineral (ENCARNAÇÃO, 2008).

A produção de biodiesel é realizada principalmente por reação de transesterificação, utilizando catalisadores homogêneos básicos. Apesar do processo proporcionar rendimentos elevados as etapas de purificação são bastante caras. Desta forma a utilização de catalisadores heterogêneos é de grande interesse na produção de biodiesel e constantes estudos são necessários para encontrar um método eficaz na fabricação desta fonte de energia.

A produção de ésteres metílicos é realizada pela reação de um triacilglicerol e um álcool na presença de um catalisador. Os alcoóis geralmente utilizados são álcool metílico ou álcool etílico. A rota metílica é mais comumente empregada nas reações de transesterificação, isso porque quando comparado com o etanol, o metanol possui um custo inferior e uma cadeia mais curta, o que confere maior polaridade, acelerando a velocidade da reação. Outro motivo para um menor rendimento em reações envolvendo etanol se deve à maior porcentagem de água presente no álcool etílico, o que favorece a formação de emulsão na mistura dos ésteres devido à saponificação do óleo e

dificuldades encontradas na separação da glicerina no meio reacional (OLIVEIRA *et al.*, 2008; ZANETTE, 2010).

Nas reações envolvendo catálise heterogênea os reagentes e o catalisador constituem fases diferentes, sendo necessário que o catalisador (geralmente um sólido) possua uma área superficial relativamente grande, de forma a favorecer a reação. Assim como catalisadores homogêneos também podem existir catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos, sendo determinado pelo caráter ácido-base dos sítios ativos presentes na superfície do material (FIGUEIREDO *et al.*, 1988).

Diversos catalisadores heterogêneos são utilizados em reações de transesterificação, dentre eles, as argilas são promissoras, uma vez que possuem estrutura mesoporosa e área superficial relativamente grande, possibilitando que os reagentes tenham acesso aos sítios ativos do catalisador, acelerando as reações (GOMES, 1986). Por se tratar de um material encontrado na natureza em quantidade abundante, as argilas possuem um custo reduzido, o que torna interessante sua aplicação como catalisador ou como suporte de catalisadores em diversas reações.

Considerando a necessidade de otimização dos processos catalíticos bem como a substituição de técnicas com dispendiosos métodos de purificação do biodiesel formado, como ocorre na catálise homogênea, ou ainda reduzir as condições severas necessárias na produção de biodiesel via catálise heterogênea, é de grande importância o estudo de materiais que possam ser utilizados como catalisadores nas reações de transesterificação. Neste sentido, o foco deste trabalho foi avaliar a aplicação de argilas quimicamente modificadas como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel metílico, verificando o efeito que a composição química de algumas argilas, bem como as variáveis reacionais possuem sobre o rendimento de reações de transesterificação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal do trabalho é produzir ésteres metílicos empregando argilas modificadas como catalisadores heterogêneos.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir catalisadores à base de argila com potencial para aplicação em reações de transesterificação;
- Caracterizar estruturalmente os catalisadores;
- Avaliar o efeito do tratamento químico da argila com fluoreto de potássio nas reações de transesterificação com óleo de soja e metanol;
- Investigar a influência que a concentração de elementos químicos presentes na argila têm sobre a atividade catalítica em reações de transesterificação;
- Investigar as condições de reação para obtenção dos melhores rendimentos considerando as variáveis reacionais: teor de catalisador, razão molar metanol:óleo e temperatura de reação;
- Avaliar a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador na produção de ésteres metílicos;
- Realizar testes de lixiviação no catalisador.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Contexto histórico

O motor diesel foi inventado por Rudolf Diesel e foi apresentado em 1900 utilizando óleo de amendoim como combustível. Os primeiros motores possuíam injeção indireta e eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e óleos de peixe, devido à alta viscosidade destes óleos ocorria uma má atomização do combustível e conseqüentemente problemas operacionais como depósitos no motor (KNOTHE *et al.*, 2006; HUANG *et al.*, 2012). Além destes inconvenientes, junto com alguns fatores econômicos e técnicos o uso destes combustíveis foi substituído pelo uso de óleo diesel, sendo que os motores tiveram que passar por algumas adaptações, dentre elas o uso da injeção direta que tem como vantagem o baixo consumo de combustível. Devido ao custo inferior do óleo diesel foi abandonada a ideia da utilização de óleos vegetais como combustível (GAZZONI, 2012).

O uso de motores a diesel aumentou significativamente e o petróleo foi adquirindo grande importância no mercado mundial e, com a descoberta de que se trata de uma fonte de energia não renovável o preço começou a crescer. Atualmente, problemas ambientais causados por emissão de gases provenientes do óleo diesel, o aumento no consumo e possível escassez do petróleo trouxeram novamente o interesse pela utilização de óleos vegetais como combustível (GAZZONI, 2012). Devido aos problemas causados nos motores a diesel pela utilização de óleo *in natura* como combustível, foi desenvolvido um tipo de combustível onde em sua produção ocorre a remoção da glicerina. Desta forma, é produzido um material com melhor adaptabilidade aos motores diesel e este ainda pode ser misturado ao diesel mineral em diferentes proporções, o biodiesel, como é chamado este combustível, vem conquistando grande interesse da comunidade científica, por se tratar de um

combustível renovável e que apresenta menor potencial poluidor que o diesel convencional.

Pesquisas mostram que, aparentemente, o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes matérias primas, dentre elas óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em fritura e matérias graxas de elevada acidez. Portanto, a escolha da matéria prima depende muito de fatores geográficos, na qual a qualidade da matéria prima determina mudanças necessárias no processo de produção (KNOTHE *et al.*, 2006). Assim, o biodiesel pode ser considerado um combustível de grande interesse econômico.

3.2. Biodiesel

De acordo com a lei 11.097/2005 de 13.1.2005 – DOU 14.1.2005 que regulamenta a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, este se caracteriza como um “biocombustível¹ derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Quimicamente pode-se definir o biodiesel como um derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, sendo produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal. Sua utilização está associada à substituição de combustíveis de origem fóssil como o óleo diesel. (COSTA NETO *et al.*, 2000).

¹ Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. DOU 14.1.2005

A lei nº 9.478 de 6 de agosto de 1997 regulamenta no Brasil o aproveitamento racional das fontes de energia, bem como as atividades econômicas da indústria de biocombustíveis com o uso do biodiesel parcial ou totalmente aos combustíveis de origem fóssil em motores diesel. Esta lei também instituiu e regulamenta as atribuições da Agência Nacional do Petróleo (ANP), órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia.

O que permite a utilização do biodiesel em motores diesel como substituto ao diesel mineral é a similaridade entre os compostos. Algumas propriedades tais como número de cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade, lubrificidade estão relacionadas com a estrutura química dos componentes. Algumas similaridades e diferenças entre o diesel, biodiesel e a matéria prima para produção de biodiesel, o óleo vegetal podem ser observadas na Figura 3.1. O diesel é composto principalmente de hidrocarbonetos, o biodiesel pode ser representado por um éster metílico ou etílico e a matéria prima (óleo de soja) é um triacilglicerol (SANTOS, 2010).

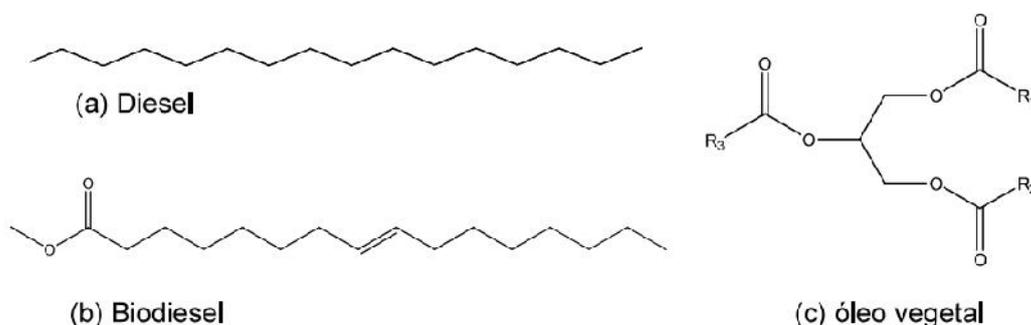


Figura 3. 1: Estruturas representativas (a) diesel (hexadecano), (b) biodiesel (oleato de metila) e (c) óleo vegetal (triacilglicerol, onde R1, R2 e R3 representam cadeias carbônicas dos ácidos graxos correspondentes) (SANTOS, 2010).

A utilização do biodiesel como uma fonte energética substituinte do óleo diesel apresenta vantagens e desvantagens, sendo que as vantagens se sobressaem. Como vantagens tem-se o biodiesel como um combustível com baixa toxicidade, elevado ponto de fulgor, reduzida emissão de gases, dentre os

quais pode-se citar monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e dióxido de enxofre (RASHID *et al.*, 2008). O biodiesel pode ser biodegradável até quatro vezes mais rápido que o diesel de petróleo (TARIQ *et al.*, 2012). As principais desvantagens referentes ao biodiesel e suas misturas são o congelamento quando submetidos a temperaturas inferiores a 10°C e problema de degradação, quando armazenado por longos períodos (BALAT *et al.*, 2008).

A partir da lei nº 11.097/2005 o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2005 as refinarias e distribuidoras foram autorizadas a adicionar 2% de biodiesel ao diesel (B2). Em 2008 o percentual de 2% se tornou obrigatório e, devido a oferta do produto, em 2010 a adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel (B5) se tornou obrigatória. Segundo o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), além do diesel comercializado possuir adição de 5% de biodiesel, pretende-se ainda alcançar 20 % da mistura nos próximos anos.

A lei 11.116 dispõe sobre as atividades de importação ou produção de biodiesel que deverão ser autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), regula a contribuição para o PIS/Pasep e a Contribuição Social para o Financiamento da Seguridade Social – Cofins.

3.3. Biodiesel no Brasil

O Brasil possui a posição de maior consumidor de biodiesel do mundo e segundo maior produtor mundial, com previsão feita pelo presidente da Petrobras Biocombustível, Miguel Rossetto de tornar-se o maior produtor em 2012. Devido ao clima tropical e diversidade de solo, é possível o cultivo de uma grande variedade de matérias primas para produção de biodiesel e, dessa forma, diretrizes contidas na PNPB estabelecem a criação de incentivos fiscais que têm como objetivo favorecer a inclusão da agricultura familiar e, o

desenvolvimento de regiões mais pobres (PADULA *et al.*, 2012). Segundo o Ministério do Desenvolvimento Agrário, em 2010 um número de 100 mil famílias de agricultores já eram beneficiadas (TAGUCHI, 2012). O incentivo aos agricultores familiares tem sucesso devido à forma de comercialização do biodiesel: as usinas que compram matéria prima destes agricultores recebem o Selo Combustível Social, tendo privilégios no momento de venda. A comercialização de biodiesel no Brasil ocorre somente através de leilões promovidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) (TAGUCHI, 2012). Devido os crescentes incentivos para produção de biodiesel e, sendo o Brasil o maior consumidor do mundo, é possível observar na Figura 3.2. como foi grande o crescimento na produção de biodiesel nos últimos anos.

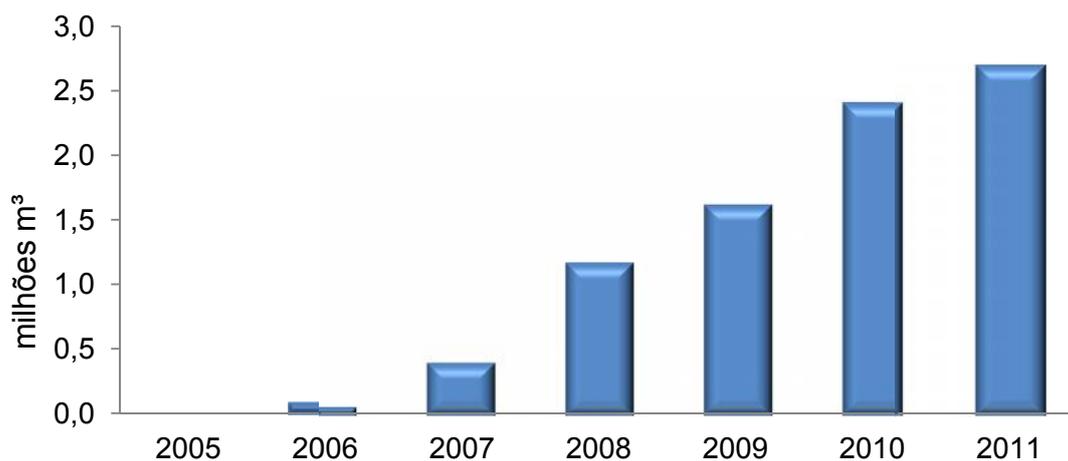


Figura 3. 2: Produção de biodiesel nos últimos anos (ANP, 2013).

No país existem 65 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação, o que corresponde a uma capacidade total de 20.068,76 m³/dia. Além das 65 plantas já existentes há ainda, 10 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 10 plantas autorizadas para ampliação de capacidade. Assim, a capacidade de produção será aumentada para 24.930,76 m³/dia (ANP, 2013).

3.4. Matérias primas

As substâncias que contêm triacilglicerol em sua composição são as principais matérias primas utilizadas na produção de biodiesel. Os triacilgliceróis podem ser encontrados em óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais. A Figura 3.3 mostra as principais matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil nos últimos anos e, o crescimento da utilização de algumas matérias primas que possuem grande potencial na conversão em ésteres metílicos e etílicos.

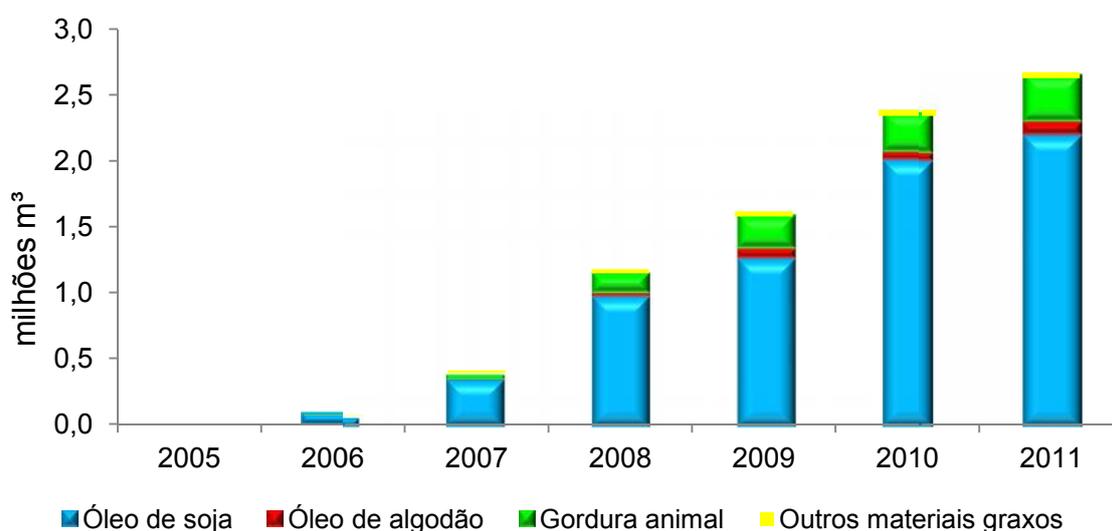


Figura 3. 3: Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2013).

A utilização de óleos vegetais como matéria prima para produção de biodiesel é favorecida no Brasil, que apresenta um clima tropical e, desta forma, possui uma grande variedade de matérias primas para extração de óleos vegetais. Dentre as oleaginosas de maior potencial de produção de biodiesel no país tem-se a soja, que apresenta os melhores rendimentos na conversão em biodiesel, e o dendê, que possui um rendimento de extração de

óleo 7 vezes maior que o da soja, porém, é cultivado em escala menor e ainda não é amplamente utilizado como matéria-prima (ENCARNAÇÃO, 2008).

Além destas oleaginosas, no Brasil também há o cultivo de algodão, amendoim, girassol, mamona e pinhão manso. O cultivo de mamona e pinhão manso possuem grande interesse devido a adaptabilidade em regiões que possuem um solo pouco favorecido, possibilitando o desenvolvimento e oferecendo emprego em regiões mais pobres do país.

Devido ao tamanho do rebanho brasileiro, tem-se o sebo bovino como a segunda matéria prima mais utilizada na produção de biodiesel. Além do sebo bovino é possível produzir biodiesel utilizando outras gorduras animais como matéria prima, como as gorduras de frango e de suínos. Desta forma, o Brasil é capaz de atender à demanda de biodiesel do país com os diferentes tipos de sementes oleaginosas e gordura animal (PADULA *et al.*, 2012).

Segundo dados do boletim mensal de biodiesel da ANP, publicado no mês de novembro de 2012, o óleo de soja continua sendo a principal matéria prima utilizada para produção de biodiesel. Na Figura 3.4 é possível observar uma comparação entre as principais matérias primas utilizadas para produção de biodiesel, no período de janeiro de 2011 até o fim de setembro de 2012.

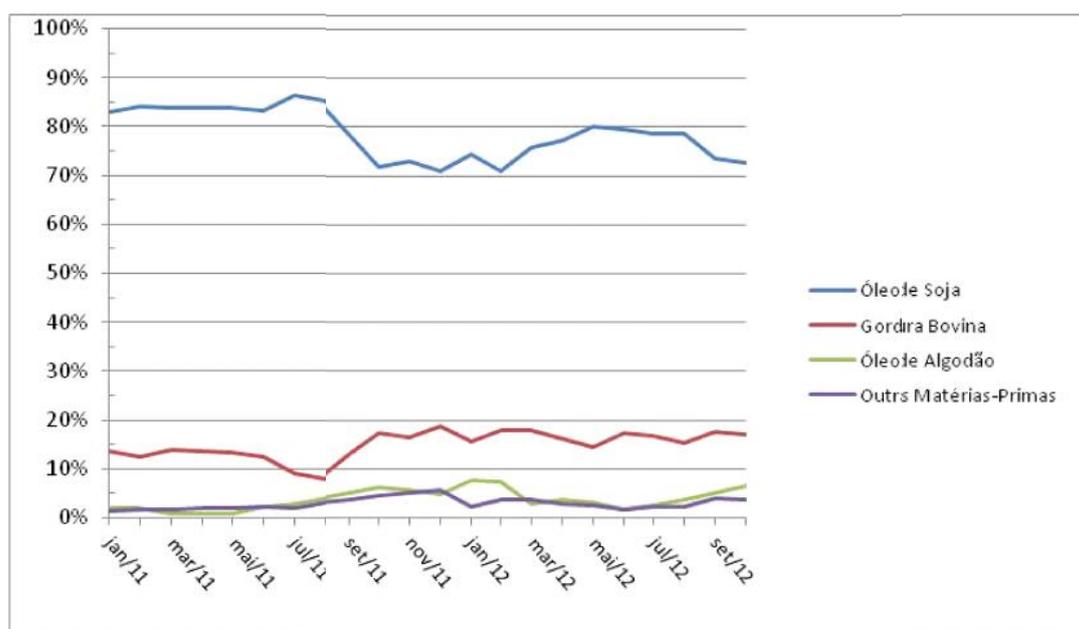


Figura 3. 4: Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel de janeiro/2011 a setembro/2012 (ANP, 2013).

Na Figura 3.5 é possível observar as principais matérias primas utilizadas no país para produção de biodiesel, e as regiões que estão distribuídas.

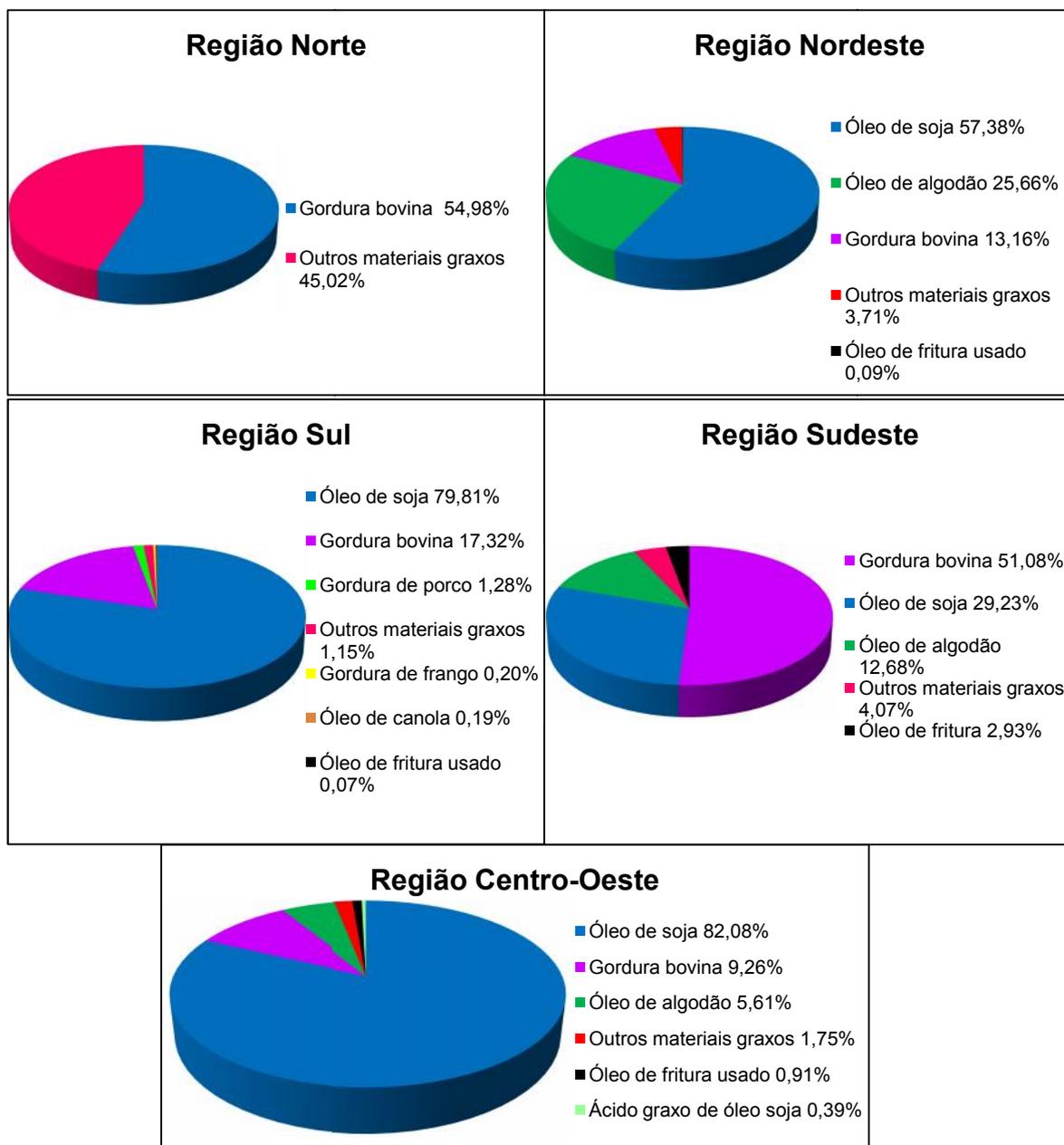


Figura 3. 5: Perfil regional de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (ANP, 2013).

Fatores importantes na escolha de matérias primas para produção de biodiesel são: composição química do óleo que será extraído, elevado

rendimento energético por unidade de área e abundante produção de óleo com baixos custos (DABDOUB *et al.*, 2009). A importância do conhecimento sobre a composição química do óleo utilizado para produção de biodiesel se deve à qualidade do biodiesel, que depende diretamente do óleo ou gordura utilizado como matéria prima (DABDOUB *et al.*, 2009).

3.5. Métodos de produção de biodiesel

A utilização de triacilglicerol em reações para produção de biodiesel pode ser realizada por diferentes processos e os principais são os seguintes: craqueamento térmico, hidroesterificação, esterificação de ácidos graxos e transesterificação. O processo de transesterificação é amplamente o mais utilizado pelas indústrias, por isso foi utilizado no desenvolvimento do trabalho.

3.5.1. Reação de transesterificação

A produção de biodiesel é realizada principalmente através de reações de transesterificação de óleos e gorduras, na qual um triacilglicerol reage com um álcool, na presença de um catalisador, formando ésteres (metílicos ou etílicos), que constituem o biodiesel, e glicerol.

Na reação são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerol, geralmente utiliza-se álcool em excesso de forma a deslocar o equilíbrio e conseguir um máximo rendimento na produção de biodiesel, além de permitir a formação de uma fase separada de glicerol (ENCARNAÇÃO, 2008). A conversão do triacilglicerol em ésteres metílicos pela reação de transesterificação reduz o peso molecular para um terço, reduz a viscosidade,

o ponto de fluidez, reduz levemente o ponto de inflamação e aumenta a volatilidade (DEMIRBAS, 2009; HUANG *et al.*, 2012).

Um esquema de reação de transesterificação pode ser observado na Figura 3.6.

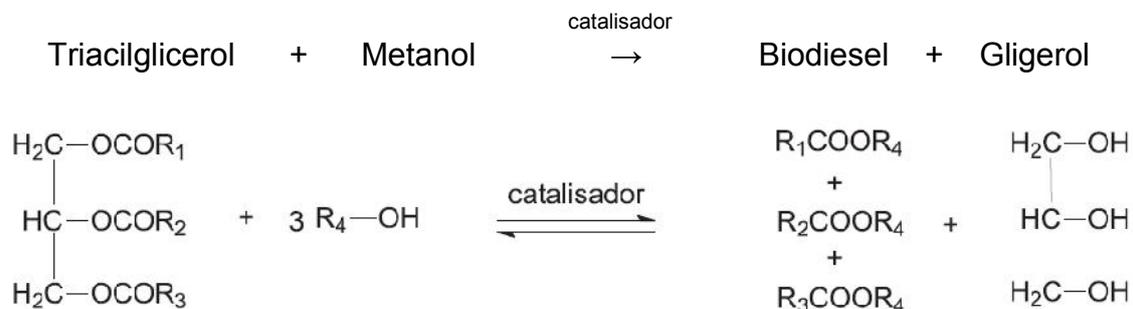
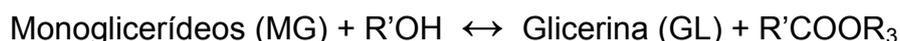
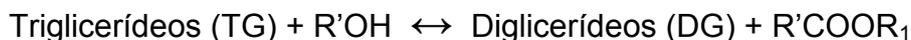


Figura 3. 6: Reação de transesterificação (ENCARNAÇÃO, 2008).

A reação de transesterificação pode ser realizada com ou sem catalisadores, utilizando alcoóis primários ou secundários. Dentre estes, destacam-se: metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, porém metanol e etanol são utilizados com maior frequência devido ao menor tamanho da cadeia e maior polaridade, o que acelera a velocidade das reações (BERNARDO, 2010; DEMIRBAS, 2009). O etanol possui um interesse ambiental, pois é derivado de produtos agrícolas, renovável e possui baixa toxicidade, entretanto, é necessário que este reagente esteja livre de água nas reações de transesterificação, caso contrário torna-se difícil a separação entre a glicerina e o biodiesel. O metanol é então preferível, pois além do baixo custo possui uma cadeia curta, polar e o reagente possui menor teor de água quando comparado ao etanol.

A reação de transesterificação possui três etapas consecutivas de reações reversíveis: na primeira etapa o triacilglicerol se transforma em diglicerídeo e, a partir do diglicerídeo obtido produz-se monoglicerídeo e na última etapa obtém-se glicerina. A relação estequiométrica da reação é de 3:1 entre álcool e óleo, porém a utilização de excesso de álcool ajuda o

deslocamento da reação no sentido de formação do produto, Em todas as etapas da reação ocorre a produção de ésteres (MARCHETTI *et al.*, 2007).



Algumas variáveis podem influenciar no processo de produção de biodiesel por transesterificação e, conseqüentemente, no rendimento final da produção de biodiesel (MEHER *et al.*, 2006). Na Figura 3.7 é possível observar, de forma simplificada, o processo de produção de biodiesel por transesterificação e suas etapas com diversas variáveis.

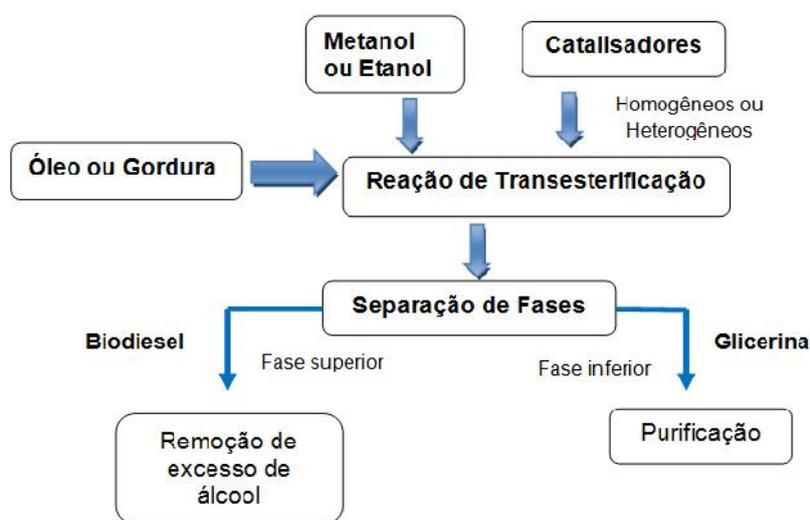


Figura 3. 7: Obtenção de biodiesel por meio do processo de transesterificação.

Dentre as principais variáveis que podem influenciar na reação de transesterificação, citadas por MEHER *et al.* (2006), tem-se:

- Efeito dos ácidos graxos livres e umidade: quanto maior a acidez e umidade do óleo utilizado na reação de transesterificação menor é a eficiência de conversão. Um pequeno percentual de umidade pode iniciar reações de hidrólise do óleo causando formação de sabão como produto secundário e

redução da atividade catalítica (ISLAM *et al.*, 2012). Este efeito é mais pronunciado quando se utiliza catalisador básico homogêneo, no entanto, as reações catalisadas por catalisadores heterogêneos tornam-se mais lentas quando a matéria prima possui um maior teor de umidade (ATADASHI *et al.*, 2012). Alguns estudos mostram a utilização de uma etapa de esterificação antecedendo a transesterificação em óleos com alto índice de acidez. Neste processo, um catalisador ácido é usado na esterificação e os ácidos graxos podem ser convertidos em ésteres metílicos e, em seguida, completa-se a conversão com a reação de transesterificação catalisada por uma base, que proporciona maior velocidade de reação. Este método também pode ser realizado aplicando-se catalisadores bifuncionais sólidos, que atuam como um ácido e uma base simultaneamente (BORGES *et al.*, 2012).

- Concentração e tipo de catalisador: catalisadores homogêneos alcalinos resultam em níveis de conversão elevados, mas o biodiesel produzido necessita de tratamento para remoção do catalisador. A utilização de catalisadores homogêneos ácidos resulta em reações de transesterificação mais lentas. Os catalisadores enzimáticos apresentam bons rendimentos e são removidos facilmente, porém apresentam custos elevados e requerem um elevado tempo reacional. Assim uma alternativa é a catálise heterogênea que possui grande interesse, pois o catalisador é facilmente removido ao término da reação e pode ser utilizado em sucessivas reações. A quantidade de catalisador usada em uma reação pode influenciar no rendimento. Diversos estudos vêm sendo realizados na procura de novos catalisadores, ou melhores condições de reações, de forma a otimizar os processos de produção de biodiesel.

- Tipo de álcool e razão molar: a utilização de álcool metílico é mais favorável em relação ao álcool etílico, pois este pode levar a formação de uma emulsão estável durante a etanolise. A quantidade de álcool utilizada na reação afeta o rendimento e a razão estequiométrica é de três mols de álcool e um mol de triacilglicerol, mas um excesso de álcool é necessário para favorecer a conversão de produtos.

- Efeito do tempo e temperatura de reação: o aumento do tempo de reação pode resultar em uma maior taxa de conversão. O mesmo pode ocorrer com a temperatura da reação, sendo necessário respeitar a temperatura de degradação do biodiesel e do catalisador utilizado. Existe um ponto ideal que deve ser estudado antes de uma produção em escala industrial, pois um tempo muito grande e uma alta temperatura podem levar a processos inviáveis de serem aplicados industrialmente ou até mesmo que não possuam o melhor rendimento possível.

- Agitação: a importância da agitação na reação de transesterificação se deve ao fato de óleos e gorduras não serem miscíveis em metanol, assim a agitação garante o contato entre as moléculas dos reagentes durante o processo para possibilitar a reação.

As reações de transesterificação podem ocorrer por catálise ácida ou básica, sendo mais comumente utilizado catalisador básico homogêneo.

3.6. Catalisadores

Os catalisadores são substâncias utilizadas em diversas reações a fim de aumentar sua velocidade e a essência da utilização de um catalisador se deve ao fato deste não ser consumido na reação (SHRIVER *et al.*, 2003). Assim, vários estudos sobre a utilização de catalisadores nas reações de produção de biodiesel vêm sendo realizados. A produção de biodiesel em escala industrial geralmente é realizada utilizando catálise homogênea alcalina. Este processo proporciona rendimentos bastante altos, porém, as etapas de purificação são dispendiosas, devido aos monoésteres e glicerina obtidos como coproduto no processo. Devido à estes fatores, estudos com catálise heterogênea para produção de biodiesel estão em crescente desenvolvimento, pois além de facilitar a purificação dos monoésteres alquílicos, possibilita a

No mecanismo de uma reação de transesterificação com catálise básica homogênea, o processo inicia-se com a reação do álcool com o catalisador, que é uma base, formando um alcóxido e deixando o catalisador em sua forma protonada (Figura 3.8 etapa 1). Ocorre então um ataque nucleofílico do alcóxido no grupo acila do triacilglicerol, gerando um intermediário tetraédrico (etapa 2 da Figura 3.8), a partir do qual o éster e o alcóxido correspondente do diglicerídeo são formados (Figura 3.8 etapa 3). Este desprotona o catalisador e regenera as espécies ativas (Figura 3.8 etapa 4) o qual fica apto para reagir com a segunda molécula do álcool, iniciando outro ciclo catalítico. O mesmo mecanismo ocorre na conversão dos diglicerídeos e monoglicerídeos para produzir a mistura de ésteres e glicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Para garantir bons rendimentos no processo é necessário que o óleo utilizado possua baixo teor de umidade, pois a água favorece a hidrólise dos monoésteres produzidos. Neste caso, torna-se maior a possibilidade de formação de emulsões, causando uma redução no rendimento da reação. O óleo utilizado também deve ter um baixo teor de ácidos graxos para evitar o consumo do catalisador que teria como consequência redução de conversão (CORDEIRO *et al.*, 2011). Uma alternativa para produção de biodiesel com óleos que possuem alto índice de acidez é a utilização de catalisadores ácidos. Os mais utilizados são ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico, porém reações de transesterificação com catálise ácida são mais lentas, portanto demandam de maiores temperaturas e tempo de reação mais prolongados (BERNARDO, 2010).

3.6.2. Catálise heterogênea

Na catálise heterogênea o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes, sendo em geral um sólido, enquanto os reagentes e produtos se distribuem em uma ou mais fases fluidas (FIGUEIREDO *et al.*, 1988). A

utilização de catalisadores heterogêneos reduz alguns problemas encontrados no processo homogêneo de produção de biodiesel. Estes catalisadores suportam temperaturas elevadas com diversas condições de operação, além de facilitar as etapas de separação do produto da reação, estes podem ser facilmente separados por simples filtração (SHRIVER *et al.*, 2003; ZANETTE, 2010).

Dentre as principais vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos tem-se: uma fácil reutilização para catalisador sólido; não há formação de emulsões de glicerina na fase orgânica; facilita a separação da glicerina e do catalisador não havendo necessidade de lavagem do biodiesel, em alguns casos possibilita a utilização de matérias primas de menor qualidade e menor custo (ZANETTE, 2010). Uma desvantagem da catálise heterogênea é o maior custo dos catalisadores em comparação com os catalisadores homogêneos.

A atividade catalítica presente nos materiais está relacionada com a estrutura da superfície dos sólidos, mais precisamente em locais específicos denominados centros ou sítios ativos. A ação catalítica é possível devido a adsorção temporária de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos (FIGUEIREDO *et al.*, 1988; SCHMAL, 2011).

Os catalisadores heterogêneos podem ser ácidos ou básicos e esta característica é determinada pelo caráter ácido-base (Brønsted e/ou Lewis) dos sítios ativos presentes na superfície do material (SILVA *et al.*, 2012). A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos possibilita a aplicação de matérias primas com índice de acidez mais elevados, expandindo as possibilidades de aplicações de óleos e gorduras no processo de transesterificação, reduzindo os custos de produção provenientes da matéria prima, evitando a corrosão e problemas ambientais, pois o catalisador pode ser recuperado (BERNARDO, 2010).

Na literatura são citados diversos catalisadores heterogêneos ácidos. Alguns exemplos são óxidos de metais de transição tais como óxido de zircônio, óxido de titânio e óxido de zinco, devido sua forte acidez na superfície. Outros exemplos são resinas de troca iônica, zeólitas com diferentes razões Si/Al, o que permite ajustar sua força ácida (CHOUHAN *et al.*, 2011; BERNARDO, 2010).

Diversos estudos têm sido realizados sobre os catalisadores heterogêneos básicos em reações de transesterificação. Alguns exemplos são zeólitas, cujos sítios básicos podem estar relacionados com a ponte Si(OH)Al e a permuta de hidrogênios por metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos; óxidos simples como óxido de cálcio (CaO), ou mistos (obtido pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse), sendo comum o uso de óxidos como Al₂O₃ ou SiO₂ como suportes. Alguns exemplos de óxidos mistos são alumina impregnada com KNO₃, CaTiO₃, CaMnO₃, Ca₂Fe₂O₅, CaZrO₃ e CaO-CeO₂ (CORDEIRO *et al.*, 2011). Uma proposta de mecanismo envolvido na catálise básica heterogênea pode ser observada na Figura 3.9.

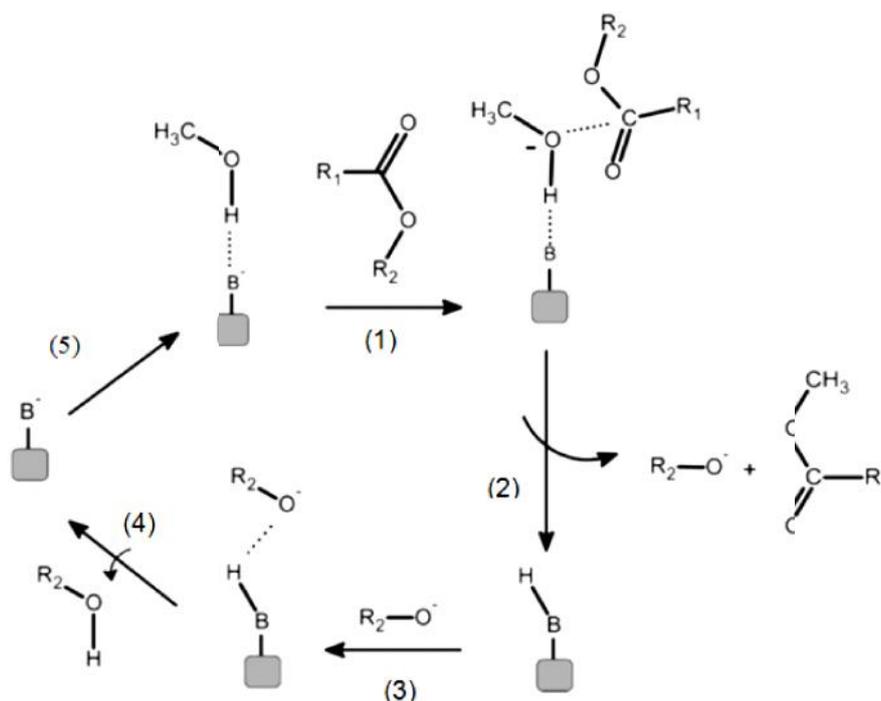


Figura 3. 9: Mecanismo de transesterificação via catálise básica heterogênea (CORDEIRO, 2011).

Inicialmente ocorre o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila presente na molécula do álcool ao carbono da carbonila do éster reagente, resultando na formação de um intermediário tetraédrico (etapa 1 da Figura 3.9). Este irá dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido (Figura 3.9 etapa 2). O íon alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, formando uma molécula de álcool e regenerando o sítio básico do catalisador sólido e assim um novo ciclo de catálise pode ser recomeçado (Figura 3.9 etapas 3, 4 e 5).

Compostos lamelares, compostos de coordenação, argilominerais *in natura* ou ativados térmica ou quimicamente também vêm sendo testados como possíveis catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, sendo os ácidos e bases de Lewis mais amplamente investigadas, pois não lixiviam com facilidade como os ácidos e bases de Brönsted-Lowry. Assim, podem ser reciclados com maior eficiência (SILVA *et al.*, 2012).

A utilização de argilas modificadas como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação é de grande interesse para o trabalho, portanto, o assunto será descrito mais detalhado nos próximos tópicos.

3.7. Argilas como catalisadores heterogêneos

Argilas podem ser consideradas promissoras matérias primas para aplicação na catálise heterogênea, devido a sua versatilidade e baixo custo. Argilas são materiais naturais resultantes da mistura de diversos minerais, dentre os quais os argilominerais, que possuem partículas com diâmetro esférico equivalente inferior a 2 μm . Composto as argilas estão presentes minerais argilosos que podem ocorrer puros ou misturados em diversas proporções com outros minerais não argilosos, matéria orgânica e outras impurezas. Os principais minerais não argilosos que podem estar misturados são: quartzo, feldspato, mica, calcita, hematita (GOMES, 1986).

Grande parte dos argilominerais possui estrutura lamelar ou em camadas, conhecidos como filossilicatos, sendo divididos em famílias de camadas 1:1, que representa o empilhamento de uma folha tetraédrica contendo silício e uma octaédrica de alumínio, famílias de camadas 2:1, com o empilhamento de duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas (GOMES, 1986). As camadas tetraédricas são tetraedros compostos por SiO_2 que têm a capacidade de polimerizar pelo compartilhamento de 3 oxigênios. A camada octaédrica é formada pelos cátions Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , onde outros cátions como Li^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} podem ocupar o lugar (VIOTTI, 2006). A ligação entre as camadas é possível devido forças de van der Waals existentes (GOMES, 1986).

Os argilominerais de estrutura lamelar são divididos em grupos tais como grupo da vermiculita, da caulinita, das micas hidratadas, das cloritas, grupo da esmectita dentre outros (GOMES, 1986). O grupo das esmectitas, mais precisamente o subgrupo da montmorilonita, ou bentonita como é conhecida comercialmente, foi o tipo de argila utilizada neste trabalho.

3.7.1. Bentonitas

As bentonitas são argilominerais do grupo das esmectitas que possuem estrutura lamelar e, apesar de possuírem como composição química teórica a expressão $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, os minerais reais diferem desta composição. Isso ocorre devido as substituições isomórficas que podem ocorrer tanto nas folhas tetraédricas, com substituição do Si^{4+} por Al^{3+} , como ocorre nas folhas octaédricas, na substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Li^{1+} . Assim a fórmula cristaloquímica é a seguinte $(\text{E}^{x+y}, \text{E}^{2+x+y/2}) [(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{2-y}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})]$ $[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde E^+ pode ser Na^+ ou K^+ (raramente) e E^{2+} corresponde a Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Quando ocorrem substituições isomórficas como do Si^{4+} por Al^{3+} ou Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Li^{1+} , há formação de um potencial

negativo na superfície da argila, resultado da deficiência de carga. Este potencial negativo é compensado pela adsorção de cátions sobre a superfície e, a quantidade total de cátions que a argila é capaz de adsorver denomina-se capacidade de troca iônica (LUCKHAM *et al.*, 1999). É possível observar esquematicamente o modelo estrutural da bentonita na Figura 3.10.

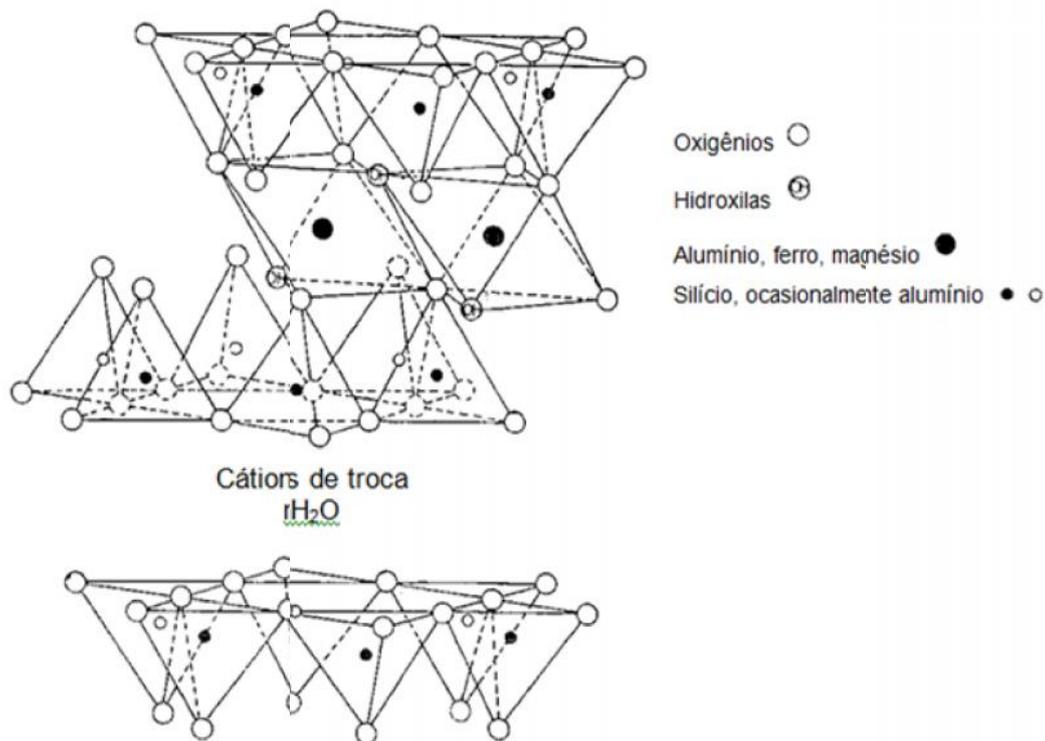


Figura 3. 10: Modelo estrutural da bentonita (Gomes, 1986).

As bentonitas podem ser encontradas na forma sódica e cálcica devido aos cátions de compensação sobre a superfície da argila. A presença destes cátions pode causar um aumento da distância interlamelar devido a hidratação dos cátions de compensação. Cátions polivalentes como o Ca^{2+} , normalmente, causam expansão interlamelar de aproximadamente 10Å, pois o efeito repulsivo de hidratação de íons é compensado pela energia de interação. No entanto, cátions monovalentes como Na^+ , têm maior facilidade de hidratação, pois devido a menor energia de interação, as lamelas apresentam-se mais afastadas, facilitando a penetração de maior quantidade de água. Assim, devido a penetração de moléculas de água, o espaço entre as camadas pode

aumentar até 30-40 Å ou até várias centenas. Este processo é chamado de inchamento osmótico (LUCKHAM *et al.*, 1999).

No mundo há reservas de bentonita abundantes, com reservas lavráveis nacionais de 31.388×10^3 t e uma produção nacional distribuída pelos estados da Paraíba (88,5%), São Paulo (7,3%), Bahia(3,9%) e Paraná (0,2%) (MME, 2012). Nos últimos anos a produção de bentonita bruta aumentou sensivelmente, sendo empregada na extração de petróleo/gás, construção civil, cosméticos, graxas e lubrificantes, fertilizantes, dentre outras.

3.7.2. Catalisadores preparados a partir de argilas

Algumas propriedades das argilas como a capacidade de troca iônica e aumento do espaçamento interlamelar podem influenciar nas características físico-químicas. Devido à grande área superficial das argilas, característica importante nos catalisadores heterogêneos, e à sua abundância na natureza, as argilas vêm sendo exploradas para aplicação como catalisadores em diversas reações (REZENDE, 2006). Alguns tratamentos realizados em argilas podem alterar sua estrutura cristalina de forma a melhorar seu desempenho como catalisador. Os processos mais utilizados para esta finalidade são: processos de intercalação e pilarização, tratamentos com ácidos minerais e impregnação com sais inorgânicos (REZENDE, 2006). Estes processos encontram-se resumidos a seguir:

No processo de intercalação as argilas formam uma nova classe de materiais com distribuição homogênea de poros e aumento do espaçamento basal (12 Å para 18 a 30 Å) pela intercalação de complexos inorgânicos que proporcionam estabilidade térmica, impedindo colapso da estrutura por aumento de temperatura e também proporciona um aumento da atividade catalítica, adsorção e conversão de moléculas de tamanhos variados. As esmectitas vêm sendo empregadas no estudo de intercalação de argilas.

O processo de pilarização consiste na intercalação e aumento do espaçamento interlaminar com posterior calcinação. As espécies intercalantes são transformadas em óxidos e ocorre uma pequena redução do espaço. Desta forma, os materiais obtêm uma porosidade permanente. Na Figura 3.11 é possível observar um esquema do processo de intercalação e pilarização de argilas.

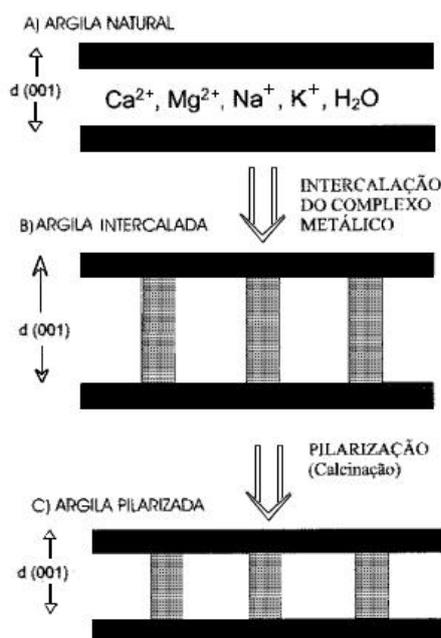


Figura 3. 11: Processo de intercalação e pilarização de argilas (LEITE, 2000).

Os tratamentos com ácidos minerais modificam características texturais dos argilominerais aumentando a área específica devido a desorganização, eliminação de impurezas e criação de mesoporos, além de substituir cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos por cátions H_3O^+ .

As argilas e argilas modificadas são utilizadas em uma grande variedade de reações orgânicas tais como adição, a síntese de adição de Michael, a adição de carbeno e de inserção, de hidrogenação, alilação, alquilação, acilação, as reações pericíclicas, reações de condensação, a formação de aldol, as reações de diazotização, reações de esterificação, reações de ciclização, oxidação de álcoois, epoxidação de desidrogenação, e vários outros (NAGENDRAPPA, 2011).

3.7.2.1. Potencial das argilas na produção de biodiesel

As argilas podem ser utilizadas em tratamentos posteriores a produção de biodiesel, principalmente na etapa de purificação e/ou clarificação do biodiesel. O biodiesel possui diversas impurezas procedentes da matéria prima ou ainda da glicerina formada, do catalisador e álcool utilizados no processo de transesterificação. Estes fatores podem alterar propriedades do biodiesel e inutilizar sua aplicação em motores. Desta forma, as argilas são uma alternativa para otimizar os processos de purificação, proporcionando um método mais rápido, sem a geração de resíduos e remoção de umidade, como é realizado na purificação com água (PAULA, 2011).

Poucos trabalhos abordam o uso de argila como catalisador em reações de transesterificação. Rezende estudou a aplicação de argilas brasileiras como catalisador na produção de biodiesel, comparando os rendimentos obtidos quando usada bentonita *in natura* e bentonita tratada com KF, tendo um aumento de 1,9% para 97,6% de conversão. Os rendimentos maiores para bentonita tratada sugerem um ataque dos íons fluoreto aos íons silício na estrutura da argila, formando ligações Si-F e KOH durante o preparo do catalisador. As condições utilizadas foram razão molar óleo de soja/metanol 1:9, 100 °C, 4 horas de reação e 40% de catalisador bentonita tratada com KF. Foram realizados testes da aplicação do fluoreto de potássio sobre a reação de transesterificação resultando em conversões de 15,8%. Este resultado demonstra que a atividade catalítica não é ação do fluoreto de potássio isolado, reforçando a ideia de formação de KOH (REZENDE, 2006). O trabalho desenvolvido pelo autor teve como foco principal analisar um tipo de argila tratada com diferentes tipos de sais, porém foi citado somente o KF que é de interesse para o presente trabalho.

Um estudo sobre a aplicação de bentonita impregnada com KOH foi realizado obtendo-se conversões de $90,70 \pm 2,47\%$ com tempo de reação de 3h, 3% de catalisador, razão molar óleo de palma/metanol 1:6 e temperatura de 60 °C (SOETAREDJO *et al.*, 2011).

Bentonita modificada com 3,3-(butano-1,6-diilo)-bis-(6-sulfo-1-(4-sulfobenzil)-1H-benzimidazolia) hidrogenossulfato foi aplicada como catalisador em reações de esterificação de ácidos graxos com metanol. Após o tempo de reação de 6 h foi obtido uma conversão de 92%, utilizando uma temperatura de reação de 70 °C, razão molar 1:2 e 10% catalisador (GHIACIA *et al.*, 2011).

A bentonita é constituída por minerais argilosos onde podem estar presentes diversos cátions tais como Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , K^+ em diversas proporções, onde os principais constituintes SiO_2 e Al_2O_3 podem ter uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variável entre 2 e 9. Esta relação pode influenciar na presença de sítios básicos, pois os tetraedros formados por alumínio, que é trivalente, induzem cargas negativas na estrutura, as quais são neutralizadas por cátions de compensação ou ainda por prótons resultando em acidez de Brönsted (GOMES, 1986; MARTINS *et al.*, 2006).

Quando os átomos de alumínio com coordenação octaédrica se encontram fora da rede ocorre a formação de sítios ácidos de Lewis. A força destes sítios depende, entre outros fatores, da acidez do cátion de compensação que neutraliza a carga do oxigênio, pois quanto menor a acidez do cátion maior a basicidade do ânion oxigênio. A acidez do cátion diminui conforme o raio é aumentado, pois sua carga positiva é distribuída em um volume maior (MARTINS *et al.*, 2006). Portanto, a basicidade de uma argila depende da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que compõe a argila, onde um aumento de aniões tetraédricos de alumínio aumenta não somente o número de sítios básicos, mas também a basicidade do composto.

A composição química e mineralógica das argilas interfere nas características dos sítios básicos presentes nas argilas. A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem uma significativa influência sobre a basicidade das argilas, pois são os principais constituintes da estrutura da argila, entretanto vários outros elementos estão presentes na composição das argilas, onde a quantidade e a forma como estão dispostos na estrutura da argila pode influenciar sobre diversas características físico-químicas.

Outro fator que pode influenciar diretamente na força dos sítios ativos é o tratamento com diferentes compostos. A impregnação com sais inorgânicos foi utilizada na metodologia deste trabalho. Em geral, a impregnação de espécies salinas reduz a área superficial e o volume total dos poros do suporte (neste caso da argila). Porém, pode aumentar a quantidade e a força dos sítios ativos, resultando em uma maior atividade catalítica (FUJITA *et al.*, 2006).

3.8. Caracterização de argilas *in natura* e de catalisadores heterogêneos

A caracterização de argilas *in natura* e de catalisadores KF-Argila (argila modificada com KF utilizada como catalisador heterogêneo) é de grande importância para ter conhecimento das propriedades do material, ou ainda verificar os tipos de interação existentes. As técnicas utilizadas possibilitam a identificação das características existentes no composto estudado. Os cristais constituintes dos minerais argilosos possuem uma dimensão muito pequena e uma variabilidade das suas formas e ordem-desordem estrutural. Por isso requerem o uso de várias técnicas para identificação, caracterização e quantificação (GOMES, 1986). As técnicas utilizadas no desenvolvimento do trabalho são descritas a seguir:

3.8.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A aplicação de análises de fluorescência de raios X permite a quantificação do percentual em óxidos presentes na argila, possibilitando a determinação da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ existente, dentre outros. A técnica apresenta algumas dificuldades referentes a homogeneidade da amostra, pois somente uma camada muito fina da amostra é atingida pelos raios X e irá

representar o material como um todo. Para eliminar os problemas relacionados a homogeneidade do material realiza-se fusão com tetraborato de lítio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ponto fusão 845 °C) ou tetraborato de sódio $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ponto fusão 450 °C). Assim a medida é realizada e possíveis interferências relacionadas aos compostos utilizados para fusão são eliminados pelo uso de um padrão interno (GOMES, 1986).

3.8.2. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X fornece informações quanto a qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes em uma argila, pois cada espécie mineral cristalina pura ou em misturas mais ou menos complexas possui um modelo de difração específico que o identifica (GOMES, 1986).

A posição angular dos picos depende das fases cristalinas constituintes da amostra. As intensidades dos picos estão relacionadas com a abundância de cada fase na amostra. As larguras dos picos estão relacionadas com o tamanho de cristalitos, com os defeitos de rede e com a ótica do difratômetro utilizado nas medidas (SCHMAL, 2011).

Utilizou-se a análise de difração de raios X para determinar qualitativamente as fases cristalinas presentes nas argilas antes e após o tratamento de forma a verificar possíveis alterações no grau de cristalinidade, bem como o surgimento de novas fases cristalinas após o tratamento com KF.

3.8.3. Infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção no infravermelho juntamente com DRX são técnicas com grande interesse para o conhecimento, caracterização e quantificação dos efeitos estruturais nos minerais argilosos. A espectrofotometria na região do infravermelho apresenta um grande potencial para determinação de substâncias, pois com exceção das moléculas diatômicas homonucleares, todas as espécies moleculares orgânicas e inorgânicas absorvem radiação na região do infravermelho (GOMES, 1986).

Os espectros obtidos das argilas *in natura* e dos catalisadores KF-Argila produzidos apresentam bandas características dos minerais presentes nas argilas e sinais referentes às substituições isomórficas nos catalisadores. Esta técnica possibilita melhor compreensão sobre os aspectos químicos envolvidos no tratamento realizado, evidenciando interações entre a espécie salina e a superfície das argilas.

3.8.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento usado para análise microestrutural de materiais sólidos, pois contribui na visualização da morfologia, composição química e tamanho das partículas de argila *in natura* e as modificações ocorridas no tratamento com uma espécie salina, sendo possível devido a obtenção de imagens digitais com contraste químico e aspecto tridimensional, efeito da interação de elétrons primários com a superfície do material analisado.

3.9. Reuso de catalisadores

Uma das vantagens do uso de catalisadores heterogêneos está na possibilidade de reutilização, sendo de grande importância do ponto de vista econômico e industrial. A reutilização do catalisador consiste na estabilidade que o material deve apresentar durante sucessivas reações sem perda da atividade catalítica.

Outra característica de grande importância em um catalisador heterogêneo é a possibilidade de ocorrência de lixiviação, pois a perda de material presente no catalisador pode diminuir sua atividade catalítica.

3.10. Considerações sobre o trabalho

A revisão da literatura mostrou a importância de estudos que visem obter novos processos de produção de biodiesel. Particularmente para a bentonita existem poucos trabalhos publicados na literatura, no entanto, os resultados obtidos para este tipo de catalisador modificado quimicamente tem apresentado bons resultados com elevados rendimentos e condições de temperatura moderadas. Existem diversos tipos de argilas naturais e comerciais, cada qual com uma atividade catalítica diferente, desta forma pretende-se com este trabalho, avaliar o efeito da composição química de três argilas, que foram tratadas com fluoreto de potássio, no rendimento de reações de transesterificação para produção de ésteres metílicos de soja.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizado um tratamento com KF em três argilas com composições químicas distintas. As argilas foram disponibilizadas por um laboratório de revestimentos cerâmicos da Universidade Federal de São Carlos (UFScar). A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada nas argilas *in natura* e os métodos de difração de raios X (DRX), Infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação da área específica (BET) foram aplicados nas três argilas *in natura* e nos três catalisadores KF-Argila. Também realizou-se análise com indicadores de Hammett para verificar a basicidade das argilas e dos catalisadores.

Testes preliminares foram realizados com os catalisadores preparados e o rendimento da reação foi determinado em equipamento de cromatografia de permeação em gel (GPC). A partir dos resultados elaborou-se um planejamento experimental e o produto das reações (éster metílico) foi analisado em equipamento de cromatografia gasosa (CG).

Foi realizado teste de reuso com somente um dos catalisadores, o que apresentou o mais alto rendimento dentre os três. Foram realizadas cinco reações sucessivas onde as condições utilizadas foram as mesmas da reação que apresentou melhor rendimento. Testes de lixiviação das argilas e dos catalisadores foram realizados em soxhlet.

Na Figura 4.1 é possível observar um fluxograma com uma síntese da metodologia utilizada no trabalho.

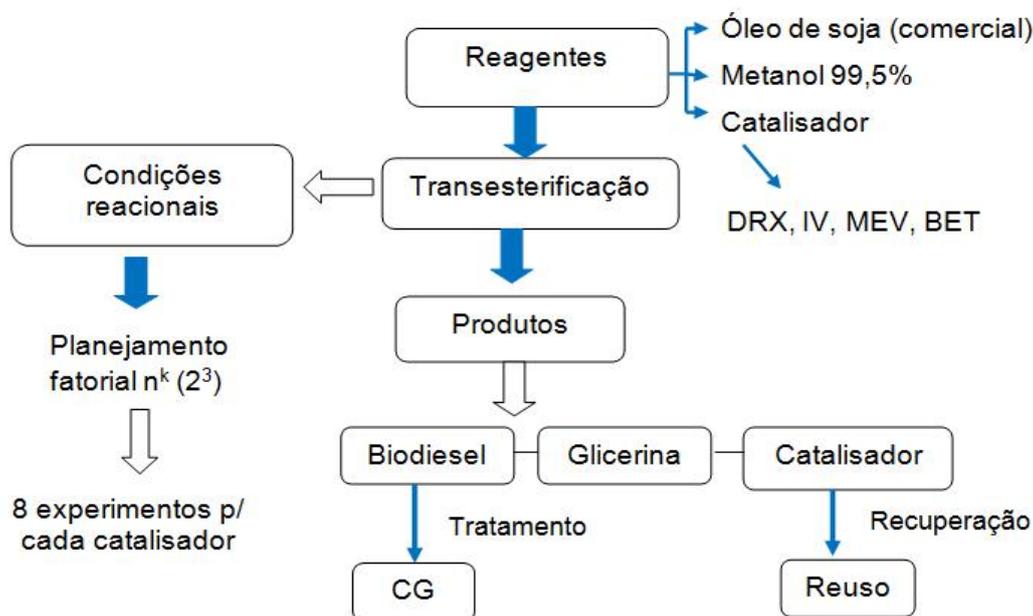


Figura 4. 1: Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.

4.1. Preparo dos catalisadores

4.1.1. Tratamento das argilas com KF

Foi realizado um tratamento para incorporar o sal fluoreto de potássio na estrutura da argila. Segundo Gomes (1986), determinadas argilas, quando tratadas com sais inorgânicos, tornam-se ativas para utilização como catalisador em diversos processos industriais. Então realizou-se tratamento para três diferentes amostras de bentonita, que apresentam diferentes composições químicas. Estas foram denominadas Argila 1, Argila 2 e Argila 3 e, os respectivos catalisadores denominados KF-Argila 1, KF-Argila 2 e KF-Argila 3.

Inicialmente preparou-se uma suspensão de 15 % m/V de argila em solução de KF $1,7 \text{ mol.L}^{-1}$, que foi mantida sob agitação constante em um

sistema de refluxo durante 30 minutos na temperatura de 80 °C. A remoção da água foi realizada em chapa de aquecimento com agitação e a secagem completa ocorreu em estufa elétrica na temperatura de 110 °C durante 24 horas. Os catalisadores obtidos foram desaglomerados em almofariz até passagem em peneira Tyler 325 (malha com abertura de 45 µm), por ser um material higroscópico foi novamente seco por 2 horas e mantido em dessecador até o uso.

4.2. Caracterização das argilas *in natura* e dos catalisadores obtidos

4.2.1. Fluorescência de raios X (FRX)

Argila *in natura* foi analisada por fluorescência de raios X após fusão com tetraborato de lítio (homogeneização da amostra) para determinação de sua composição química. A análise foi realizada em espectrômetro FRX, marca Philips MagiX.

4.2.2. Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X das argilas *in natura* e dos catalisadores KF-Argila foi realizada em equipamento Siemens Kristalloflex, no intervalo de $4^{\circ} < 2\theta < 40^{\circ}$, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54056$ nm, 40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,5°/min.

4.2.3. Espectroscopia no infravermelho (IV)

Amostras de argila tratadas com KF e *in natura* foram diluídas a 1% em KBr seco, homogeneizadas em almofariz, preparadas na forma de pastilhas e analisadas por espectrometria na faixa do infravermelho entre 4000 e 500 cm^{-1} em um espectrômetro FTIR Bomem MB-Series, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura possibilita o estudo dos cristais individuais presentes nos minerais. Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS, este possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras. Desta forma foi observada a morfologia, o tamanho e a composição química das partículas das argilas e dos catalisadores KF-Argila produzidos. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440, com sistema de EDS acoplado.

4.2.5. Determinação da área superficial pelo método de BET

Foi realizada análise para determinação da área superficial das amostras de argilas *in natura* e dos catalisadores KF-Argila, utilizando um equipamento Quantachrome Co. (Nova-2000). Antes da análise, as amostras foram tratadas a 250 °C por 4 horas. As áreas superficiais foram determinadas pela equação BET utilizando $p/p_0 \leq 0,3$.

4.2.6. Determinação da basicidade das argilas e dos catalisadores

O número de sítios básicos em um catalisador heterogêneo é uma característica de grande importância, pois são os responsáveis pela catálise durante as reações. Os indicadores de Hammett são utilizados para determinação da quantidade de sítios básicos em sólidos nos diversos valores de pK_{BH} .

Foram realizadas análises para verificar a basicidade das três argilas *in natura* e dos catalisadores produzidos a partir destas argilas. Com estas análises foi possível verificar a influência que o tratamento das argilas com KF tem sobre a basicidade das amostras. A metodologia utilizada nas análises qualitativas e quantitativas foi adaptada de FRAILE et al. (2009) e SALINAS et al. (2012), onde indicadores de Hammett foram utilizados.

4.2.6.1. Análise qualitativa da basicidade das argilas e dos catalisadores

Realizou-se a determinação qualitativa da força dos sítios básicos das três diferentes argilas *in natura* usadas para o tratamento com fluoreto de potássio e dos três catalisadores.

Os indicadores utilizados foram: amarelo dimetil ($pK_{BH}=3,3$), vermelho neutro ($pK_{BH}=6,8$), azul de timol ($pK_{BH}=8,8$), fenolftaleína ($pK_{BH}=9,8$), 2,4 dinitroanilina ($pK_{BH}=15$) e 4-nitroanilina ($pK_{BH}=18,4$). Pesou-se aproximadamente 25 mg das amostras de argila e dos catalisadores, adicionou-se 1 mL de indicador na concentração 0,1% em metanol, a mistura foi agitada por 15 minutos na velocidade de 230 rpm em agitador orbital Solab SL220. Observou-se a cor do catalisador e da solução depois de 24 horas de repouso.

4.2.6.2. Análise quantitativa da basicidade das argilas e dos catalisadores

Determinou-se quantitativamente a basicidade das amostras de argila e dos catalisadores. Os indicadores utilizados foram: amarelo dimetil ($pK_{BH}=3,3$), vermelho neutro ($pK_{BH}=6,8$), azul de timol ($pK_{BH}=8,8$), fenolftaleína ($pK_{BH}=9,8$), 2,4 dinitroanilina ($pK_{BH}=15$) e 4-nitroanilina ($pK_{BH}=18,4$). Esta análise foi realizada por titulação com solução metanólica de ácido benzóico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, onde inicialmente $0,15 \text{ g}$ de cada amostra de argila e catalisador foi agitada durante 30 minutos em agitador orbital Solab SL220, na velocidade de 230 rpm com 2 mL de solução indicadora metanólica na concentração de $0,1 \text{ mg/mL}$.

Também realizou-se testes de lixiviação onde $0,5 \text{ g}$ da amostra foi agitada na velocidade de 230 rpm com 50 mL de água ultrapura por 1 hora em shaker Solab SL220. A mistura foi filtrada, adicionou-se 5 mL de solução metanólica de fenolftaleína $0,1 \text{ mg/mL}$ ao filtrado, em seguida titulou-se o mesmo com solução metanólica de ácido benzóico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.3. Ensaio reacionais

Os experimentos foram realizados em reator batelada contendo manômetro para registro de pressão, utilizou-se agitação magnética e aquecimento em banho de óleo. O óleo a ser transesterificado foi colocado no reator e em seguida, adicionou-se o catalisador e o metanol. O sistema foi fechado e colocado em banho de óleo durante 1 hora. Transcorrido o tempo de reação desligou-se o aquecimento e agitação. O reator foi resfriado rapidamente para abertura, sendo os produtos filtrados em sistema de filtração a vácuo, centrifugados por 15 minutos a 3000 rpm. A fase superior correspondente aos ésteres metílicos foi separada e tratada com Na_2SO_4 para remoção de uma possível umidade que poderia favorecer reações de

saponificação, os ésteres metílicos foram centrifugados novamente por 15 minutos em 3000 rpm. O excesso de metanol foi removido por destilação.

4.3.1. Testes preliminares

Ensaio reacionais preliminares foram realizados com os catalisadores KF-Argila, nas condições reacionais: i) razão molar óleo de soja:metanol 1:6 (massa molar do óleo de soja considerada foi de $846 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); ii) concentração do catalisador de 5% em relação a massa de óleo de soja (1,0 g para 20 g de óleo); iii) tempo de reação utilizado de 1h; iv) temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.2. Planejamento fatorial 2^3 utilizado no projeto

Para conhecer as melhores condições reacionais que podem ser utilizadas na conversão de óleo de soja em ésteres metílicos, foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , para os três diferentes catalisadores. A utilização de um planejamento possibilita identificar a influência de variáveis reacionais sobre a taxa de conversão de óleo de soja em ésteres metílicos. As variáveis selecionadas foram: razão molar óleo:metanol, teor de catalisador e temperatura de reação.

Foram observados: (1) o efeito da razão molar óleo de soja e álcool metílico na proporção de 1:6 ou 1:9. (2) o efeito da concentração de catalisador em 15% ou 25%. (3) o efeito da temperatura de reação em 50 ou 80°C .

A Tabela 4.1 mostra os valores utilizados no planejamento que foi realizado para os três diferentes catalisadores KF-Argila, em todas as reações a quantidade de óleo utilizada foi de 20 g.

Tabela 4. 1: Condições utilizadas no planejamento experimental.

Experimento	Catalisador (%)	Óleo:metanol (RM)	Temperatura (°C)
1	15	1:6	50
2	15	1:6	80
3	15	1:6	50
4	15	1:6	80
5	25	1:9	50
6	25	1:9	80
7	25	1:9	50
8	25	1:9	80
PC	20	1:7,5	65
PC	20	1:7,5	65

* Ponto Central

Realizaram-se os ensaios reacionais utilizando também as três argilas *in natura*. Desta forma, é possível constatar se o tratamento com KF realmente causa efeitos significativos sobre a atividade catalítica. As condições da reação que resultaram no melhor rendimento foi escolhida e, assim repetida usando cada uma das argilas *in natura*.

4.4. Caracterização dos ésteres metílicos

4.4.1. Caracterização dos ésteres metílicos obtidos nos ensaios preliminares

A caracterização do produto obtido nos ensaios preliminares foi realizada em equipamento de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Aparelho Waters 1515 Colunas (2 tipos): Progel - TSK (1000 e 2000 HXL,

30cm x 7,8mm) em série, mantidas a 45°C e eluídas com tetrahidrofurano (THF) a uma vazão de 0,8 mL/min. Os padrões utilizados foram monoleína, dioleína e trioleína, onde a curva de calibração foi construída utilizando as concentrações de 10mg/mL, 5mg/mL, 2,5 mg/mL, 1,25mg/mL, 0,625mg/mL e 0,3125mg/mL.

4.4.2. Caracterização dos ésteres metílicos obtidos nas condições reacionais estabelecidas

A verificação de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos foi realizada por cromatografia gasosa. Esta técnica possibilita a identificação de compostos através da comparação com padrões existentes e, desta forma, é possível obter resultados quantitativos dos ésteres metílicos presentes no produto final da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol.

As amostras foram preparadas em duplicata pela adição de 100 µL de amostra diluída (300 mg de amostra pura diluída em balão de 10 mL com heptano), 100 µL de solução padrão (150 mg de heptadecanoato de metila diluído em balão de 10 mL com heptano), ambos foram colocados em balão de 1 mL, completou-se o volume com heptano.

Após o preparo as amostras foram injetadas (2µL) em um cromatógrafo a gás Agilent GC 7890 A, equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar ZB-WAX (Zebron), (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm .). A temperatura inicial da coluna foi programada a 120 °C, permanecendo nessa temperatura por 2 minutos, posteriormente aumentando para 180 °C, a uma taxa de 10 °C/min, aumentando novamente a uma taxa de 5 °C/min até 210 °C, permanecendo 6 minutos nessa temperatura e finalmente aumentando-se a uma taxa de 15 °C/min até 230 °C. A temperatura do injetor e detector foi 250°C e a taxa de split de 1:50.

Com a obtenção dos cromatogramas foi possível calcular o percentual de conversão em ésteres através da Equação 4.1.

$$\text{Conversão em ésteres metílicos (\%)} = \left(\frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \frac{C_{PI}}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (4.1)$$

Onde:

$\sum A$ = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 a C24:0) e do padrão interno (C17:0);

A_{PI} = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);

C_{PI} = Concentração do Padrão Interno na amostra injetada [mg/L];

$C_{amostra}$ = Concentração da amostra injetada [mg/L].

4.5. Viscosidade dos produtos obtidos nas reações de transesterificação

Baseado na ideia de que a reação de transesterificação para produção de ésteres metílicos reduz a viscosidade, melhorando suas propriedades físico-químicas, foram realizadas análises de viscosidade das amostras obtidas nas reações de transesterificação, desta forma analisou-se uma possível relação entre a conversão de ésteres metílicos e a viscosidade.

As amostras produzidas foram submetidas à análise de viscosidade em viscosímetro rotacional marca Edutec EEQ9031. Utilizou-se de rotor 1 com velocidade de 30 rpm. Um rotor e velocidade baixos são os indicados para medições de fluidos que possuem uma viscosidade mais alta, enquanto rotor e velocidade altas são usados quando realizadas medições de fluidos com baixa viscosidade. Após a leitura o valor medido foi multiplicado por um coeficiente

indicado pelo fabricante do equipamento para identificar a viscosidade absoluta (mPa.s), conforme a Equação 4.2:

$$n = k \cdot a \quad (4.2)$$

Onde

n representa a viscosidade absoluta

k representa o coeficiente (valor igual a 2)

a representa a leitura realizada em cada amostra

4.6. Ensaio de reuso do catalisador

A aplicação de catalisadores heterogêneos possui a vantagem de reutilização em reações posteriores. Desta forma foram realizados testes de reuso do catalisador que apresentou melhores rendimentos. As condições de temperatura, razão molar óleo de soja:metanol e quantidade de catalisador foram reproduzidas em cinco ensaios reacionais consecutivos, a eficiência de reuso do catalisador foi avaliada pelo rendimento em cada uma das reações.

Após cada reação o catalisador foi lavado com solução hexano: etanol na proporção 1:1, em seguida seco em estufa por 24 horas na temperatura de 110 °C e mantido em dessecador até utilização.

4.7. Lixiviação das argilas *in natura* e dos catalisadores e determinação do teor de água no metanol utilizado

Nos ensaios de lixiviação 1,0 g de cada amostra de argila e dos catalisadores KF-Argila foram colocados em um papel filtro (fechado com “clips” formando pequenos “pacotes”). Posteriormente as amostras permaneceram sob refluxo por 10 horas em soxhlet na presença de 150 mL de metanol. Após realizado o refluxo as amostras foram secas em estufa e

pesadas novamente para avaliação da perda de massa. Com o metanol resultante foi analisado teor de potássio de forma a identificar uma possível lixiviação. As análises para quantificar o teor de potássio foram realizadas em espectrofotômetro de chama Micronal[®] B462, com resolução 0,1 mg/L, operando com gás liquefeito de petróleo na pressão de 0,8 bar para a geração da chama. A calibração do sistema foi realizada com 5 padrões de KCl ultrapuro (J. T. Baker[®]) nas concentrações de 0,6; 1,3; 2,6; 3,9; e 5,2 mg/L.

A determinação do teor de água das amostras de metanol utilizadas na lixiviação foi baseada na redução de iodo por dióxido de enxofre na presença de água, seguindo a norma ASTM D6304-04. Para os ensaios foi utilizado um titulador de Karl Fischer automático KEM[®] MKA-610, com o sistema estando acoplado a uma balança analítica Bioprecisa[®] FA-2104N e calibrado com metanol seco e solução Hydranal-Composite 5, ambos da Fluka[®]. (American Society for Testing and Materials; *Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration*, D6304-04, West Conshohocken, PA. USA, 2004).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das argilas *in natura* e dos catalisadores

5.1.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A análise de FRX permitiu a quantificação do percentual em óxidos presentes nas amostras de argila *in natura*. Os resultados presentes na Tabela 5.1 revelam que as amostras apresentam distintas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Essa relação é de grande importância no desenvolvimento do trabalho, pois a basicidade do catalisador pode ter influência dos átomos de alumínio presentes na estrutura da argila, que é utilizada para preparar o catalisador. A amostra de argila 1 apresentou maior valor de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior quantidade dos álcalis Ca e Mg e, menor quantidade de ferro que possui caráter ácido. Na Tabela 5.1 estão descritos os resultados de FRX para as argilas *in natura* utilizadas no trabalho.

Tabela 5. 1: Resultados de análises de FRX das argilas *in natura*.

Amostras (%)	Argila 1	Argila 2	Argila 3
SiO_2	66,26	63,20	57,5
Al_2O_3	16,21	16,71	18,3
Fe_2O_3	1,24	5,47	8,23
CaO	1,96	0,86	0,71
MgO	4,91	2,62	2,62
TiO_2	0,19	0,30	1,05
Na_2O	1,39	4,02	2,49
K_2O	0,32	0,23	0,73
Perda ao Fogo	5,25	6,59	7,18
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,09	3,78	3,14

Outro aspecto bastante importante observado na análise de FRX é que a argila 1 possui maior concentração de SiO_2 em sua composição, acredita-se que por este motivo ela pode ser mais suscetível aos ataques de KF durante o tratamento realizado (REZENDE, 2006).

Sabendo que a formação de argilas ocorre pela deposição de minerais é comum que diferentes amostras apresentem diferentes composições químicas. Os elementos constituintes de uma argila têm influência sobre suas características de basicidade, capacidade de adsorção de água, estabilidade, dentre outras.

Os dados obtidos na análise de FRX com relação à quantidade ou teores de óxidos presentes nas argilas, isoladamente, são insuficientes para caracterizar o material. Portanto é necessário complementar a análise com auxílio de outras técnicas.

5.1.2. Difração de raios X (DRX)

Foram realizadas análises de DRX das três argilas *in natura* e dos três catalisadores KF-Argila sintetizados. As fases cristalinas identificadas nas amostras foram montmorilonita ($\text{Na-Mg-Al-Si}_4\text{O}_{11}$), quartzo (SiO_2) e albita ($\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$), um tipo de feldspato. Estas fases já eram previstas, pois são fases cristalinas comumente encontradas em argilas bentoníticas.

Na Figura 5.1 é possível observar uma comparação entre os picos dos difratogramas obtidos para as argilas *in natura*.

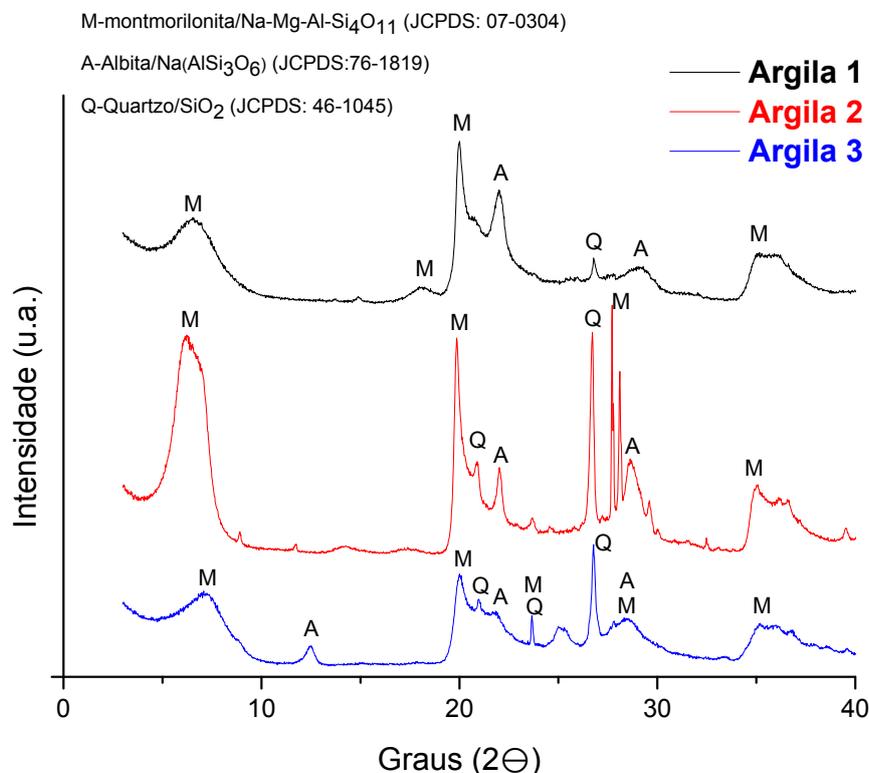


Figura 5. 1: Difratogramas das argilas *in natura*.

A partir da análise de FRX e os difratogramas de DRX obtidos é possível verificar que, possivelmente, o silício presente em maior quantidade na argila 1 está principalmente na montmorilonita, pois não são identificados picos com grande intensidade provenientes do quartzo livre.

A partir da intensidade dos picos obtidos acredita-se que a argila 2 deve possuir uma estrutura mais cristalina, devido aos picos mais estreitos e com maior intensidade, enquanto as argilas 1 e 3 possuem picos mais alargados e com menor intensidade.

A Figura 5.2 mostra as fases cristalinas identificadas nos catalisadores KF-Argila.

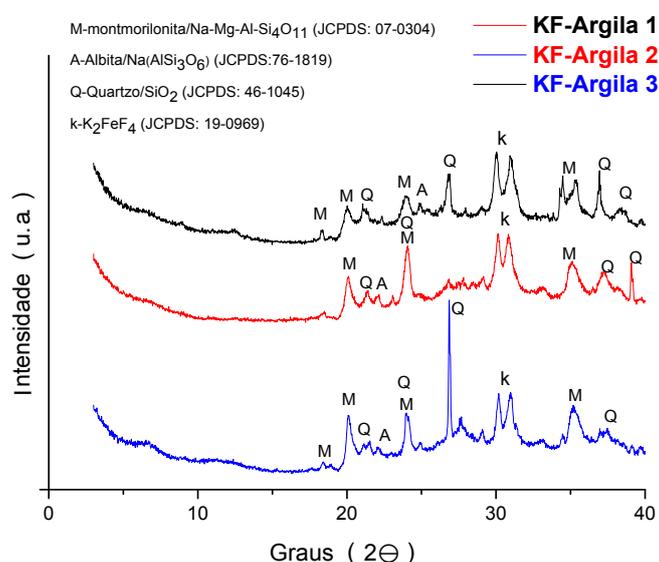


Figura 5. 2: Difratogramas dos catalisadores KF-Argila sintetizados.

Analisando os difratogramas de DRX dos catalisadores, percebe-se que em função do tratamento realizado com fluoreto de potássio, os picos atribuídos a montmorilonita diminuíram a intensidade, indicando uma possível distorção no arranjo dos íons constituintes das camadas octaédricas e tetraédricas, em virtude da provável troca iônica, percebe-se que os catalisadores KF-Argila são materiais com características mais amorfas. Além disso é possível observar no difratograma do catalisador a presença de uma nova fase cristalina que se formou após o tratamento realizado com KF. A formação desta nova fase cristalina possivelmente é resultado da combinação entre íons Fe^{2+} contidos na estrutura da argila e os íons K^+ e F^- presentes na solução de KF. Possivelmente também ocorre a formação de fases cristalinas que não são detectadas nos difratogramas.

Não foram observados picos referentes a fase cristalina do fluoreto de potássio. Acredita-se que isso ocorre devido a elevada dispersão de KF sobre a superfície da argila e/ou à formação de novas fases cristalinas, a partir da interação entre o sal inorgânico e a estrutura cristalina da argila, contribuindo para fixação do material impregnado.

5.1.3. Espectroscopia no infravermelho (IV)

As amostras de bentonita e os catalisadores KF-Argila foram analisados por espectroscopia no infravermelho na região entre 4000 até 500 cm^{-1} . A composição química semelhante das argilas *in natura* observada na análise de FRX também são apresentadas na análise de IV, onde os espectros possuem grande semelhança.

A Figura 5.3 representa os espectros das argilas *in natura*, neles é possível observar bandas numa faixa entre 3600 e 3400 cm^{-1} correspondentes as vibrações de O-H. As bandas em 1600 são características da ligação O-H da água fisissorvida. A presença da banda em aproximadamente 1000 cm^{-1} é característica de vibrações Si-O de quartzo e montmorilonita que estão presentes nas amostras de argila em grande quantidade. As vibrações de Al-OH podem ser observadas em torno de 900 cm^{-1} e entre 900 e 500 cm^{-1} vibrações de Si-O-Al (VIOTTI, 2006).

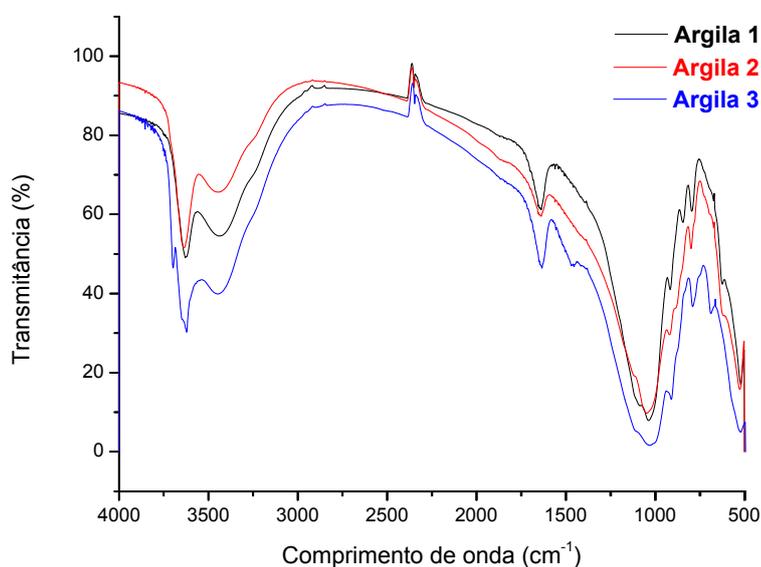


Figura 5. 3: Espectros de infravermelho das argilas *in natura*.

Nos espectros de infravermelho obtidos a partir da análise dos catalisadores (Figura 5.4), além das bandas características dos compostos presentes na argila *in natura*, é possível observar a presença de bandas entre 1500 e 1250 cm^{-1} , sendo estas atribuídas às novas ligações estabelecidas pelo tratamento da argila com KF. As bandas entre 3600 e 3400 cm^{-1} correspondentes as vibrações O-H se mostram mais alargadas nos espectros do catalisador, pois as amostras apresentam maior quantidade de água adsorvida.

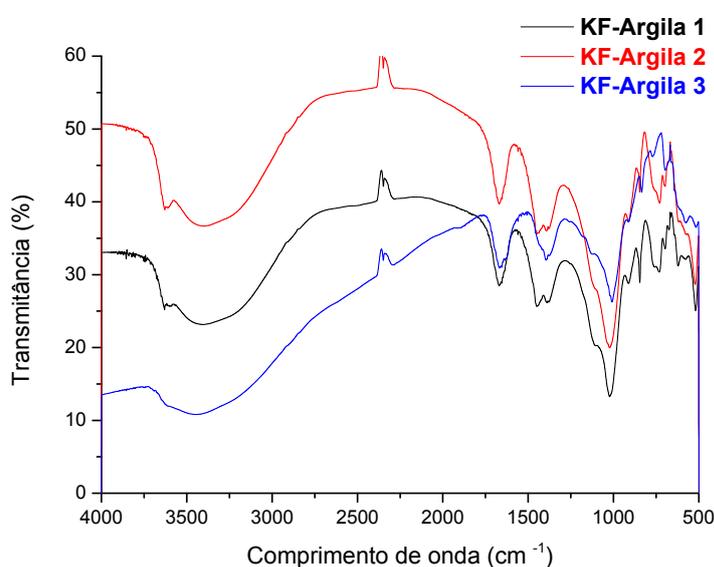


Figura 5. 4: Espectros de infravermelho dos catalisadores.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A análise microestrutural das argilas *in natura* e dos catalisadores é de grande importância, pois permite a visualização de possíveis diferenças na morfologia das três amostras de argilas e, modificações que podem ocorrer quando realizado tratamento da argila com uma espécie salina.

As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 representam as micrografias das argilas *in natura* (a) e dos catalisadores KF-Argila (b). Observa-se que, em geral, a textura da superfície das partículas/aglomerados das argilas *in natura* muda significativamente após o tratamento com KF. Ocorre o aumento da rugosidade da superfície e surgem muitos cristais de pequeno tamanho que unem parcialmente as partículas/aglomerados.

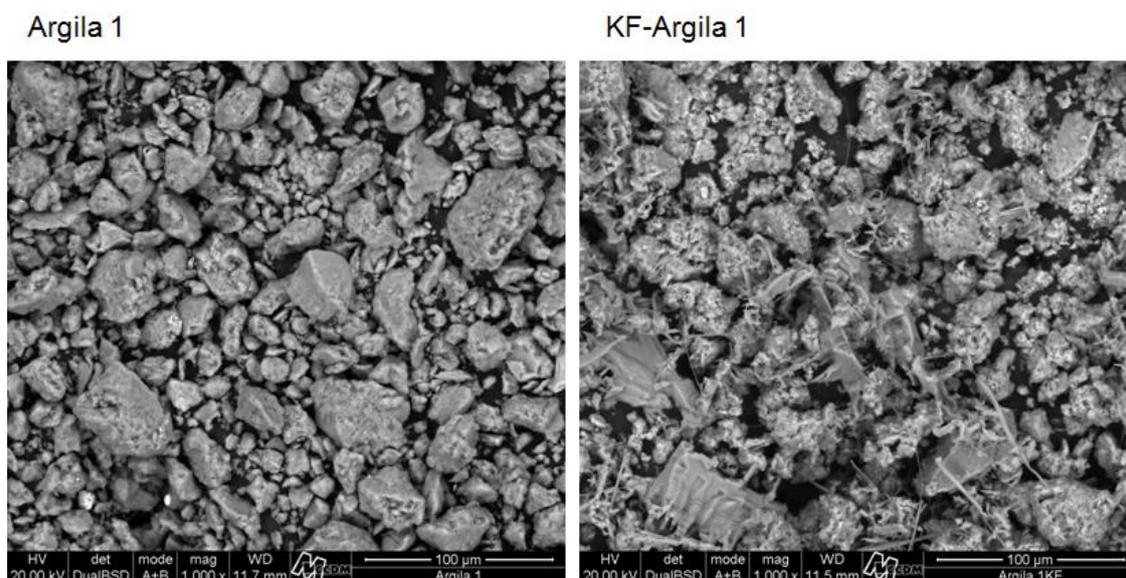


Figura 5. 5: MEV (a) Argila 1 e (b) KF-Argila 1.

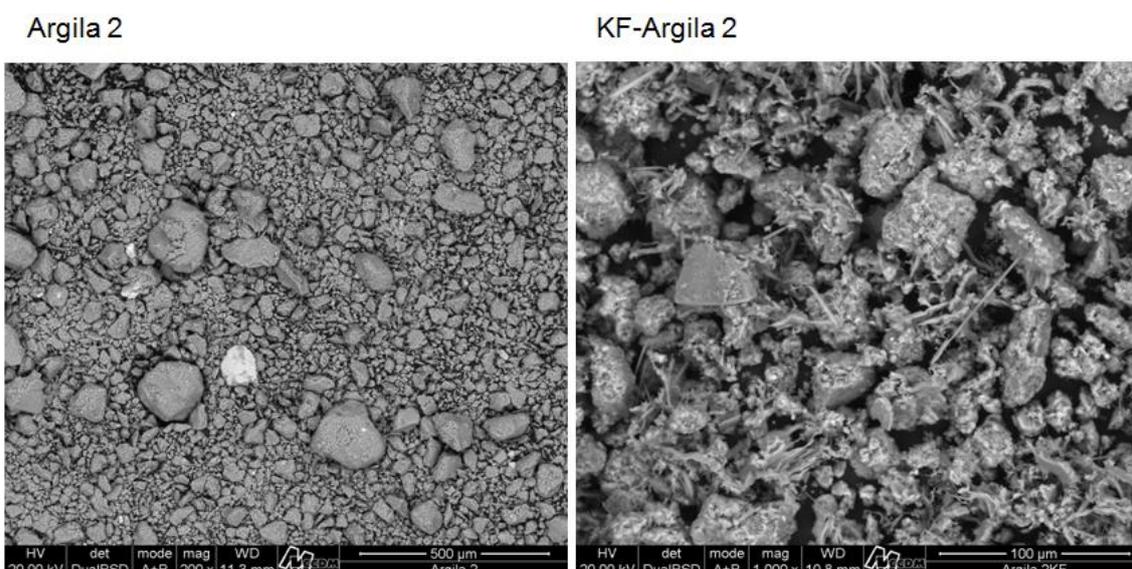


Figura 5. 6: MEV (a) Argila 2 e (b) KF-Argila 2.

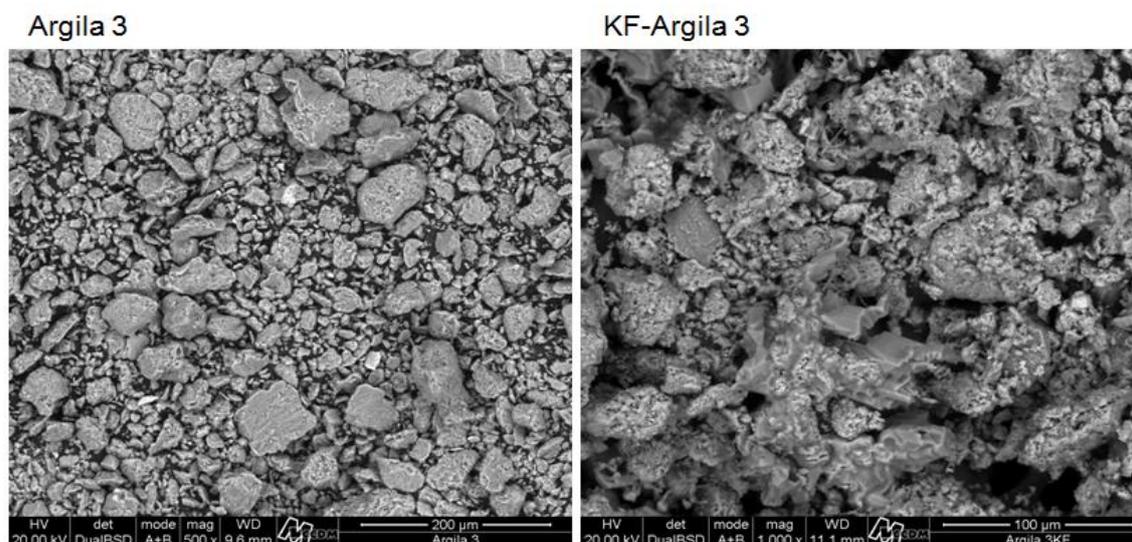
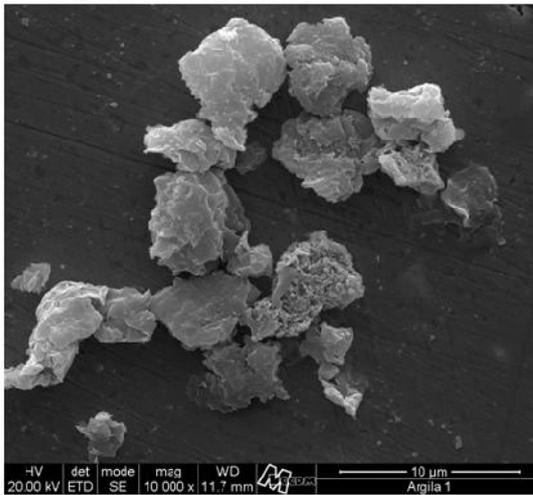


Figura 5. 7: MEV (a) Argila 3 e (b) KF-Argila 3.

Para os três catalisadores verificou-se um ataque uniforme da espécie salina à superfície da argila. A partir das micrografias das Figuras 5.8, 5.9 com ampliação de 10 vezes, é possível perceber a presença de pequenos cristais pontiagudos de coloração mais clara sobre a superfície de várias partículas/grânulos dos catalisadores KF-Argila 1 e KF-Argila 2. Por sua vez, estes cristais podem ser atribuídos possivelmente à alguma das fases formadas durante o tratamento com KF. Nas micrografias do catalisador KF-Argila 3 (Figura 5.10) tais partículas não foram observadas.

Argila 1



KF-Argila 1

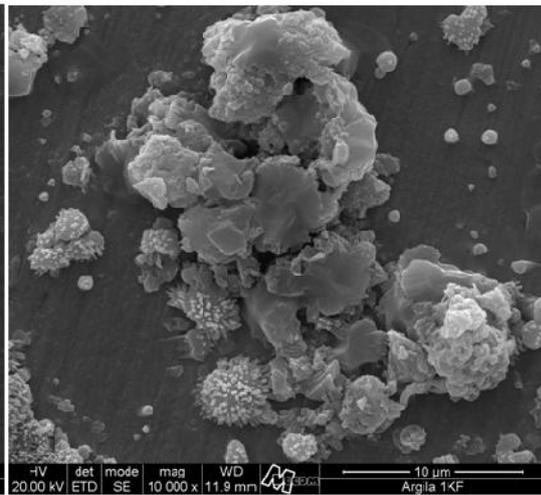
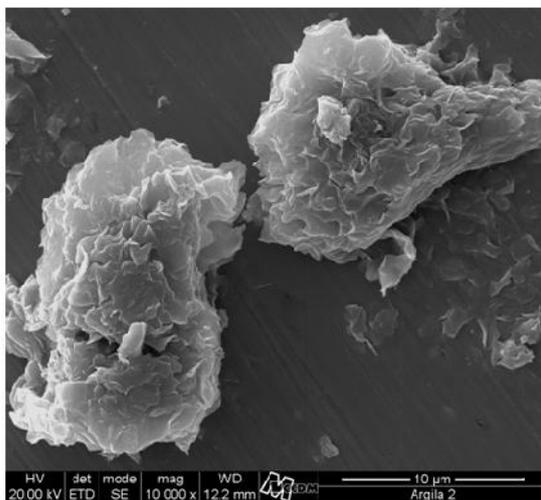


Figura 5.8: MEV (a) Argila 1 e (b) KF-Argila 1 ampliada 10 vezes.

Argila 2



KF-Argila 2

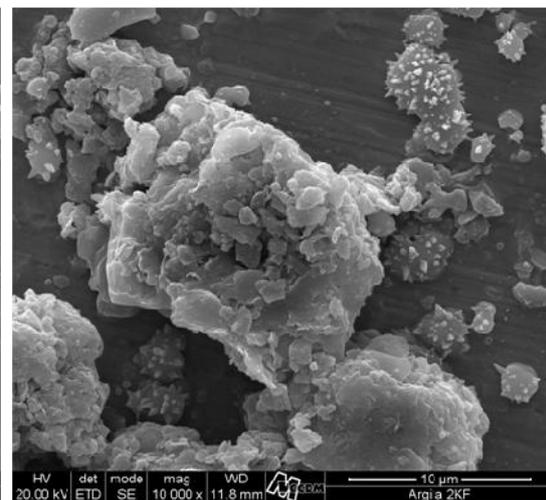


Figura 5.9: MEV (a) Argila 2 e (b) KF-Argila 2 ampliada 10 vezes.

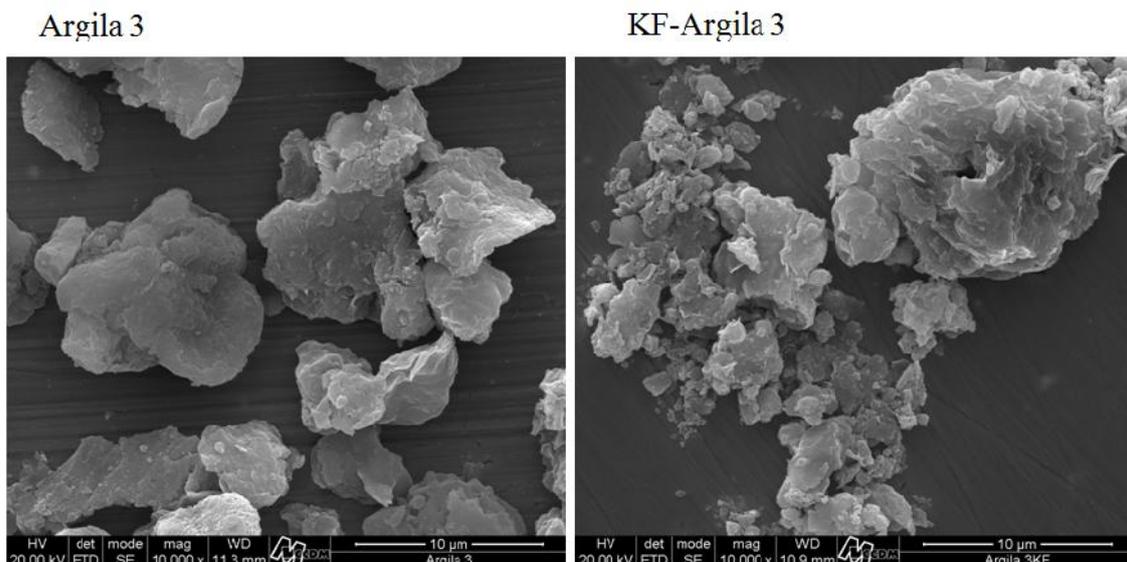


Figura 5. 10: MEV (a) Argila 3 e (b) KF-Argila 3 ampliada 10 vezes.

O sistema EDS permitiu analisar as amostras qualitativamente e semi-quantitativamente. Na Tabela 5.2 têm-se os resultados obtidos para os três catalisadores KF-Argila.

Tabela 5. 2: Análise de EDS dos catalisadores.

Elementos (%)	KF-Argila 1	KF-Argila 2	KF-Argila 3
C	14,81	16,85	11,56
O	34,69	33,75	33,12
F	16,47	15,50	16,67
Na	0,19	0,46	0,43
Mg	0,67	0,39	0,51
Al	2,00	2,80	2,97
Si	8,14	8,49	9,03
P	-	0,02	-
S	0,12	0,07	0,03
Cl	-	-	0,06
K	21,92	19,58	22,37
Ca	0,45	0,36	-
Ti	-	-	0,25
Fe	0,37	1,18	3,00
Cu	0,17	0,26	-
Zr	-	0,30	-

As amostras de argila *in natura* utilizadas para o preparo dos catalisadores possuem uma pequena quantidade de carbono, mas o grande

percentual observado nos resultados de EDS são provenientes do porta amostra utilizado na análise. Através dos resultados é possível observar grande quantidade de potássio e flúor, resultado do tratamento das argilas com KF. Os demais elementos presentes nos catalisadores são provenientes das argilas *in natura*, cujos resultados foram comentados na análise de FRX.

5.1.5. Determinação da área superficial pelo método de BET

Os resultados de área superficial das amostras pelo método de BET (Tabela 5.3) revelam que, as argilas *in natura* utilizadas possuem áreas superficiais bastante diferentes, este resultado pode estar relacionado a composição química distinta de cada argila. Após o tratamento das argilas *in natura* com fluoreto de potássio ocorre uma redução da área superficial do material, onde foi possível perceber que a área superficial dos catalisadores possui um valor muito próximo, independentemente da área da argila inicial.

Tabela 5. 3: Resultados de BET das Argilas e catalisadores.

Amostras	Área (m²/g)
Argila 1	44,219
Argila 2	26,956
Argila 3	84,795
KF-Argila 1	4,940
KF-Argila 2	4,959
KF-Argila 3	5,005

A redução da área superficial possivelmente ocorre devido ao preenchimento dos espaços pelo fluoreto de potássio, ou a formação de novos compostos devido o tratamento realizado.

5.1.6. Determinação da basicidade das argilas e dos catalisadores

5.1.6.1. Análise qualitativa da basicidade das argilas e dos catalisadores

Com a análise qualitativa de basicidade das argilas e dos catalisadores é possível observar através da mudança de coloração, a presença de sítios básicos. Na Tabela 5.4 estão descritas as cores esperadas em meio ácido e básico para os indicadores de Hammett utilizados.

Tabela 5. 4: Coloração dos Indicadores de Hammett em meio ácido ou básico.

Indicadores	Meio ácido	Meio básico
Amarelo dimetil ($pK_{BH}=3,3$)	Vermelho	Amarelo
Vermelho neutro ($pK_{BH}=6,8$)	Vermelho	Amarelo
Azul de timol ($pK_{BH}=8,8$)	Amarelo	Azul
Fenolftaleína ($pK_{BH}=9,8$)	Incolor	Rosa
2,4-Dinitroanilina ($pK_{BH}=15$)	Amarelo	Vermelho
4-nitroanilina ($pK_{BH}=18,4$)	Amarelo	Laranja

A análise qualitativa foi realizada pela comparação de cor entre as amostras contendo argilas ou catalisadores, com solução metanólica de indicador e, os padrões, que são constituídos de solução indicadora sem adição de argila ou catalisador.

A Figura 5.11 apresenta a coloração das soluções dos padrões utilizados.



Figura 5. 11: Indicadores usados na análise qualitativa de basicidade na ordem: amarelo dimetil, vermelho neutro, azul de timol, fenolftaleína, 2,4-dinitroanilina e 4-nitroanilina.

Nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 a ordem das amostras analisadas nos tubos de ensaio é: KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.

Na análise qualitativa utilizando indicador amarelo dimetil, não houve alteração da cor da solução devido a presença das amostras de argila e catalisador. Quando esta é comparada com a cor apresentada pelo indicador puro, porém, segundo a Tabela 5.4, este indicador apresenta coloração vermelha em meio ácido e amarela em meio básico, portanto acredita-se que devido ao valor de pK_{BH} ser baixo, alterações de cor entre a solução metanólica antes e após a adição de amostra não foram perceptíveis.

A análise qualitativa com amarelo dimetil pode ser observada na Figura 5.12.

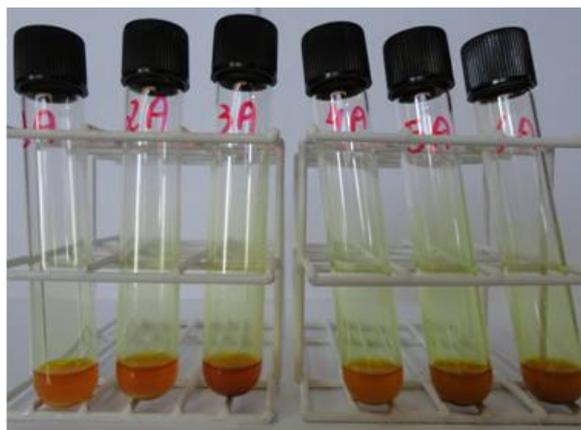


Figura 5. 12: Análise qualitativa de basicidade usando indicador amarelo dimetil das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.

No teste utilizando indicador vermelho neutro as amostras de argilas e dos catalisadores tiveram resultado positivo na análise sobre a presença de sítios básicos, pois o padrão apresenta coloração vermelha escura e, após adição das amostras, todas apresentaram coloração marrom (amarelo escuro), esse resultado indica que as amostras analisadas possuem sítios básicos em valores de $pK_{BH}=6,8$, os resultados podem ser observados na Figura 5.13.

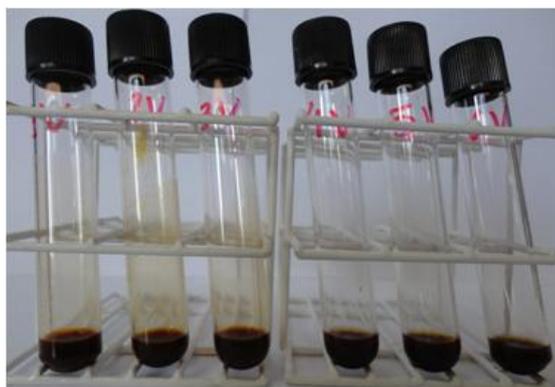


Figura 5. 13: Análise qualitativa de basicidade usando indicador vermelho neutro das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.

Analisando a atividade das amostras na presença de indicador azul de timol (Figura 5.14), percebe-se que as amostras de catalisador revelam presença de sítios básicos em $pK_{BH}=8,8$, apresentando coloração verde escuro

(três primeiros tubos da foto), enquanto os tubos contendo amostras de argila *in natura* (três últimos tubos) apresentaram coloração laranja, apresentando uma menor quantidade de sítios básicos.

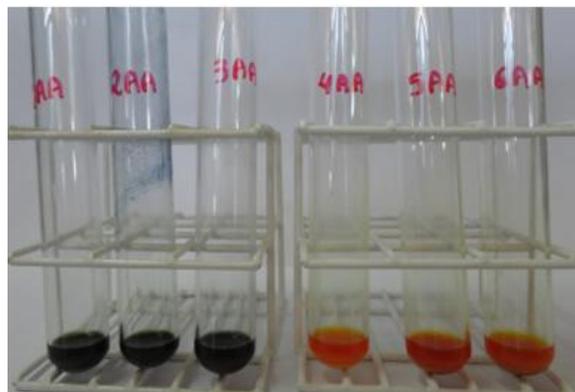


Figura 5. 14: Análise qualitativa de basicidade usando indicador azul de timol das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.

As argilas *in natura* não apresentaram sítios básicos em presença do indicador fenolftaleína (Figura 5.15), onde a coloração foi a mesma do padrão (Figura 5.11), porém as amostras de catalisador ficaram rosa em presença do indicador. Os resultados indicam que somente os catalisadores apresentam sítios básicos em $pK_{BH}=9,8$.



Figura 5. 15: Análise qualitativa de basicidade usando indicador fenolftaleína das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.

Quando as amostras foram analisadas com os indicadores 2,4-dinitroanilina (Figura 5.16) e 4-nitroanilina (Figura 5.17), não houve resultado

positivo na análise sobre a presença de sítios básicos, percebe-se apenas uma opacidade e pequena alteração da cor das soluções contendo amostras de argila 3 e KF-Argila 3, quando esta é comparada ao padrão (Figura 5.11), isso ocorre devido a coloração mais escurecida das amostras sólidas. Portanto com os resultados percebe-se que as amostras não possuem sítios básicos em $pK_{BH}=15$ e $pK_{BH}=18,4$.

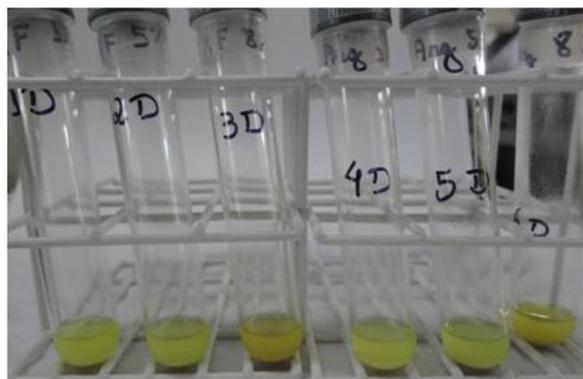


Figura 5. 16: Análise qualitativa de basicidade usando indicador 2,4-dinitroanilina das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.

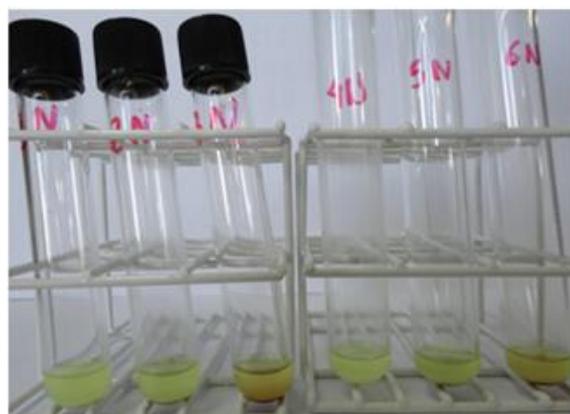


Figura 5. 17: Análise qualitativa de basicidade usando indicador 4-nitroanilina das amostras KF-Argila 1, KF-Argila 2, KF-Argila 3, Argila 1, Argila 2 e Argila 3.

5.1.6.2. Análise quantitativa da basicidade das argilas e dos catalisadores

A técnica de titulação de Hammett foi utilizada para determinar quantitativamente, o número de sítios básicos presentes nos catalisadores. A metodologia utilizada está descrita no item 4.2.6.2. Após a titulação das amostras de argila com solução metanólica de ácido benzoico, foi possível calcular a basicidade através das Equações 5. 1 e 5. 2:

$$C_{H^+} = C_{ab} \times V_g \quad (5. 1)$$

$$B = \frac{C_{H^+}}{M} \quad (5. 2)$$

Onde:

C_{H^+} = Quantidade de matéria de ácido no volume de solução usado na titulação (em mol.L⁻¹).

C_{ab} = Concentração da solução metanólica de ácido benzoico (em mol.L⁻¹).

V_g = Volume de solução gasta na titulação (em L).

M = Massa da amostra a ser determinada a basicidade (em g).

B = Basicidade da amostra (dada em mmol.g⁻¹).

A partir dos resultados obtidos de cada amostra de argila *in natura* e de catalisador com os diversos indicadores identificou-se a basicidade de cada amostra bem como a quantidade de sítios básicos totais. Estes resultados se encontram na Tabela 5.5 onde os indicadores de Hammett utilizados estão representados pelo respectivo intervalo de pK_{BH} , obedecendo a seguinte ordem: Amarelo dimetil ($pK_{BH}=3,3$), Vermelho neutro ($pK_{BH}=6,8$), Azul de timol

($pK_{BH}=8,8$), Fenolftaleína ($pK_{BH}=9,8$), 2,4-dinitroanilina ($pK_{BH}=15$) e 4-nitroanilina ($pK_{BH}=18,4$).

Tabela 5.5: Basicidade e sítios básicos totais das amostras de argila *in natura* e dos catalisadores.

Amostra	Basicidade (mmol.g^{-1})						Total
	$pK_{BH}=3,3$	$pK_{BH}=6,8$	$pK_{BH}=8,8$	$pK_{BH}=9,8$	$pK_{BH}=15$	$pK_{BH}=18,4$	
Argila 1	0,142	0,013	-	-	-	-	0,155
Argila 2	0,131	0,014	0,038	-	-	-	0,183
Argila 3	0,052	0,045	-	-	-	-	0,097
KF-Argila 1	-	0,216	0,019	0,020	-	-	0,255
KF-Argila 2	-	0,198	0,026	0,026	-	-	0,250
KF-Argila 3	-	-	0,059	0,059	-	-	0,118

Observando a Tabela 5.5 verifica-se que, quando utilizados os indicadores de Hammett que possuem maior valor de pK_{BH} , tais como 4-nitroanilina e 2,4-dinitroanilina, não foram detectados sítios básicos, o que indica que nenhuma amostra usada no decorrer do trabalho possui sítios ativos com força muito elevada. Comparando as três argilas, a Argila 2 possui um número maior de sítios básicos totais e, dentre as argilas, é a única que possui sítios básicos em pK_{BH} de 8,8. A Argila 1 possui um número de sítios básicos totais um pouco inferior, enquanto a Argila 3 quando comparada a Argila 2 tem aproximadamente a metade de sítios básicos.

O catalisador KF-Argila 1 possui o maior número de sítios básicos, seguido pelos catalisadores KF-Argila 2 e KF-Argila 3. Comparando as três argilas é possível afirmar que a Argila 1 foi a que mais aumentou o número de sítios básicos com o tratamento com KF, apresentando um aumento de sítios básicos de aproximadamente 64 %, enquanto as argilas 2 e 3 aumentaram em 36 % e 21 % respectivamente.

Com as amostras dos catalisadores também foi realizado o teste de lixiviação, de forma a verificar uma possível perda da basicidade pela lixiviação dos sítios básicos, o que poderia levar a uma diminuição da atividade catalítica em uma reação de transesterificação.

Os resultados encontrados no teste de lixiviação estão organizados na Tabela 5.6. O catalisador KF-Argila 1 possui menor basicidade potencialmente lixiviável frente ao tratamento com água, seguido dos catalisadores KF-Argila 2 e 3. Portanto, acredita-se que, dentre os três catalisadores testados, ele apresenta melhores condições de ser usado como catalisador heterogêneo, em reações de transesterificação para produção de ésteres metílicos, onde possivelmente os ésteres metílicos apresentariam menor concentração de elementos provenientes do catalisador.

Tabela 5. 6: Teste de lixiviação dos catalisadores KF-Argila.

Material	Basicidade lixiviável (mmol.g⁻¹)
KF-Argila 1	0,0060
KF-Argila 2	0,0198
KF-Argila 3	0,0507

5.2. Caracterização das amostras obtidas nos testes preliminares

O óleo de soja utilizado para produção dos ésteres metílicos possui índice de acidez de 0,051 mg de KOH/g. O valor baixo era esperado, pois óleos refinados não possuem teores significativos de ácidos graxos livres em sua composição, devido a reduzida acidez do óleo não é necessário realizar nenhum tratamento prévio para utilizá-lo nas reações de transesterificação. A determinação do índice de acidez foi realizada de acordo com o método usado pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

Testes preliminares foram realizados, com os catalisadores KF-Argila 1, KF-Argila 2 e KF-Argila 3, cujas condições reacionais estão descritas no item 4.3.1. O teor de ésteres metílicos obtidos nas três reações foi analisado por cromatografia de permeação em gel. A partir dos resultados obtidos na análise por GPC e FRX acredita-se que razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode influenciar no rendimento da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. O catalisador KF-Argila 1 se mostrou com maior seletividade na reação de transesterificação, apresentando um rendimento de 65,66 %, seguido do catalisador KF-Argila 2 com rendimento de 39,10 % e a reação utilizando o catalisador KF-Argila 3 apresentou o menor rendimento que foi de 27,89 %. De acordo com os resultados obtidos um planejamento experimental foi elaborado.

5.3. Planejamento experimental

5.3.1. Planejamento experimental para o catalisador KF-Argila 1

Na Tabela 5.7 é possível observar a porcentagem de conversão de óleo de soja em ésteres metílicos, e relacionar os resultados com as condições experimentais utilizadas para o catalisador KF-Argila 1.

Tabela 5. 7: Planejamento experimental para catalisador KF-Argila 1.

Experimento	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Razão molar	Conversão (%)
1	15	80	1:6	76,16
2	15	80	1:9	68,48
3	15	50	1:6	76,37
4	15	50	1:9	43,87
5	25	80	1:6	71,87
6	25	80	1:9	89,19
7	25	50	1:6	32,49
8	25	50	1:9	81,70
PC*	20	65	1:7,5	61,60
PC*	20	65	1:7,5	63,39

* Ponto central

A partir dos dados fornecidos e usando o programa Statistica 7.0 é possível obter-se uma estimativa dos efeitos lineares e, da interação das variáveis independentes, ao nível de 95% de confiança para o catalisador KF-Argila 1. Estes resultados são apresentados na Figura 5.18, a partir deles tem-se que os efeitos lineares da variável temperatura (T), é significativo enquanto as variáveis quantidade de catalisador (C) e razão molar óleo:metanol (RM) não foram significativas. O fator de interação entre a quantidade de catalisador e a razão molar foram estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança, possuindo maior influência que a variável temperatura. Os outros efeitos de interação entre as variáveis não foram significativos. Também se observa na Figura 5.18 que somente a interação entre a temperatura e razão molar possui um efeito negativo, não possuindo grande influência sobre os resultados, pois não é significativa.

Com os resultados de efeito de cada uma das variáveis tem-se que possivelmente o melhor rendimento pode ser alcançado nas condições com maior quantidade de cada variável, ou seja, T = 80 °C, RM = 1:9 e C = 25 %.

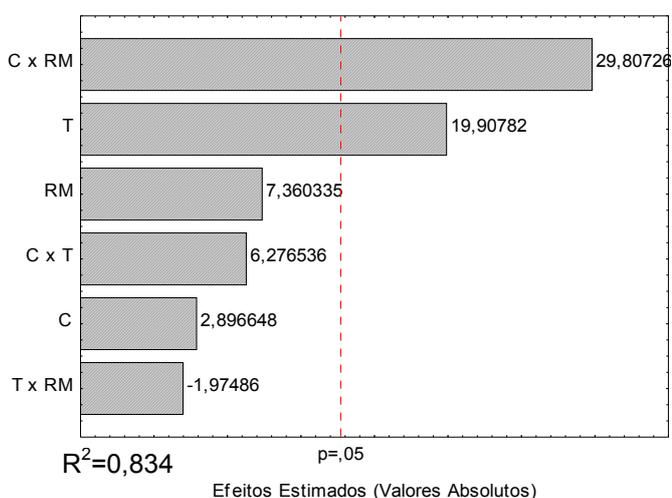


Figura 5. 18: Estimativa dos efeitos lineares e interações das variáveis para o catalisador KF-Argila 1.

Considerando apenas as variáveis que possuem efeito significativo a equação obtida para o teor de ésteres é dada pela equação:

$$\text{Teor de ésteres} = 66,51 + 8,91 \times T + 13,39 \times C \times RM \quad \text{Onde}$$

T = temperatura, C = quantidade de catalisador, RM = razão molar.

A análise do ajuste do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA). A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 5.8 tem-se um valor de F calculado de 208,352, superior ao F tabelado (5,32), portanto o modelo é válido com 95% de confiança. Desta forma como o coeficiente de determinação foi de 0,834, significa que 83,4 % das variações são explicadas pelo modelo e que este pode ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 5. 8: ANOVA para o catalisador KF-Argila 1.

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância (%)
					Cal.	Est.	
	Regressão	2670,242	8	333,780	208,352	5,32	<0,05
KF – Argila 1	Resíduos	1,602	1	1,602			
	Total	2671,844	9				

Na Figura 5.19 é apresentado o gráfico dos valores previstos *versus* valores observados experimentalmente, onde os pontos estão próximos da reta, com uma baixa dispersão, resultado de um modelo eficaz.

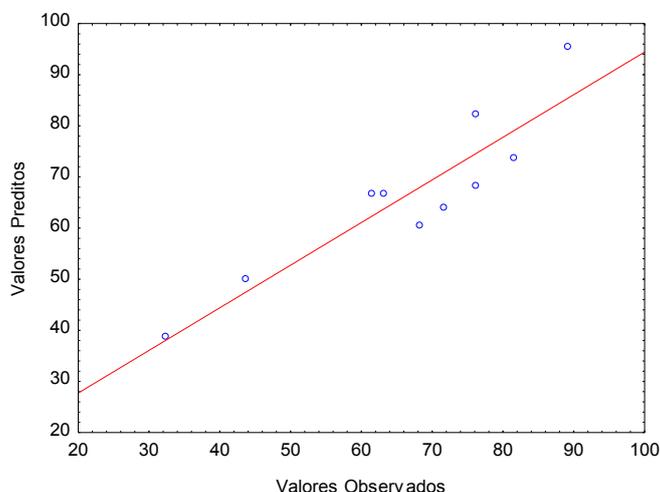


Figura 5. 19: Valores previstos pelo modelo x valores observados nos experimentos para o catalisador KF-Argila 1.

As superfícies de resposta permitem a definição das condições que maximizam as conversões de óleo de soja em ésteres metílicos nas reações de

transesterificação. Nas Figuras 5.20 a 5.25 estão representadas as superfícies de resposta para as reações utilizando o catalisador KF-Argila 1.

Nas superfícies de resposta das Figuras 5.20 e 5.21 é possível perceber que, melhores conversões podem ser alcançados quando utiliza-se quantidades de catalisador abaixo de 18% com razão molar de metanol inferior, ou ainda quantidades de catalisador acima de 22% e maior razão molar.

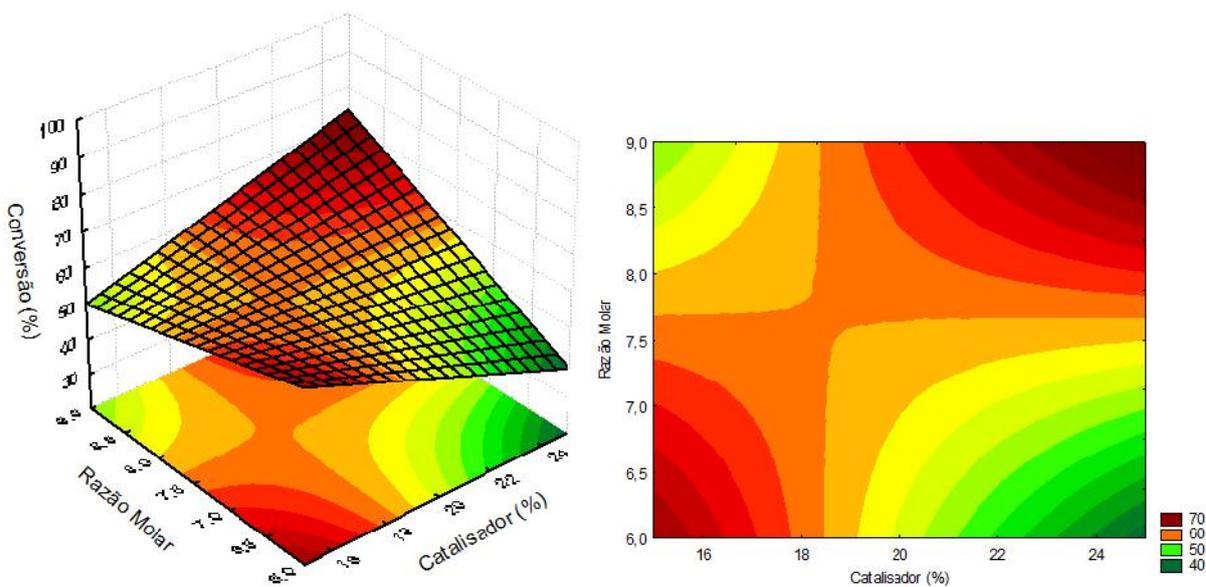


Figura 5. 20: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 1 x razão molar, temperatura de 50 °C.

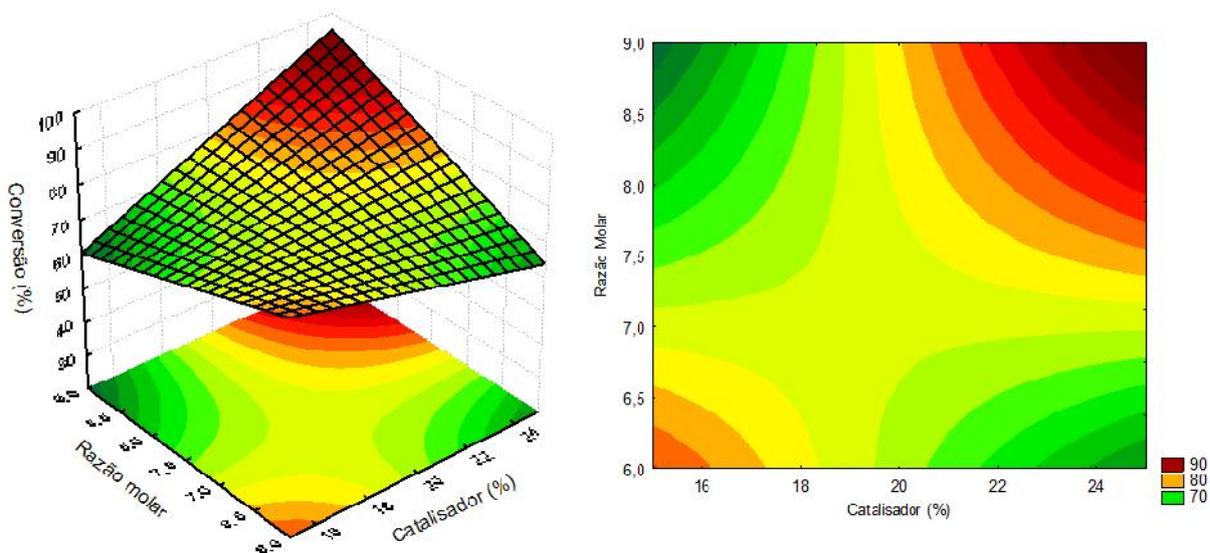


Figura 5. 21: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 1 x razão molar, temperatura de 80 °C.

Um importante aspecto pode ser percebido nas superfícies de resposta das Figuras 5.22 e 5.23, utilizando uma menor razão molar óleo de soja metanol, temperaturas mais elevadas e menores quantidades de catalisador são necessários para um melhor rendimento, enquanto em reações envolvendo maiores razões molares, um melhor rendimento é alcançado com maiores temperaturas e quantidades de catalisador.

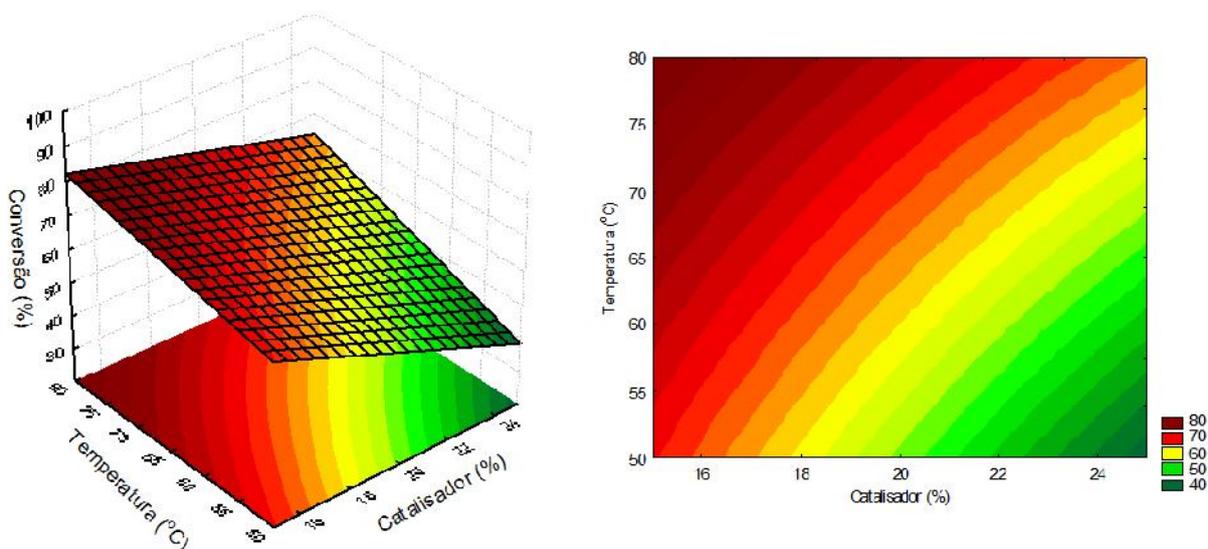


Figura 5. 22: Superfícies de resposta catalisador $KF-Argila\ 1 \times$ temperatura, razão molar 1:6.

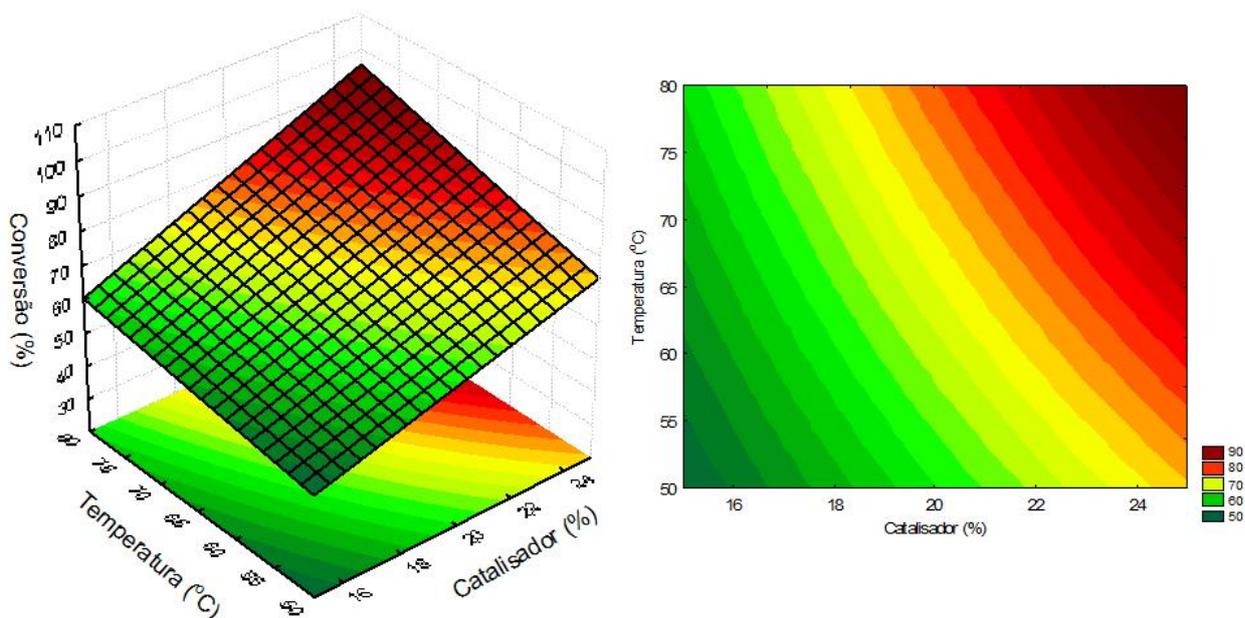


Figura 5. 23: Superfícies de resposta catalisador $KF-Argila\ 1 \times$ temperatura, razão molar 1:9.

Com os resultados das superfícies de resposta das Figuras 5.24 e 5.25 é possível perceber que para alcançar melhores rendimentos, utilizando menor proporção de catalisador são necessárias maiores temperaturas e uma menor razão molar. Enquanto que, para reações utilizando maior proporção de catalisador, melhores rendimentos são alcançados com maiores temperaturas e quantidade de metanol.

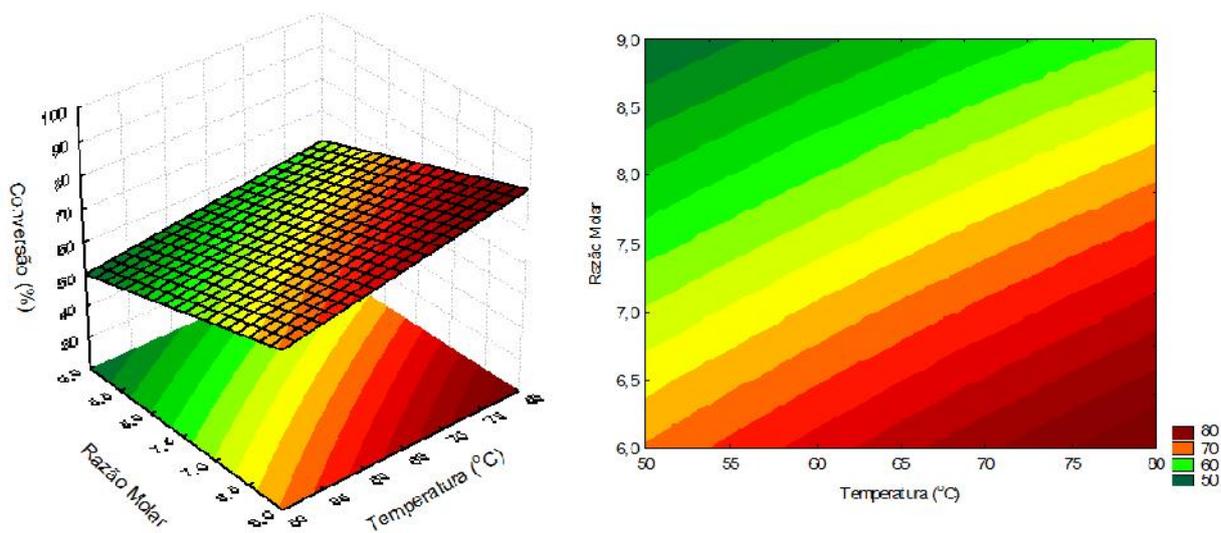


Figura 5. 24: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 15% de catalisador KF-Argila 1-

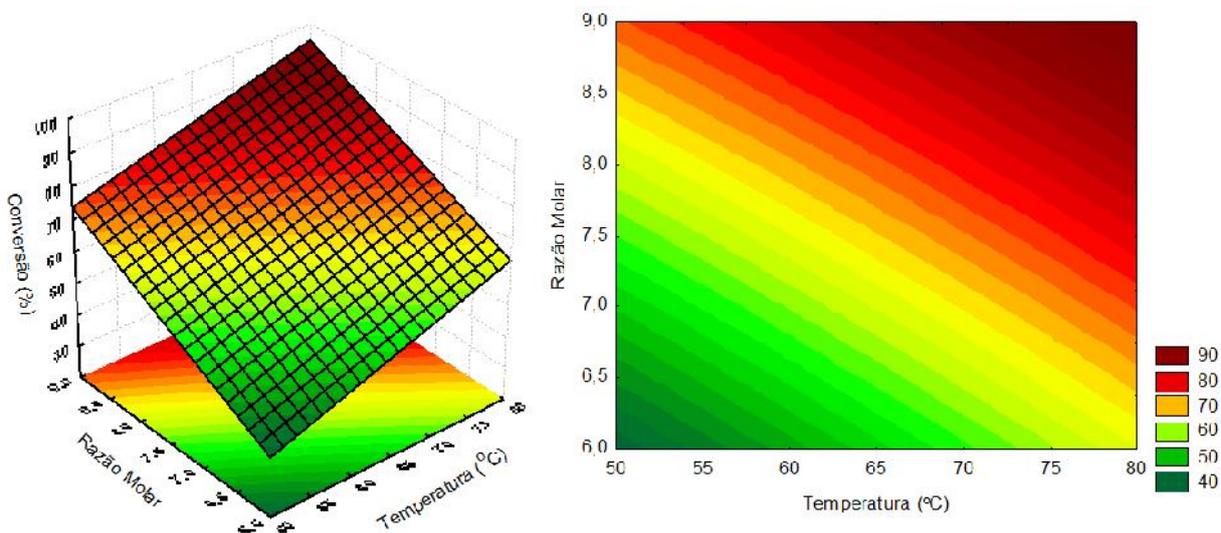


Figura 5. 25: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 25 % de catalisador KF-Argila 1-

5.3.2. Planejamento experimental para o catalisador KF-Argila 2

A porcentagem de conversão de óleo de soja em ésteres metílicos e, a relação com as condições experimentais utilizadas para o catalisador KF-Argila 2 podem ser observadas na Tabela 5.9.

Tabela 5. 9: Planejamento experimental para catalisador KF-Argila 2.

Experimento	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Razão molar	Conversão (%)
1	15	80	1:6	56,98
2	15	80	1:9	70,22
3	15	50	1:6	74,42
4	15	50	1:9	82,58
5	25	80	1:6	76,60
6	25	80	1:9	76,46
7	25	50	1:6	47,62
8	25	50	1:9	72,18
PC*	20	65	1:7,5	55,60
PC*	20	65	1:7,5	56,25

* Ponto central

Utilizando o programa Statistica 7.0 tem-se uma estimativa dos efeitos lineares e, das interações das variáveis independentes, ao nível de 95% de confiança. Os resultados podem ser observados na Figura 5.26, onde o efeito linear da variável razão molar (RM) é significativo, enquanto o efeito das variáveis temperatura (T) e quantidade de catalisador (C) não foram significativos. O fator de interação entre temperatura e quantidade de catalisador são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança, possuindo maior influência que a variável razão molar, o fator de interação

entre temperatura e razão molar é negativamente significativo ao nível de 95% de confiança.

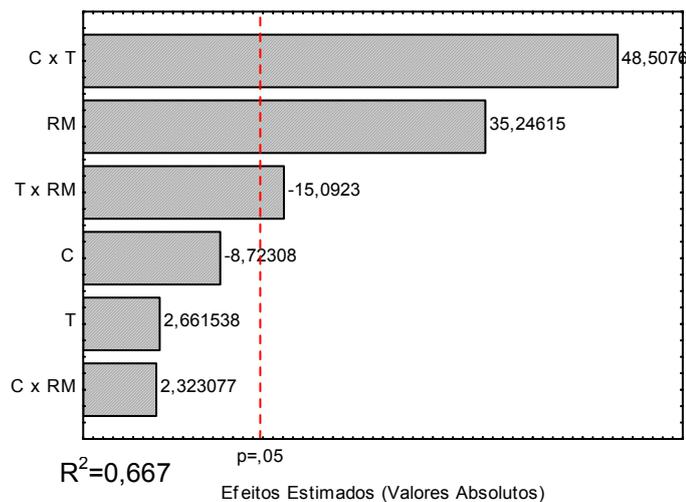


Figura 5. 26: Estimativa dos efeitos lineares e interações das variáveis para o catalisador KF-Argila 2.

Considerando apenas as variáveis que possuem efeito significativo a equação obtida para o teor de ésteres é dada pela equação:

$$\text{Teor de ésteres} = 66,89 + 5,72 \times \text{RM} + 7,88 \times \text{C} \times \text{T} - 2,45 \times \text{T} \times \text{RM}$$

Onde: T = temperatura, C = quantidade de catalisador, RM = razão molar.

O ajuste do modelo foi realizado pela análise de variância (ANOVA). A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.10 tem-se um valor de F calculado de 733,306, superior ao F tabelado (5,32), portanto o modelo é válido com 95% de confiança. Desta forma como o coeficiente de determinação foi de 0,667, significa que 66,7 % das variações são explicadas pelo modelo e que este pode ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 5. 10: ANOVA para o catalisador KF-Argila 2.

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância (%)
					Cal.	Est.	
KF – Argila 2	Regressão	1237,821	8	154,728	733,306	5,32	<0,05
	Resíduos	0,211	1	0,211			
	Total	1238,032	9				

Na Figura 5.27 tem-se o gráfico dos valores previstos versus valores observados experimentalmente, nele observa-se que os pontos estão próximos da reta ($y=x$), a baixa dispersão também mostra que o modelo é eficaz.

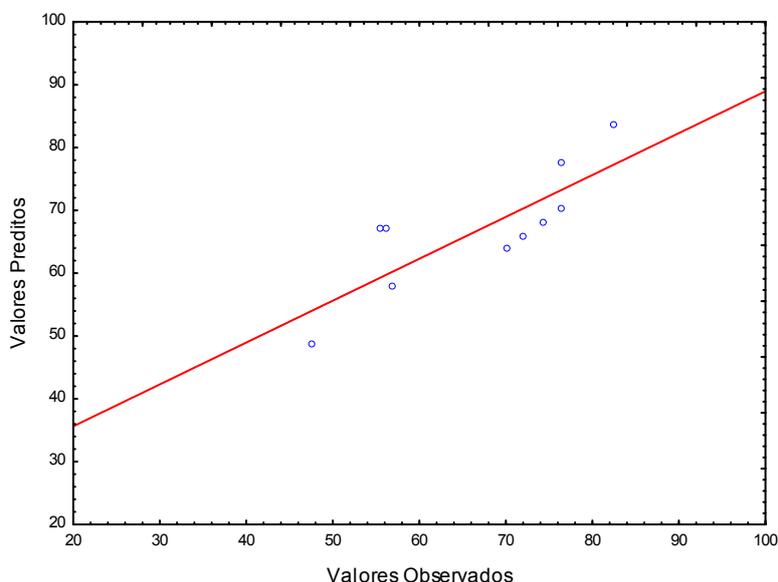


Figura 5. 27:Valores previstos pelo modelo x valores observados nos experimentos para o catalisador KF-Argila 2.

É possível definir as condições que maximizam as conversões de óleo de soja em ésteres metílicos através da utilização de superfícies de resposta. Nas Figuras 5.28 a 5.33 estão representadas as superfícies de resposta para as reações utilizando o catalisador KF-Argila 1.

O catalisador KF-Argila 2 apresenta algumas diferenças no comportamento durante as condições utilizadas quando comparado ao catalisador 1, isso possivelmente ocorre devido a diferente composição química entre os dois catalisadores, que influencia diretamente na conversão dos ésteres metílicos.

Nas Figuras 5.28 e 5.29 é possível perceber que utilizando temperaturas inferiores, melhores rendimentos são alcançados com menor quantidade de catalisador e maior volume de metanol, enquanto que reações utilizando

temperaturas mais elevadas apresentam melhores conversões com maiores quantidades de catalisador e metanol.

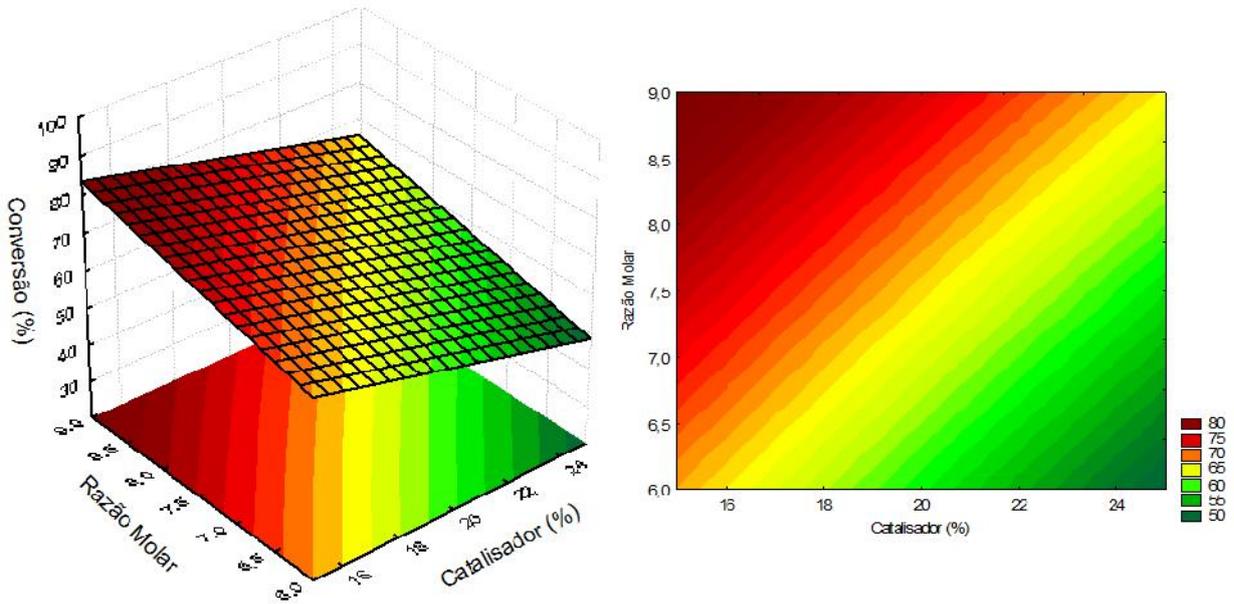


Figura 5. 28: Superfícies de resposta catalisador $KF-Argila 2 \times$ razão molar, temperatura de 50 °C.

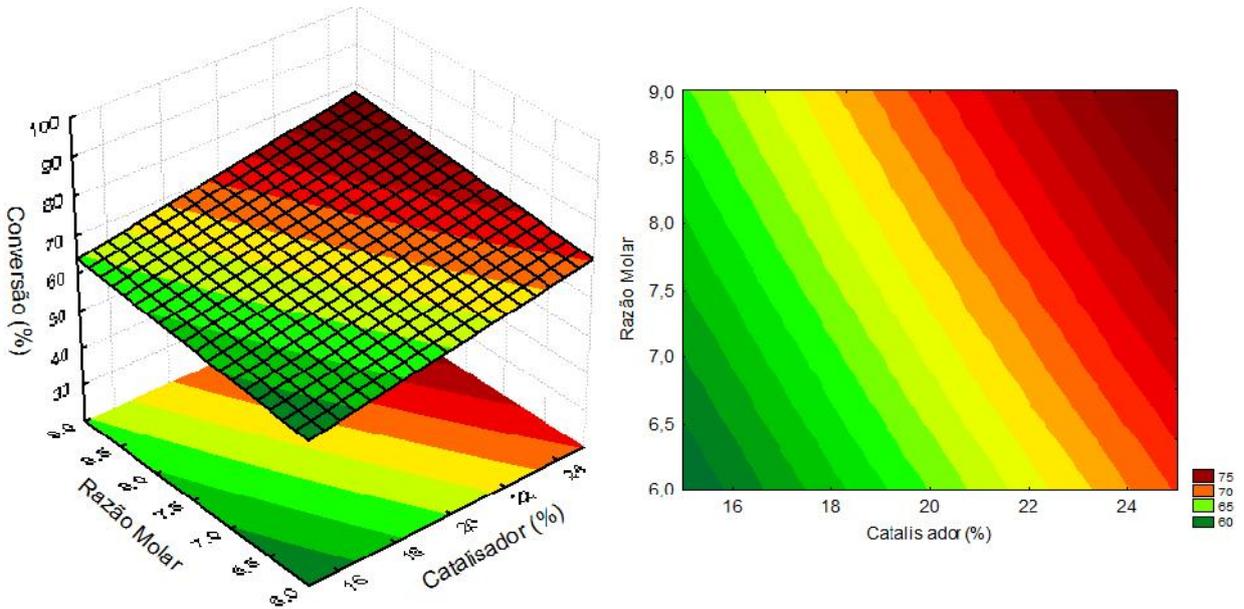


Figura 5. 29: Superfícies de resposta catalisador $KF-Argila 2 \times$ razão molar, temperatura de 80 °C.

Através das superfícies de resposta das Figuras 5.30 e 5.31, é possível verificar um comportamento análogo no rendimento de reações utilizando valores maiores ou menores de razão molar, em ambos os casos maiores conversões são alcançadas quando menores temperaturas e quantidades de

catalisador são usados, ou ainda quando quantidades maiores de catalisador e temperaturas mais altas são usadas.

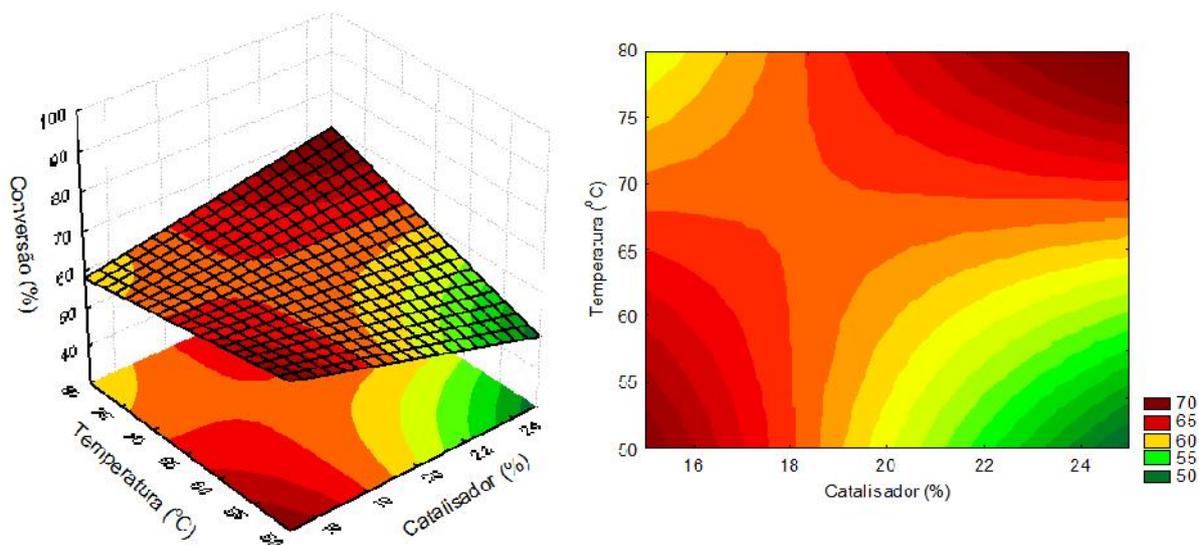


Figura 5. 30: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 2 x temperatura, razão molar 1:6.

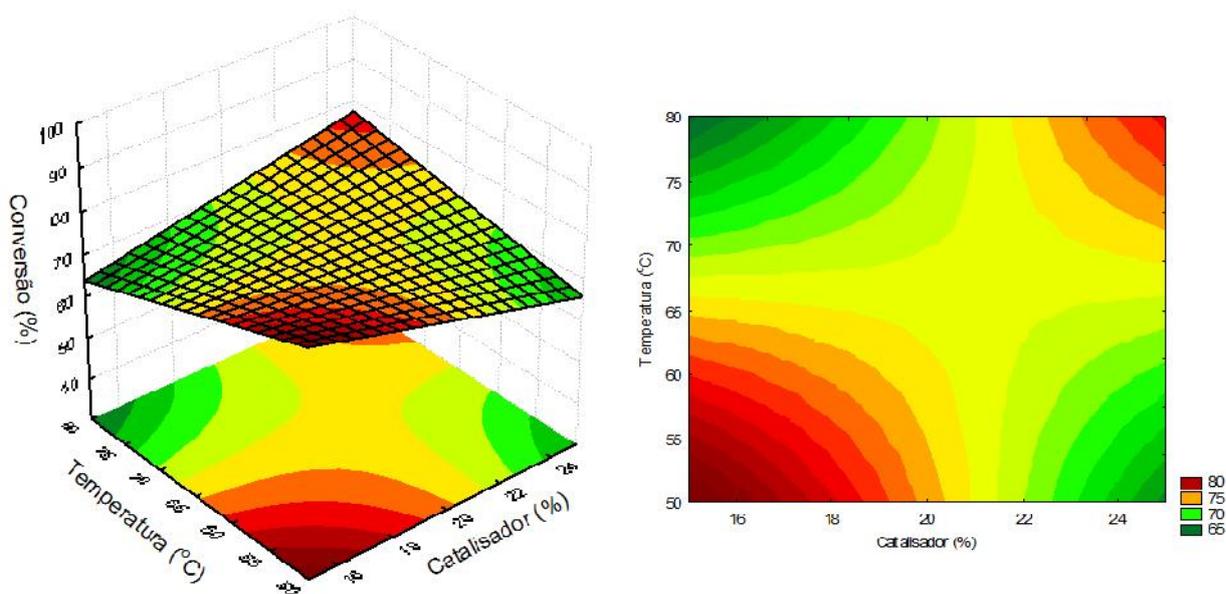


Figura 5. 31: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 2 x temperatura, razão molar 1:9.

Ainda para o catalisador KF-Argila 2 quando utiliza-se menor quantidade de catalisador, uma maior quantidade de metanol e menor temperatura são necessários para alcançar melhores rendimentos de reação. Para maiores quantidades de catalisador, conversões mais altas são alcançadas com

volumes maiores de metanol e temperaturas mais altas, como pode ser observado nas Figuras 5.32 e 5.33.

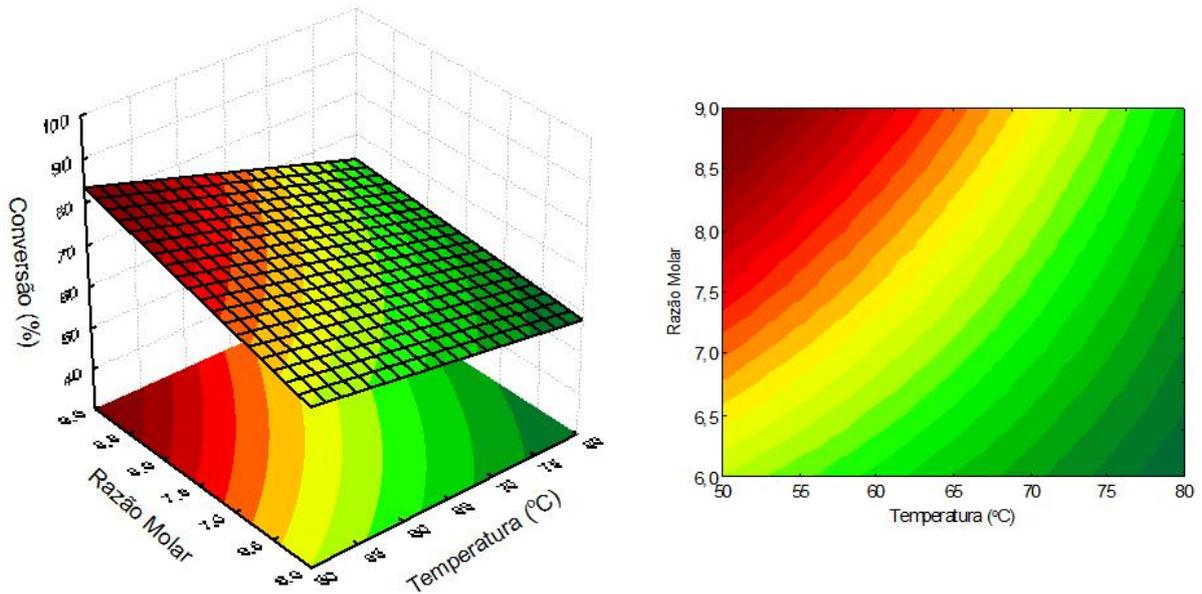


Figura 5. 32: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 15% de catalisador KF -Argila 2.

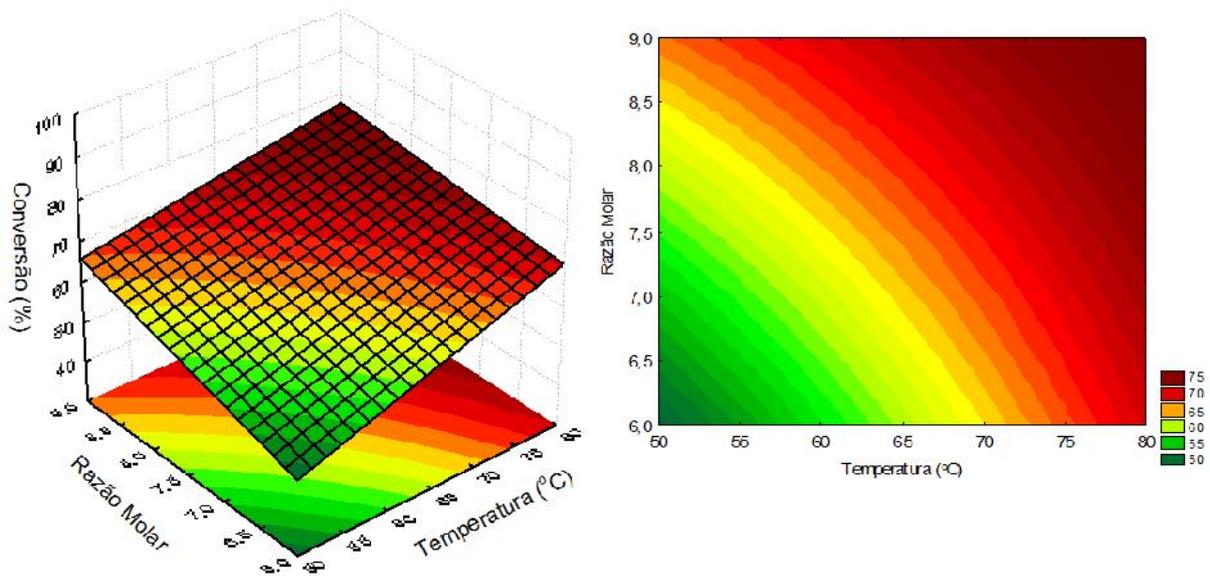


Figura 5. 33: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 25% de catalisador KF -Argila 2.

5.3.3. Planejamento experimental para o catalisador KF-Argila 3

Na Tabela 5.11 esta descrito a porcentagem de conversão de óleo de soja em ésteres metílicos, relacionando os resultados com as condições experimentais utilizadas para o catalisador KF-Argila 3.

Tabela 5. 11: Planejamento experimental para catalisador KF-Argila 3.

Experimento	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Razão molar	Conversão (%)
1	15	80	1:6	56,04
2	15	80	1:9	69,30
3	15	50	1:6	58,74
4	15	50	1:9	79,49
5	25	80	1:6	65,06
6	25	80	1:9	76,71
7	25	50	1:6	68,96
8	25	50	1:9	74,31
PC*	20	65	1:7,5	70,41
PC*	20	65	1:7,5	68,86

* Ponto central

A partir das variáveis e resultados obtidos e usando o programa Statistica 7.0 é possível realizar uma estimativa dos efeitos lineares e, da interação das variáveis independentes, ao nível de 95% de confiança para o catalisador KF-Argila 3.

Os resultados podem ser observados na Figura 5.34, através deles tem-se que os efeitos lineares sobre a razão molar (RM), são significativos, enquanto as variáveis temperatura (T) e quantidade de catalisador (C) não foram significativas. As interações entre as variáveis não foram significativas. A variável temperatura e as interações quantidade de catalisador com razão

molar e, temperatura com razão molar, apesar de não ser significativos tem influencia negativa sobre a conversão nas reações de transesterificação.

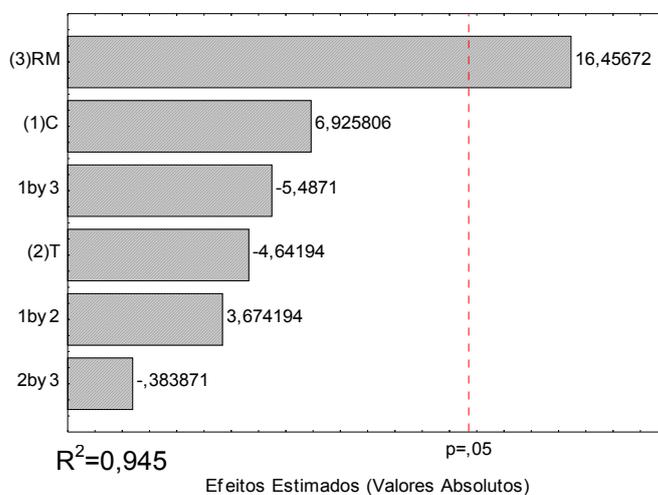


Figura 5. 34: Estimativa dos efeitos lineares e interações das variáveis para o catalisador KF-Argila 3.

Considerando apenas as variáveis que possuem efeito significativo a equação obtida para o teor de ésteres é dada pela equação:

$$\text{Teor de ésteres} = 68,78 + 6,38 \times \text{RM}$$

Onde: RM = razão molar óleo:metanol.

A análise do ajuste do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA). A partir dos resultados apresentados na tabela 5.12 tem-se um valor de F calculado de 50,666, superior ao F tabelado (5,32), portanto o modelo é válido com 95% de confiança. Desta forma como o coeficiente de determinação foi de 0,945, significa que 94,5 % das variações são explicadas pelo modelo e que este pode ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 5. 12: ANOVA para o catalisador KF-Argila 3.

Parâmetro	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de significância (%)
					Cal.	Est.	
KF – Argila 3	Regressão	486,882	8	60,860	50,666	5,32	<0,05
	Resíduos	1,2012	1	1,2012			
	Total	488,0828	9				

Na Figura 5.35 tem-se o gráfico dos valores previstos versus valores observados experimentalmente, nele observa-se que os pontos estão próximos da reta ($y=x$), a baixa dispersão dos pontos também mostra que o modelo é eficaz.

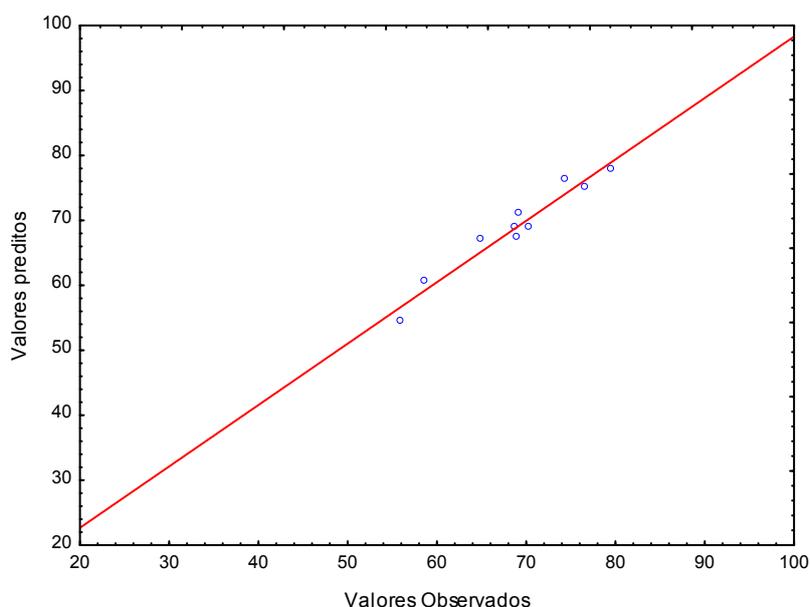


Figura 5. 35: Valores previstos pelo modelo x valores observados nos experimentos para o catalisador KF-Argila 3.

Utilizando metodologias de superfície de resposta é possível definir as condições que maximizam as conversões de óleo de soja em ésteres metílicos nas reações de transesterificação.

Nas Figuras 5.36 a 5.41 estão representadas as superfícies de resposta para as reações utilizando o catalisador KF-Argila 3 nas diferentes condições reacionais.

Observando as superfícies de resposta representadas nas Figuras 5.36 e 5.37 percebe-se que, aplicando o catalisador KF-Argila 3, independente da utilização de temperaturas inferiores ou superiores, existe a necessidade da utilização de maiores quantidades de catalisador e metanol, para obter maiores

conversões de óleo de soja em ésteres metílicos nas reações de transesterificação.

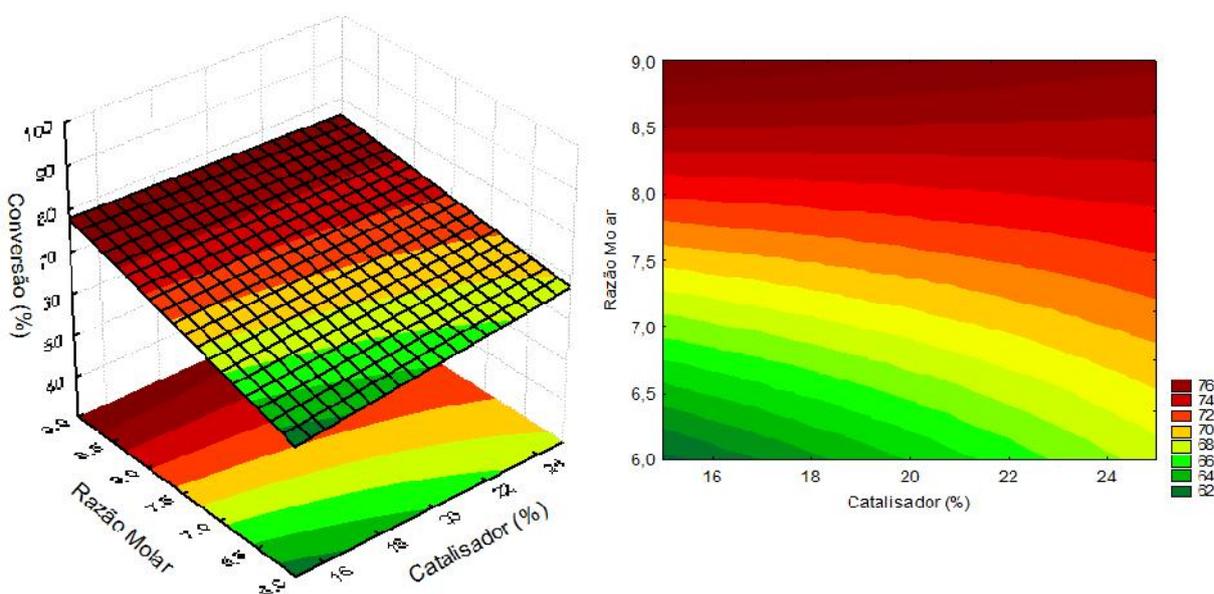


Figura 5. 36: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 3 x razão molar, temperatura de 50 °C.

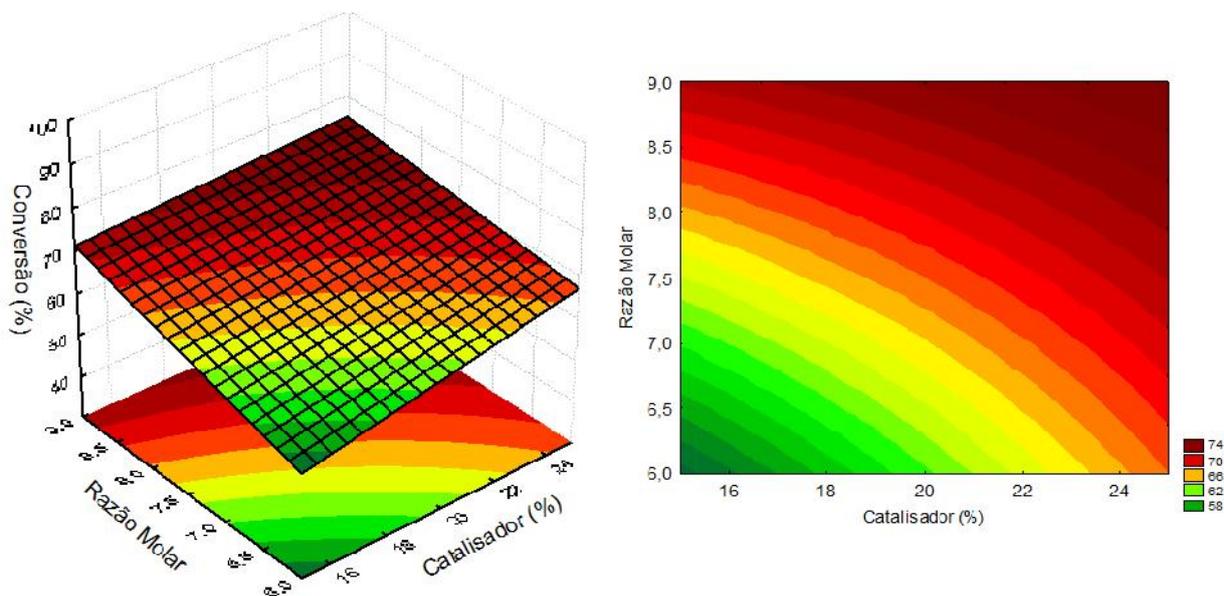


Figura 5. 37: Superfícies de resposta catalisador KF-Argila 3 x razão molar, temperatura de 80 °C.

Nas Figuras 5.38 e 5.39 é possível observar que, utilizando menor razão molar de metanol na reação, menores temperaturas e maiores quantidades de catalisador são necessários para obtenção de um melhor rendimento. Entretanto quando usada maior razão molar de metanol, deve-se aplicar

menores temperaturas e quantidades de catalisador, para obter melhores rendimentos da reação.

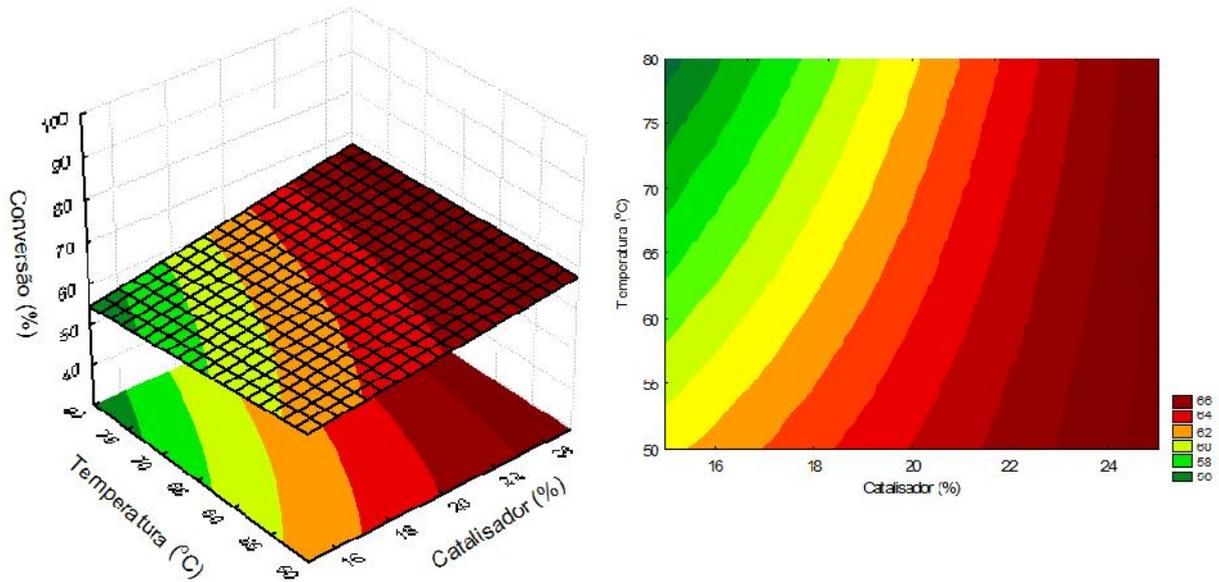


Figura 5. 38: Superfícies de resposta catalisador $KF-Argila\ 3 \times$ temperatura, razão molar 1:6.

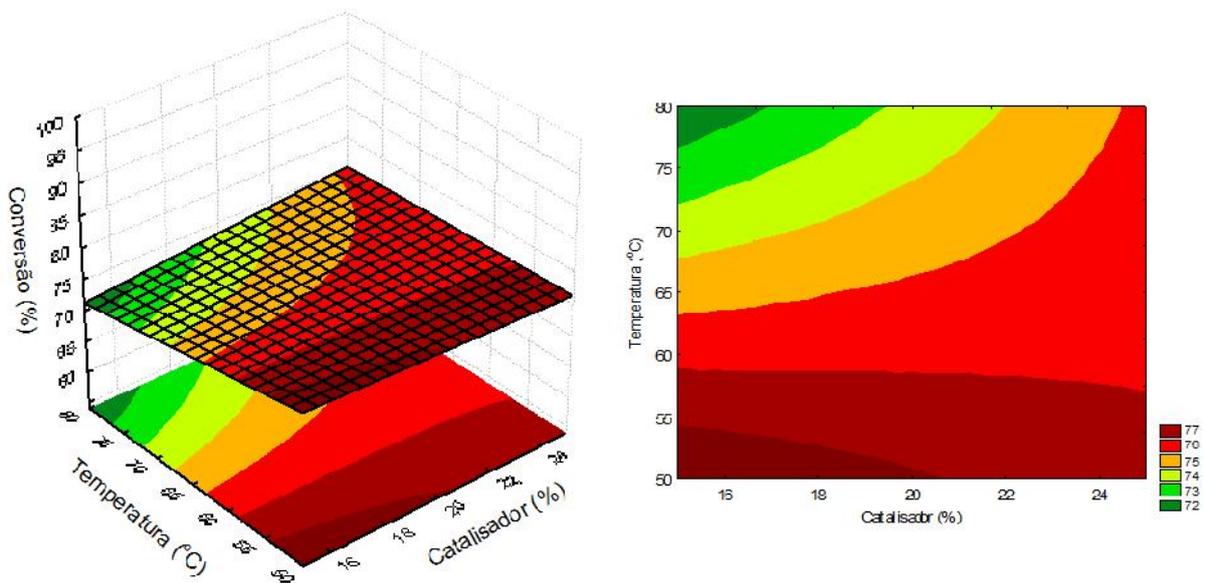


Figura 5. 39: Superfícies de resposta catalisador $KF-Argila\ 3 \times$ temperatura, razão molar 1:9.

Nas Figuras 5.40 e 5.41 é observado que, independente da quantidade de catalisador utilizada no planejamento experimental, uma maior quantidade de metanol e menor temperatura, são necessários para obtenção de um melhor rendimento.

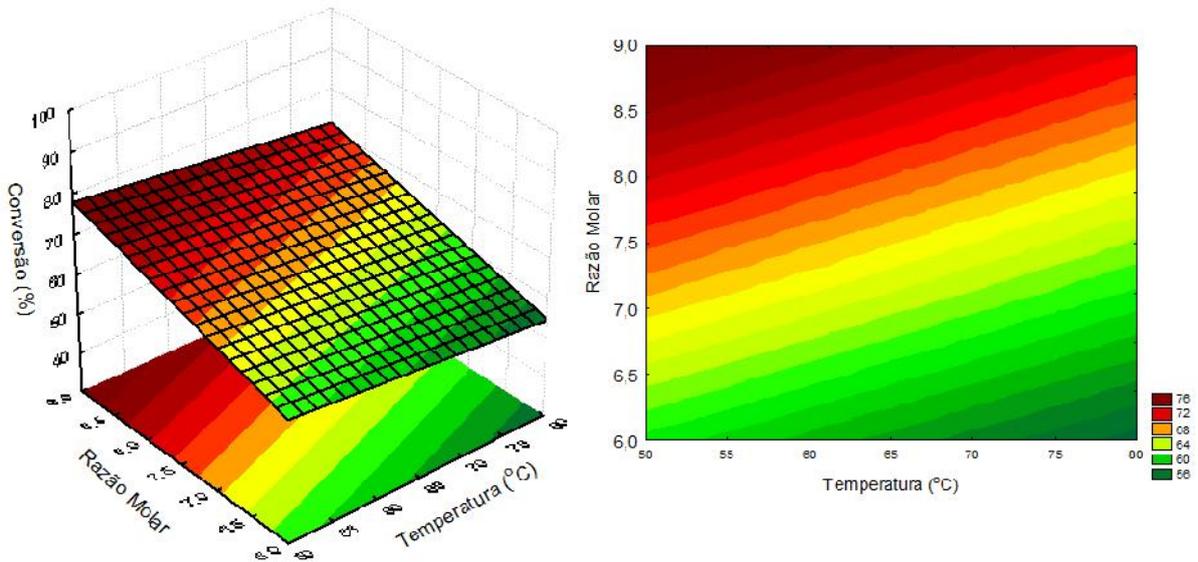


Figura 5. 40: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 15 % de catalisador KF-Argila 3-

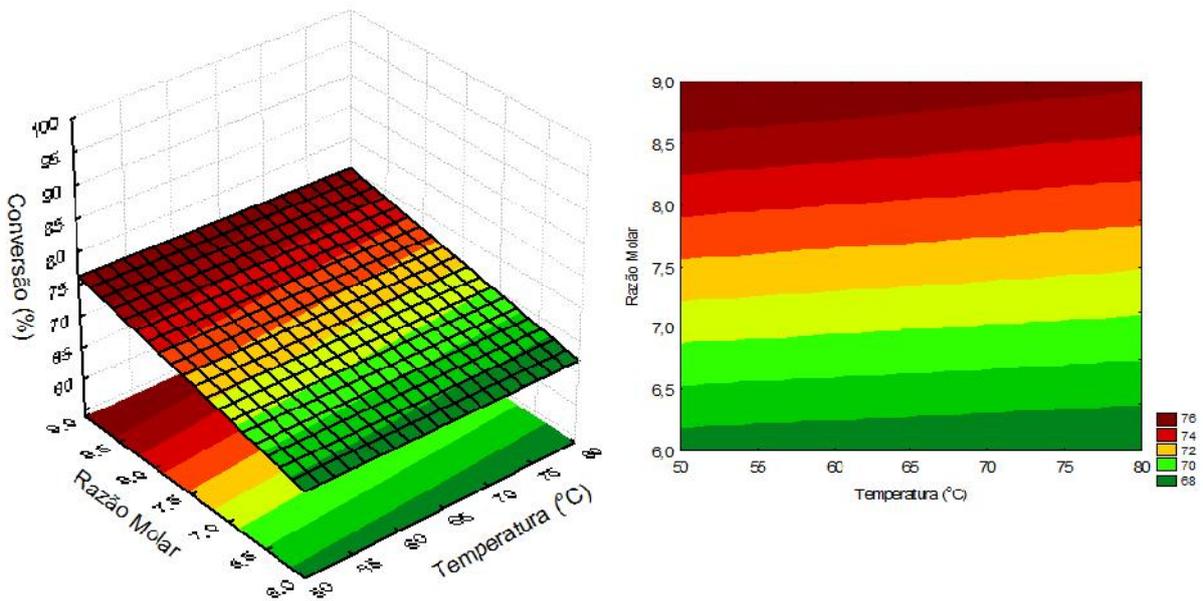


Figura 5. 41: Superfícies de resposta temperatura x razão molar, 25 % de catalisador KF-Argila 3-

5.4. Caracterização dos ésteres metílicos obtidos utilizando as condições experimentais previstas no planejamento experimental

Através das condições experimentais utilizadas tem-se que, nas diversas reações, o catalisador KF-Argila 1 apresentou a reação com maior conversão de óleo em éster metílico. Os resultados de conversão para os três catalisadores podem ser observados na Tabela 5.13.

Tabela 5. 13: Resultado de conversões para os três catalisadores.

Amostra	KF-Argila 1	KF-Argila 2	KF-Argila 3
1	76,16	56,98	56,04
2	68,48	70,22	69,30
3	76,37	74,42	58,74
4	43,87	82,58	79,49
5	71,87	76,60	65,06
6	89,19	76,46	76,71
7	32,49	47,62	68,96
8	81,70	72,18	74,31
PC*	61,60	55,60	70,41
PC*	63,39	56,25	68,86

Na Figura 5.42 é possível observar o cromatograma do experimento que apresentou o melhor rendimento, onde foi utilizado o catalisador KF-Argila 1. Os ésteres metílicos obtidos são característicos do produto de transesterificação de óleo de soja com metanol (MARQUES, 2010).

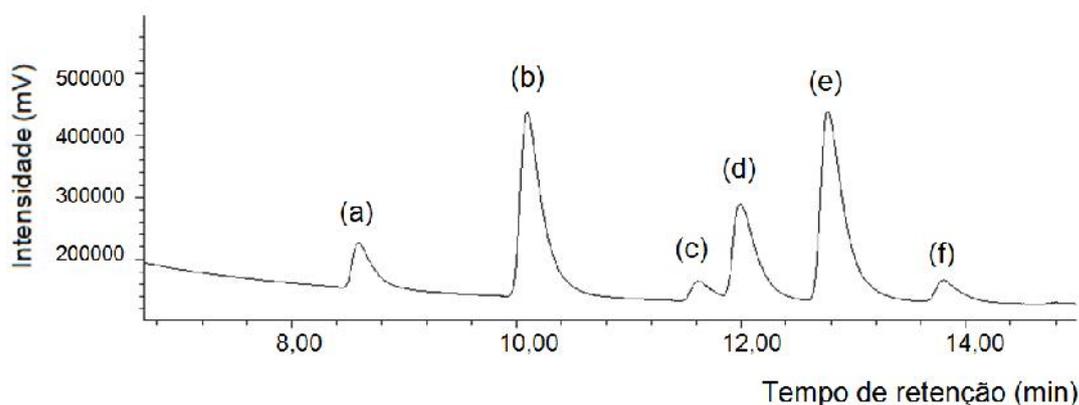


Figura 5. 42: Cromatograma da amostra com maior teor de ésteres metílicos, onde os picos representam os ésteres: (a) palmitato de metila, (b) heptadecanoato de metila-padrão interno, (c) estearato de metila, (d) oleato de metila, (e) linoleato de metila e (f) linolenato de metila.

5.5. Teste de catálise com as argilas *in natura*

Após a obtenção dos resultados das reações, foi realizado um ensaio reacional com cada uma das argilas *in natura*. Para as três argilas foram utilizadas as condições da reação com o melhor rendimento. Desta forma as condições utilizadas foram 25% catalisador, temperatura de 80 °C, razão molar óleo de soja:metanol 1:9. Os resultados do teste encontram-se na Tabela 5.14, onde é possível perceber que, nenhuma das argilas *in natura* utilizadas é um catalisador eficiente para as reações de transesterificação de óleo de soja. Portanto, acredita-se que o tratamento de argilas *in natura* com solução de KF, é realmente eficaz para o desenvolvimento de catalisadores com potencial para produção de ésteres metílicos.

Tabela 5. 14: Reações de transesterificação com argila *in natura*.

Amostra	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Razão molar	Conversão (%)
Argila 1	25	80	1:9	Não houve
Argila 2	25	80	1:9	Não houve
Argila 3	25	50	1:9	Não houve

5.6. Ensaio de reuso do catalisador

Realizou-se teste de reuso do catalisador KF-Argila 1, que foi o catalisador que apresentou o melhor rendimento, de forma a verificar sua eficácia como catalisador heterogêneo através da aplicação em sucessivas reações.

As condições usadas nas reações e as respectivas conversões estão expostas na Tabela 5.15.

Tabela 5. 15: Resultados do teste de reuso do catalisador KF-Argila 1.

Catalisador	Catalisador (g)	Temperatura (°C)	Razão molar	Conversão (%)
KF-Argila 1				
1ª Reação	5,0076	80	1:9	89,19
2ª Reação	4,9632	80	1:9	69,46
3ª Reação	4,5921	80	1:9	46,23
4ª Reação	4,5069	80	1:9	37,03
5ª Reação	3,8552	80	1:9	4,30

A gradativa diminuição de conversão se deve não apenas a uma possível lixiviação do catalisador, mas também a perda de massa. A perda de massa do catalisador ocorre devido principalmente à etapa de recuperação e lavagem do mesmo.

5.7. Lixiviação das argilas *in natura* e dos catalisadores e determinação do teor de água no metanol utilizado

Com o teste de lixiviação em soxhlet verificou-se que, ocorre um maior percentual de lixiviação de potássio no catalisador KF-Argila 2, seguido do catalisador KF-Argila 3, enquanto a menor taxa de lixiviação de potássio ocorre no catalisador KF-Argila 1.

Os resultados da análise de lixiviação de potássio estão descritos na tabela 5.16.

Tabela 5. 16: Resultados de lixiviação em soxhlet das argilas in natura e dos catalisadores.

Lixiviação			
Amostra	Massa inicial (g)	Perda percentual (%)	Potássio lixiviado (mg/mL)
Argila 1	1,0020	1,80	0
Argila 2	1,0097	1,78	0
Argila 3	1,0100	2,08	0
KF-Argila 1	1,0118	5,37	0,49
KF-Argila 2	1,0080	6,02	1,04
KF-Argila 3	1,0257	4,40	0,63

O teste confirma os resultados obtidos no teste de lixiviação da análise quantitativa de basicidade, onde o catalisador KF-Argila 1 possui menor lixiviação.

A partir da quantidade de KF utilizado no tratamento da argila tem-se que 0,442 g de potássio estão presentes em 1 g de catalisador. Assim é possível calcular a quantidade de potássio nas amostras dos catalisadores que foram submetidos ao teste de lixiviação e, a quantidade total de potássio lixiviado em 150 mL de metanol (quantidade de metanol utilizada durante o refluxo). Os resultados podem ser observados na Tabela 5.17.

Tabela 5. 17: Comparação entre quantidade de potássio na amostra e quantidade de potássio lixiviado.

Catalisador	Amostra de catalisador (g)	Potássio na amostra(g)	Potássio lixiviado (%)
KF-Argila 1	1,0118	0,447	16,44
KF-Argila 2	1,0080	0,446	34,98
KF-Argila 3	1,0257	0,453	20,86

Com os resultados da tabela 5.17 é possível perceber que a quantidade de potássio lixiviado é relativamente pequena quando comparada a quantidade total de potássio contida na amostra.

Nos resultados de teor de umidade do metanol utilizado nos testes de lixiviação percebe-se que, as amostras de metanol dos catalisadores possuem menor umidade quando comparada com as argilas, isso ocorre devido ao caráter altamente higroscópico do KF presente nos catalisadores, que favorece a absorção de água presente no metanol. Os resultados de umidade obtidos por Karl Fischer podem ser observados na Tabela 5.18.

Tabela 5. 18: Resultados de umidade por Karl Fischer.

Amostra	Umidade (%)
Metanol comercial novo	0,10
Metanol comercial aberto a alguns meses	0,20
Argila 1	0,74
Argila 2	0,50
Argila 3	0,40
KF-Argila 1	0,37
KF-Argila 2	0,40
KF-Argila 3	0,34

A amostra de catalisador KF-Argila 2 possui maior teor de umidade, seguida da amostra de catalisadores KF-Argila 1 e 3 respectivamente. Esta diferença se deve a diferente composição química e estrutura morfológica dos catalisadores.

O aumento no teor de umidade no meio pode favorecer a lixiviação de potássio para o meio da reação, o que resulta em um processo homogêneo de conversão, baseado na formação de metóxido de potássio (SILVA *et al.*, 2012).

Um esquema de reação para formação de metóxido pode ser observado na Figura 5.43.



Figura 5. 43: Reação de formação de metóxido.

O catalisador KF-Argila 1, apesar de não apresentar o menor teor de umidade entre as três amostras de catalisador, possui a menor lixiviação de potássio, desta forma não houve uma significativa reação por catálise homogênea, comprovando a eficácia da catálise heterogênea.

5.8. Viscosidade dos produtos obtidos nas reações de transesterificação

O óleo de soja possui uma alta viscosidade e, isso pode ser explicado devido ao tamanho da cadeia dos triacilgliceróis, pois a viscosidade aumenta com o aumento da cadeia carbônica e, é inversamente proporcional ao número de insaturações. Desta forma as reações de transesterificação são largamente utilizadas para redução da viscosidade dos triglicerídeos pela conversão em ésteres metílicos, que possuem cadeias carbônicas mais curtas (GARCIA, 2006).

Devido a viscosidade inferior dos ésteres metílicos quando comparada aos triacilgliceróis, é possível relacionar a viscosidade das amostras, com a conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, quando estes são submetidos a reações de transesterificação com metanol.

Nas Figuras 5.44, 5.45 e 5.46 é possível observar os resultados de viscosidade absoluta em relação a conversão, das amostras dos ésteres metílicos obtidos nas reações de transesterificação dos três planejamentos experimentais.

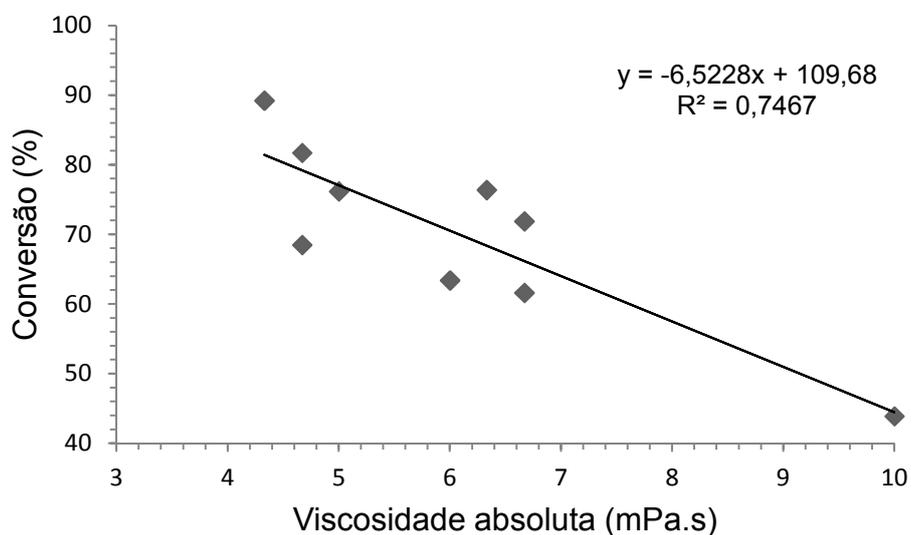


Figura 5. 44: Gráfico da viscosidade absoluta x conversão para o catalisador KF-Argila 1.

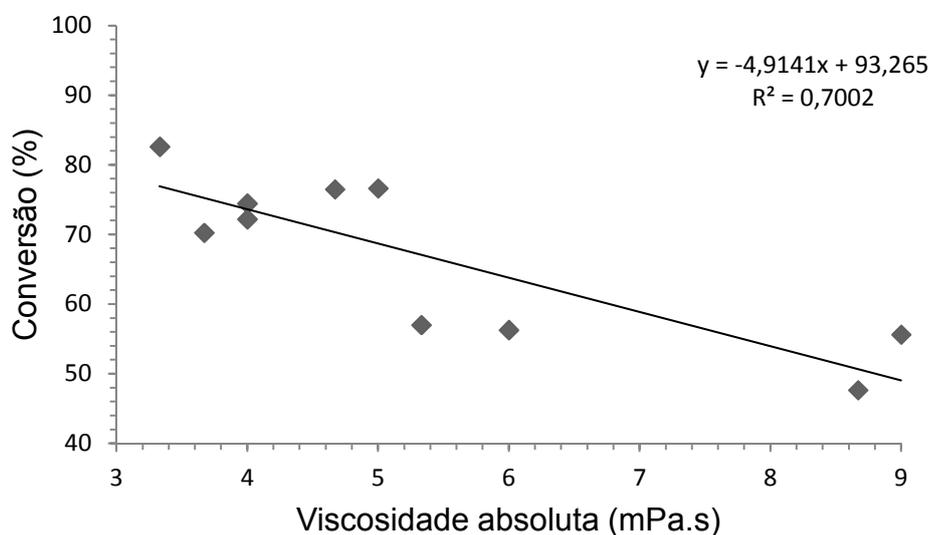


Figura 5. 45: Gráfico da viscosidade absoluta x conversão para o catalisador KF-Argila 2.

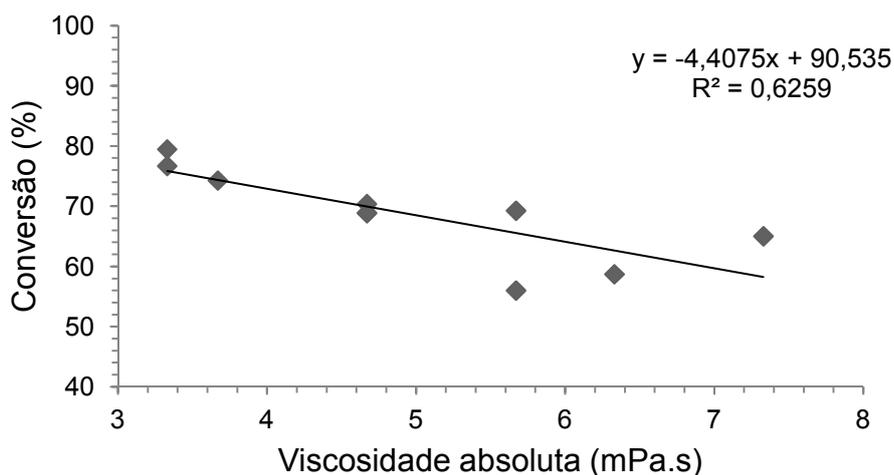


Figura 5. 46: Gráfico da viscosidade absoluta x conversão para o catalisador KF-Argila 3.

A partir dos resultados de viscosidade, percebeu-se que existe uma correlação entre a viscosidade medida e a conversão em ésteres metílicos.

Nas análises de viscosidade realizadas nos testes de reuso (Tabela 5.16) é possível verificar um gradativo aumento nos valores de viscosidade conforme a conversão diminui.

Tabela 5. 19: Viscosidade das amostras de ésteres metílicos obtidos das reações de reuso com catalisador KF-Argila 1.

Amostras	Conversão (%)	Viscosidade absoluta (mPa.s)
1ª Reação	89,19	4,33
2ª Reação	69,46	6,67
3ª Reação	46,23	7,33
4ª Reação	37,03	8,67
5ª Reação	4,30	15,67
Óleo de soja	-	44,00

Os resultados de viscosidade foram usados no trabalho como resultados complementares, porém como trata-se de uma técnica de baixo custo pode ser empregado em reações teste de produção de ésteres metílicos com a função de identificar possíveis conversões.

6. CONCLUSÕES

O uso de argilas tratadas com sal fluoreto de potássio é bastante promissor quando utilizado em reações de transesterificação, onde o catalisador se mostrou eficiente na conversão de óleo de soja em ésteres metílicos e, a metodologia de preparo dos catalisadores é bastante simples e, portanto reprodutível.

Os catalisadores desenvolvidos possuem características básicas, que foram constatadas pelas análises de basicidade com indicadores de Hammett. Existe uma correlação entre, o número de sítios ativos presente no catalisador e o percentual de conversão das reações, onde o catalisador KF-Argila 1 apresentou maior número de sítios ativos e também a reação com maior conversão.

Com as análises de FRX e DRX foi possível identificar a composição química e mineralógica de cada argila utilizada no trabalho, possibilitando explicar o comportamento distinto das argilas. A composição das argilas interfere sobre as propriedades dos catalisadores e os resultados de transesterificação, pois além de possuírem características próprias de basicidade, os constituintes das argilas, mais especificamente os cátions, são os responsáveis pela compensação das cargas negativas formadas nos tetraedros de alumínio. Portanto a relação Si/Al tem grande influencia, pois quanto maior a relação Si/Al, maior a conversão.

Dentre os três catalisadores analisados, o catalisador KF-Argila 1 é o catalisador com as melhores características para aplicação em reações de transesterificação, pois além de possuir maior relação Si/Al, também se apresentou mais estável nos testes de lixiviação e, melhores conversões foram alcançadas nas reações de transesterificação utilizando este catalisador.

O trabalho é muito importante, pois existem muitas matérias-primas naturais disponíveis e uma grande variedade de tratamentos possíveis para

modificação estrutural visando o desenvolvimento de novos catalisadores. Este trabalho contribuirá para a realização de futuros trabalhos sobre o tema.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

Com a finalidade de continuidade deste trabalho, tem-se como sugestões o desenvolvimento de estudos acerca dos seguintes aspectos:

1. Otimização dos parâmetros da reação de transesterificação com óleo de soja via rota metílica e etílica.
2. Estudar a reação com a finalidade de alcançar uma conversão de ésteres próxima a completude.
3. Estudar a aplicação destes catalisadores em reações de transesterificação com óleo de elevada acidez.
4. Estudar a cinética da reação.
5. Verificar a viabilidade de aplicação destes catalisadores em reações de esterificação.
6. Estudar processos de recuperação e regeneração do catalisador de forma a garantir sua aplicação em um maior número de ciclos reacionais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. **The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* vol. 16, p. 3456-3470, june. 2012.
2. BALAT, M.; BALAT, H. **A critical review of biodiesel as a vehicular fuel.** *Energy Conversion and Management,* vol. 49, p. 2227-2741, october. 2008.
3. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 3^a. Ed.-Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007.
4. BERNARDO, J. R. M. *Catalisadores Heterogêneos básicos para a produção de Biodiesel.* Lisboa, 2010. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Disponível em: <<http://repositorio.ipl.pt/handle/10400.21/320>>. Acesso em: 12 agosto 2012.
5. BOEY, P. L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. **Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review.** *Chemical Engineering Journal.* vol. 168, p. 15-22, march. 2011.
6. BORGES, M. E.; DÍAZ, L. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* vol. 16, p. 2839-2849, june. 2012.

7. BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 10 janeiro de 2013.
8. BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. **Sumário Mineral 2011**. Disponível em: www.dnpm.gov.br. Acesso em: 25 julho 2012.
9. BRASIL. Planalto. **D.O.U. de 14.01.2005. Lei nº 11.097/2005**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em: 22 fevereiro de 2012.
10. BRASIL. Planalto. **D.O.U. de 19.05.2005. Lei nº 11.116/2005**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em: 5 março de 2012.
11. BRASIL. Planalto. **Lei nº 9.478/1997**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em: 25 fevereiro de 2012.
12. BRASIL. Ministério de Minas e Energia - MME, **Relatório Técnico 43**. Disponível em www.mme.gov.br. Acesso em: 12 agosto de 2012.
13. CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. vol. 15, p. 4378-4399, december. 2011.
14. CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F. RAMOS, L. P. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel)**. *Química Nova*, vol. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

15. COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** *Química Nova*, vol. 23, n.4, p. 531-537, 2000.
16. DABDOUB, M.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. **Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** *Química Nova*, vol. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
17. DEMIRBAS, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** *Energy Conversion and Management*. Vol. 50, p. 14-34, january. 2009.
18. ENCARNAÇÃO, A. P. G. *Geração de Biodiesel pelos processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma avaliação econômica.* Rio de Janeiro, 2008. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/sipeq/download/biodiesel-via-trans-e-hidroesterificacao.pdf>. Acesso em: 10 novembro 2011.
19. FAN, M.; ZHANG, P.; MA, Q. **Enhancement of biodiesel synthesis from soybean oil by potassium fluoride modification of a calcium magnesium oxides catalyst.** *Bioresource Technology*. vol. 104, p. 447-450, january. 2012.
20. FERREIRA, K. M. C. *Avaliação de catalisadores heterogêneos para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos.* Brasília, 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Disponível em: <http://repositorio.bce.unb.br/handle/10482/10689>. Acesso em: 5 agosto de 2012.

21. FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. p. 13-16
22. FRAILE, J. M.; GARCÍA, N.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. **The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg–Al mixed oxides: The case of transesterification reactions**. *Applied Catalysis A: General*, v. 364, p. 87-94, july. 2009.
23. FUJITA, S. I.; BHANAGE, B. M.; AOKI, D.; OCHIAI, Y.; IWASA, N.; ARAI, M. **Mesoporous smectites incorporated with alkali metal cations as solid base catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 313, p. 151-159, october. 2006.
24. GARCIA, C. M. *Transesterificação de óleos vegetais*. São Paulo, 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000386845.pdf>. Acesso em: 2 outubro de 2012.
25. GAZZONI, D. L.; *Historia e Biodiesel*. *Portal Biodieselbr*. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acesso em: 6 janeiro de 2012.
26. GHIACI, M.; AGHABARARIA, B.; GIL, A. **Production of biodiesel by esterification of natural fatty acids over modified organoclay catalysts**. *Fuel*. vol. 90, p. 3382-3389, november. 2011.
27. GHIACI, M.; ANSARI, F.; SADEGHI, Z.; GIL, A. **Efficient Clay supported Pd nanoparticles as heterogeneous catalyst for arylation of alkenes**. *Catalysis Communications*. vol. 21, p. 82-85, november. 2012.

28. GOG, A.; ROMAN, M.; TOSA, M.; PAIZS, C.; IRIMIE, F. D. **Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives.** *Renewable Energy*. vol. 39, p. 10-16, march. 2012.
29. GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. p. 7-16, 24, 25, 96, 186, 271, 374.
30. HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. **Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel.** *Energy Procedia*. vol. 16, p. 1874-1885, 2012.
31. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4ª Ed. versão eletrônica- São Paulo, 2008. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=select&orderby=1. Acesso em: 14 dezembro de 2011.
32. ISLAM, A.; YAP, Y.H.T.; CHU, C. M.; CHAN, E.S.; RAVINDRA, P. **Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production.** *Process Safety and Environmental Protection*. january. 2012.
33. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; **Manual do Biodiesel.** trad. Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
34. LEITE, S. Q. M.; DIEGUEZ, L. C.; GIL, R. A. S. S.; MENEZES, S. M. C. **Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno.** *Química Nova*. vol. 23, 2000.

35. LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. **The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions.** *Advances in Colloid and Interface Science*, vol 82, p. 43-92, october. 1999.
36. MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, p. 1300-1311, august. 2007.
37. MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. **Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno.** *Química Nova*. vol. 33. n. 33. São Paulo, 2010.
38. MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas.** *Química Nova*. vol. 29. n. 2. São Paulo, 2006.
39. MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, p. 248-268, june. 2006.
40. NAGENDRAPPA, G. **Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts.** *Applied Clay Science*. vol. 53, p. 106-138, august. 2011.
41. OLIVEIRA, E. V. A.; THOMAZ, D.; MARIA, L. C. S. Comparação das rotas metílicas e etílicas para obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja via catálise básica. CBQ, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/5/5-359-4770.htm>. Acesso em: 10 agosto de 2012.

42. PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. **The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects.** *Energy Policy*, vol. 44, p. 395-405, may. 2012.
43. PAULA, A. J. A.; KRUGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; NETO, P. R. C. **Utilização de argilas para purificação de biodiesel.** *Química Nova*. vol. 34. n. 1. São Paulo, 2011.
44. Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011/ Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. 2ª Ed. rev. – Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 12 julho 2012.
45. RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. **Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel.** *Bioresource Technology*, vol. 99, n. 17, p. 8175-8179, november. 2008.
46. REZENDE, M. J. C. *Uso de Argila Brasileira como catalisador na produção de Biodiesel.* Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado EM Química Orgânica) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetailObraForm.do?select_action=&co_obra=147416. Acesso em: 12 agosto de 2012.
47. SALINAS, D.; GUERRERO, S.; ARAYA, P. Influencia de acidez-basicidad en catalizadores de potasio soportado en óxido de titânio aplicado a la transesterificación de aceite de canola. XXIII CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, Santa Fe, Argentina, 2012. Disponível

em: <http://www.unl.edu.ar/cicat2012/index.php?lang=br>. Acesso em: 20 dezembro 2012.

48. SANTOS, V. C. *Estudo de catalisadores heterogêneos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da transesterificação de óleos vegetais*. Paraná, 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/25597/dissertacao-vannia-cristina-dos-santos.pdf?sequence=1>. Acesso em: 14 agosto de 2012.
49. SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. p. 33.
50. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review**. *J. Braz. Chem. Soc.* vol. 9, n. 1, 199-210, 1998.
51. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3ª Ed. – Porto Alegre: Bookman, 2003. p. 619, 637.
52. SILVA, R. F. M. *Produção de biodiesel por catálise enzimática a partir de óleo de cardo*. Lisboa, 2011. Dissertação de Mestrado - Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa. Disponível em: <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/4073/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20-%20Raquel%20Silva%20-%20Vers%c3%a3o%20Final.pdf>. Acesso em: 12 setembro de 2012.
53. SILVA, T. H. C. **Bentonita**. Oferta Mundial – 2010. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, p. 1-2, 2011.

54. SILVA, F. R.; BRUGNAGO, R. J.; MARANGONI, R.; CORDEIRO, C. S.; NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. **Avaliação da natureza da atividade catalítica de compostos de bismuto em reações de metanólise do óleo de soja.** *Química Nova*. vol. 35. n. 1, São Paulo, 2012.
55. SOETAREJO, F. E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; MAUKAR, A. L. **KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel.** *Applied Clay Science*. vol. 53, p. 341-346, august. 2011.
56. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica.** 9ª Ed.-Rio de Janeiro: LTC, 2011. p. 283.
57. TAGUCHI, V.; **Brasil será maior produtor de biodiesel em 2012, diz Rosseto.** GLOBORURAL. Disponível em: <http://revistagloborural.globo.com>. Acesso em: 20 maio de 2012.
58. TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. **Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. vol. 16, p. 6303-6316, october. 2012.
59. VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** *Bioresource Technology* vol. 92, p. 297-305, may. 2004.
60. VIOTTI, G. C. A. *Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: aflatoxina B₁ e fumonisina B₁.* Santa Catarina, 2006. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
Disponível em:
http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=152322. Acesso em: 15 agosto de 2012.

61. ZANETTE, A. F. *Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos*. Toledo, 2010. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, .
Disponível em: [http://cac-php.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/andreia\(1\).pdf](http://cac-php.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/andreia(1).pdf). Acesso em: 17 julho de 2012.