



Desenvolvimento de catalisadores a base de
argila natural brasileira para produção de
biodiesel

Gabriela Gonçalves Blatt

Monografia em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Luiz Antônio d'Avila, D.Sc.
Prof^a. Michelle Jakeline Cunha Rezende, D.Sc.

Abril de 2011

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE ARGILA NATURAL BRASILEIRA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Gabriela Gonçalves Blatt

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Daniella Rodrigues Fernandes, D.Sc.
(NUCAT/COPPE-UFRJ)

Elizabeth Roditi Lachter, D.Sc.
(IQ-UFRJ)

Estevão Freire, D.Sc.
(EQ-UFRJ)

Orientado por:

Luiz Antônio d'Avila, D.Sc.
(EQ-UFRJ)

Michelle Jakeline Cunha Rezende, D.Sc.
(IQ-UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2011

Blatt, Gabriela Gonçalves.

Desenvolvimento de catalisadores a base de argila natural brasileira para produção de biodiesel/ Gabriela Gonçalves Blatt. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

x, 53 p.: il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Luiz Antônio d’Avila e Michelle Jakeline Cunha Rezende.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Argila. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Luiz Antônio d’Avila e Michelle Jakeline Cunha Rezende. I. Desenvolvimento de catalisadores a base de argila natural brasileira para produção de biodiesel.

Aos meus familiares e amigos que
tanto me apoiaram nesta longa
jornada da minha vida.

“Aprendi que vou levar muito tempo
para me tornar a pessoa que quero ser
e que posso ir muito mais longe
depois de pensar que não posso mais.”

Agradecimentos

Agradeço,

Primeiramente a Deus, por viver este momento tão especial e alcançar mais um objetivo em minha vida.

A todos os professores da graduação, que contribuíram imensamente em minha formação, ensinando e ajudando, com paciência e dedicação. Em especial, agradeço aos professores orientadores Luiz Antônio d'Avila e Michelle Jakeline Cunha Rezende pela orientação na elaboração desta Monografia, aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite e ao professor Angelo da Cunha Pinto, que abriu as portas para meu aprendizado científico.

Aos meus queridos pais Fernando e Rozilene, aos meus irmãos Juliana e Frederico e a todos os meus familiares e amigos, que torceram pelo meu sucesso, me apoiando e incentivando em todos os momentos.

Aos amigos conquistados durante esta caminhada, pela companhia nas longas horas de estudos e trabalhos e pelos momentos de descontração.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE ARGILA NATURAL BRASILEIRA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Gabriela Gonçalves Blatt

Abril de 2011

Orientadores: Prof. Luiz Antônio d'Avila, DSc
Prof^a. Michelle Jakeline Cunha Rezende, DSc

A utilização de biodiesel como combustível é uma importante alternativa em todo o mundo por ser menos agressivo ao meio ambiente e por ser uma fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel. O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos obtidos principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal na presença de um álcool de cadeia pequena e de um catalisador adequado. A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácido ou base, usando processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. O emprego de catálise heterogênea facilita a separação do biocombustível do meio reacional e permite a separação do catalisador por filtração. A proposta deste trabalho consiste em preparar catalisadores heterogêneos a partir da impregnação de argila natural brasileira com diferentes sais de potássio, avaliá-los na transesterificação de diversos óleos vegetais com alcoóis de diferentes tamanhos e otimizar as variáveis reacionais, determinando a condição ótima para os catalisadores de melhor performance. Os testes mostraram resultados promissores com conversões acima de 90 % utilizando razão molar óleo:álcool 1/30, 20 % m/m de catalisador em relação ao óleo, banho de aquecimento a 100 °C, pressão atmosférica e 1 hora de reação.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Argilas	2
1.2. Óleos vegetais.....	3
1.3. Pesquisa bibliográfica.....	4
1.3.1. Pesquisa bibliográfica 1	6
1.3.2. Pesquisa bibliográfica 2	14
1.3.3. Pesquisa bibliográfica 3	19
2. Objetivos.....	23
2.1. Objetivo geral	23
2.2. Objetivos específicos.....	23
3. Parte Experimental	24
3.1. Materiais Utilizados.....	24
3.1.1. Argilas	24
3.1.2. Óleos Vegetais.....	25
3.1.3. Álcoois	25
3.2. Preparo dos catalisadores.....	26
3.3. Ativação dos catalisadores.....	26
3.4. Teste Catalítico: Reação de Obtenção de Biodiesel	27
3.5. Determinação do Grau de Conversão em Biodiesel.....	28
4. Resultados e Discussão.....	31
4.1. Avaliação dos catalisadores preparados	31
4.2. Otimização das condições reacionais para o catalisador KF/argila BB	34
4.3. Avaliação dos catalisadores KOH/argila BB e K ₂ CO ₃ /argila BB	38
4.4. Avaliação dos catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K ₂ CO ₃ /argila BB utilizando diferentes óleos vegetais	39
4.5. Avaliação dos catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K ₂ CO ₃ /argila BB utilizando diferentes alcoóis	42
4.6. Avaliação dos catalisadores preparados a partir de outra argila natural brasileira ("coloração verde lodo" - VL).....	44
5. Conclusão	47
6. Referências	48

Índice de Figuras

Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeo.....	1
Figura 2. Publicações em biodiesel por ano.....	5
Figura 3. Esquema da Pesquisa Bibliográfica.....	6
Figura 4. Aparelhagem utilizada para o teste catalítico.....	27
Figura 5. Aparelhagem utilizada para o isolamento do produto.....	28
Figura 6. Espectro de RMN de ^1H de uma amostra de biodiesel metílico.....	29
Figura 7. Fluxograma das etapas empregadas neste trabalho.....	30
Figura 8. Efeito da ativação na conversão em ésteres metílicos.....	34
Figura 9. Comparação entre os catalisadores preparados.....	41
Figura 10. Comparação da modificação realizada em duas argilas naturais brasileiras.....	46

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.	4
Tabela 2. Avaliação preliminar dos catalisadores desenvolvidos.	31
Tabela 3. Avaliação dos catalisadores desenvolvidos após ativação.	33
Tabela 4. Avaliação da razão molar óleo:metanol.	35
Tabela 5. Avaliação do percentual de catalisador.	36
Tabela 6. Avaliação da temperatura do banho de aquecimento.	37
Tabela 7. Avaliação do tempo de reação.	37
Tabela 8. Avaliação dos catalisadores KOH/argila BB e K ₂ CO ₃ /argila BB.	39
Tabela 9. Avaliação dos catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K ₂ CO ₃ /argila BB utilizando diferentes óleos vegetais.	40
Tabela 10. Avaliação dos catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K ₂ CO ₃ /argila BB utilizando diferentes alcoóis.	43
Tabela 11. Avaliação dos catalisadores preparados a partir de duas argilas naturais brasileiras.	45

1. Introdução

A utilização de biodiesel como combustível para alimentar motores de ignição por compressão já é uma realidade no mundo inteiro. Além de ser menos agressivo ao meio ambiente, é uma fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel.

O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos obtidos principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal. A reação é conduzida na presença de um álcool de cadeia pequena e de um catalisador adequado. Este biocombustível também pode ser produzido a partir da esterificação direta de ácidos graxos livres.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácido ou base, usando processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. A estequiometria da reação requer 3 mols de álcool e 1 mol de triglicerídeo para fornecer 3 mols dos ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerol. O processo global compreende uma sequência de 3 reações consecutivas e reversíveis onde monoglicerídeos e diglicerídeos são produtos intermediários. A Figura 1 mostra a equação geral da reação.

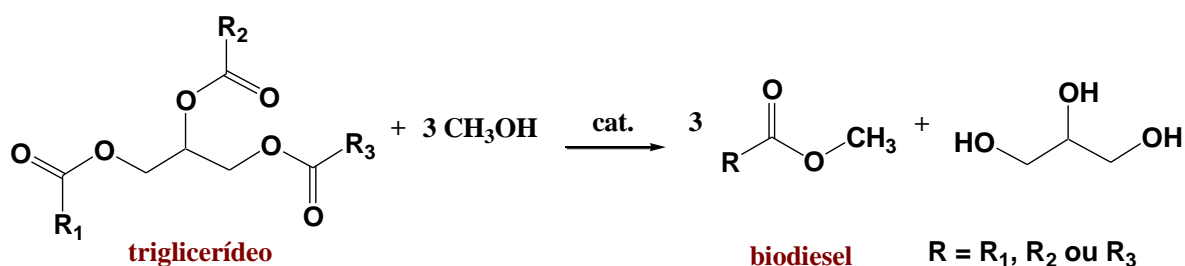


Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeo.

A produção de biodiesel é principalmente afetada pelo tipo de catalisador (ácido ou base), razão molar óleo:álcool, temperatura de reação e conteúdo de impurezas, geralmente ácidos graxos livres e água. Entre essas questões, a determinação do

catalisador é a primeira etapa para o desenvolvimento do sistema de transesterificação (LEE, PARK e LEE, 2009).

A reação empregada industrialmente utiliza comumente hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. Estes catalisadores possuem custo relativamente baixo e fornecem alto nível de conversão em pouco tempo. Por outro lado, a sua utilização na transesterificação de óleos vegetais produz emulsão em virtude da neutralização dos ácidos graxos livres e da saponificação do triglicerídeo. A formação de emulsão consome parte do catalisador, diminui o rendimento em biodiesel e dificulta as etapas de separação e purificação do biocombustível (VICENTE, MARTÍNEZ e ARACIL, 2004). A remoção destes catalisadores é tecnicamente difícil e traz um custo extra ao produto final. Adicionalmente, a inabilidade para reciclagem e a geração de grande quantidade de resíduo torna o uso de catalisadores tradicionais cada vez menos favoráveis.

Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo convencional, estudos têm sido realizados empregando sistema catalítico heterogêneo para produção de biodiesel. Estes catalisadores simplificam e economizam as etapas de tratamento do produto, podem ser facilmente separados do sistema por filtração e podem ser também reutilizados. Em contra partida, a sua performance é ainda desfavorável quando comparada aos catalisadores homogêneos básicos. Dentre os catalisadores reportados na literatura, estão incluídas as enzimas, zeólitas, resinas de troca iônica, entre outros (PINTO *et al.*, 2005). Estudos também vêm relatando o uso de argilas.

1.1. Argilas

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade quando umedecido com água. As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são hidroxí-silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além

dos argilominerais, as argilas contêm outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, podendo conter também minerais não cristalinos ou amorfos (SANTOS *et al.*, 1989 apud REZENDE, 2006).

As argilas são encontradas abundantemente na natureza. Dentre as principais propriedades dos argilominerais que compõem as argilas, pode-se destacar a capacidade de troca iônica e de aumento do espaçamento interlamelar. Estas propriedades influenciam severamente as características físico-químicas e tecnológicas dos argilominerais e, associadas a sua grande área superficial, têm sido exploradas para a aplicação de argilas como catalisadores (REZENDE, 2006).

A estrutura cristalina original dos argilominerais pode ser alterada de forma controlada através de diversos tratamentos. Dentre os mais utilizados estão os tratamentos com ácidos minerais, os processos de intercalação e de pilarização (REZENDE, 2006).

As argilas também são usadas sob a forma natural ou ainda após impregnação com sais inorgânicos. Dentre os mais comuns, estão os catalisadores obtidos a partir de cloreto de zinco suportado em K-10 (*clayzic*), cloreto de níquel suportado em K-10 (*claynick*) e nitrato de ferro (III) suportado em K-10 (*clayfen*) (REZENDE, 2006).

1.2. Óleos vegetais

Os óleos vegetais são predominantemente compostos por triglicerídeos com uma pequena quantidade de componentes menores (2 a 5 %). Triglicerídeos são compostos de uma molécula de glicerol unida a três ácidos graxos por uma ligação éster. O tipo e a concentração de ácidos graxos variam de acordo com o óleo vegetal, por este motivo é importante o conhecimento de sua composição para a escolha do catalisador adequado (KLOPROGGE, DUONG e FROST, 2005).

A Tabela 1 mostra exemplos da composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais (PINTO *et al.*, 2005).

Tabela 1. Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

<i>Óleo Vegetal</i>	<i>Palmítico</i> <i>16:0</i>	<i>Estearico</i> <i>18:0</i>	<i>Palmitoleico</i> <i>16:1</i>	<i>Oleico</i> <i>18:1</i>	<i>Linoleico</i> <i>18:2</i>	<i>Ricínico</i> <i>12-OH-oleico</i>	<i>Outros</i> <i>ácidos</i>
Sebo	29,0	24,5	-	44,5	-	-	-
Coco	5,0	3,0	-	6,0	-	-	65,0
Oliva	14,6	-	-	75,4	10,0	-	-
Amendoim	8,5	6,0	-	51,6	26,0	-	-
Algodão	28,6	0,9	0,1	13,0	57,2	-	0,2
Milho	6,0	2,0	-	44,0	48,0	-	-
Soja	11,0	2,0	-	20,0	64,0	-	3,0
Papoula	12,6	4,0	0,1	22,3	60,2	-	0,8
Colza	3,5	0,9	0,1	54,1	22,3	-	9,1
Cártamo	7,3	1,9	0,1	13,5	77,0	-	0,2
Girassol	6,4	2,9	0,1	17,7	72,8	-	0,1
Mamona	-	3,0	3,0	3,0	1,2	89,5	0,3
Linhaça	6,1	4,9	-	18,6	14,5	-	55,9

(xx:y) significa o número de átomos de carbono (xx) e o número de insaturações (y)

1.3. Pesquisa bibliográfica

Em janeiro de 2011 foi realizada uma consulta a base de dados SciFinder. Esta pesquisa mostrou que as publicações sobre biodiesel tornaram-se bastante significativas a partir do ano de 2000, correspondendo a 97 % do total de publicações sobre o biocombustível. A Figura 2 apresenta o crescimento do número de publicações em biodiesel no período de 2000 a janeiro de 2011.

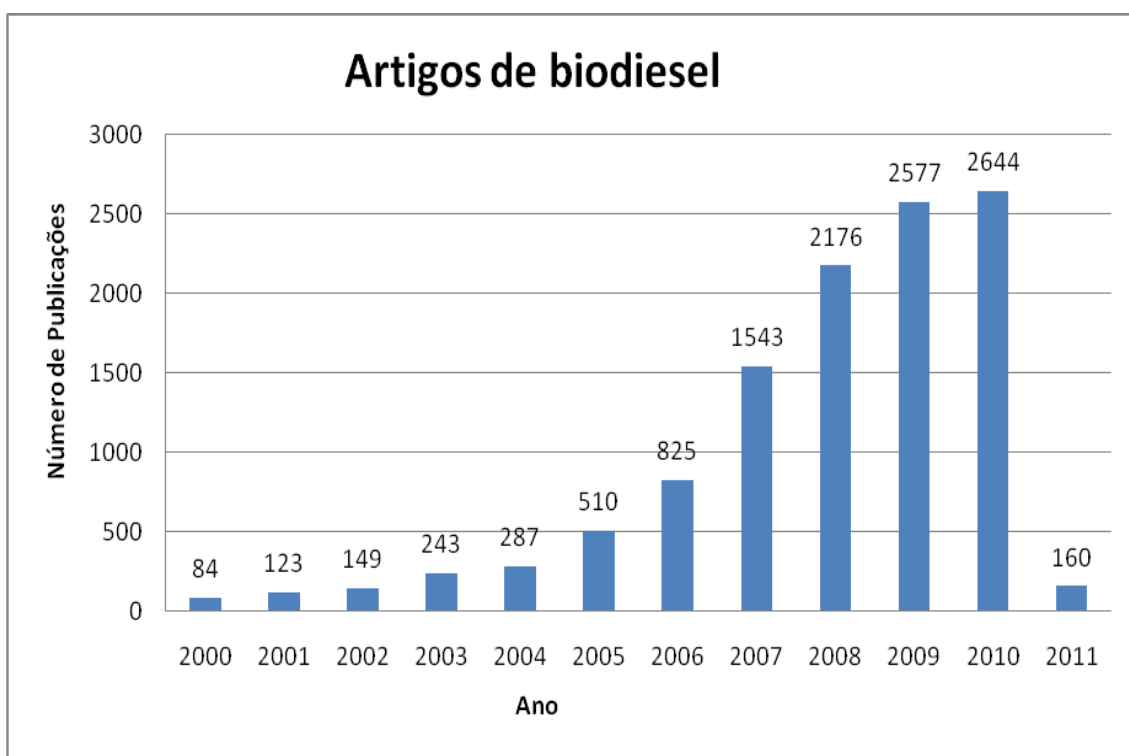


Figura 2. Publicações em biodiesel por ano.

O objetivo da pesquisa bibliográfica foi investigar os trabalhos existentes na literatura que envolvem o uso de argila ou de fluoreto de potássio na produção de biodiesel. A Figura 3 apresenta como foi realizada esta pesquisa na base de dados SciFinder.

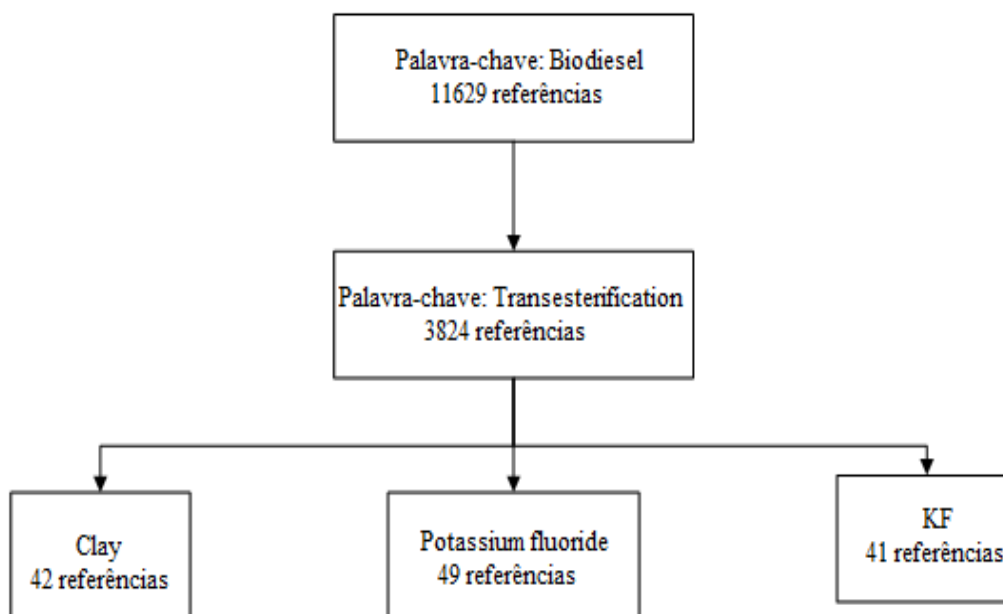


Figura 3. Esquema da pesquisa bibliográfica.

A busca utilizando biodiesel como palavra-chave obteve 11629 referências. Em seguida, um primeiro refinamento foi realizado a partir da palavra *transesterification*, obtendo um total de 3824 referências. Logo após, foi utilizado um segundo refinamento, separadamente, para as palavras *clay* (Pesquisa 1), *potassium fluoride* (Pesquisa 2) e *KF* (Pesquisa 3). Das 132 referências analisadas, somente 19 foram selecionadas por tratarem do uso de catalisadores para a produção de biodiesel.

A seguir, serão apresentadas as três pesquisas bibliográficas realizadas e um resumo de cada trabalho encontrado na literatura.

1.3.1. Pesquisa bibliográfica 1

Para a Pesquisa 1 foi utilizada como palavra-chave *biodiesel*. Um primeiro refinamento foi realizado a partir da palavra *transesterification*. Logo após, foi utilizado um segundo refinamento com a palavra *clay*, obtendo 42 referências. Deste conjunto

somente 12 referências foram selecionadas por tratarem do uso de catalisadores para a produção de biodiesel.

1 - GRACE GMBH & CO. KG, GERMANY; RHEINISCHE FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITAET BONN. BOHNEN, F. M.; MORELL, H.; FOUGRET, C.; GANSAEUER, A.; ALEJANDRE-LAFONT, M. Production of biodiesel from free fatty acids and glycerides by acid-catalyzed esterification and transesterification. DE 102008060902. **2010**.

Esta patente está escrita em alemão. Segundo o resumo em inglês, foi feita uma transesterificação ácida utilizando um ou mais catalisadores ácidos (argilas ácidas, diferentes zeólitas e zeólitas impregnadas com metais). As matérias-primas utilizadas foram: graxas glicerídicas, óleo residual de fritura e glicerídeos presentes em plantas não-comestíveis, tais como pinhão manso.

2 - TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, PEOP. PEP. CHINA. HUANG, W.; YAO, Y. Method for preparation of solid base catalyst for synthesis of biodiesel and its application. CN 101811038. **2010**.

Esta patente está escrita em chinês. Segundo o resumo em inglês, o documento relata o uso de um sólido básico como catalisador na produção de biodiesel. O álcool de cadeia pequena e o catalisador (0,5 a 5 % m/m em relação à gordura) são misturados, pré-aquecidos a 50-75 °C e a gordura é adicionada para o início da reação. Logo após, o catalisador é filtrado e separado do produto.

O preparo do catalisador segue a seguinte metodologia: 1- Aquecimento do sal de metal alcalino ou metal alcalino-terroso em um forno de calcinação, mantendo a temperatura constante; 2- Pesagem do óxido calcinado, óxido de metal alcalino, óxido de metal alcalino-terroso ou óxido de metal suportado, seguido da adição de silicato e água destilada com agitação, vibração de ultra-som para obter uma pasta; 3- Secagem da pasta a 50-200 °C; 4- Pulverização e moagem para obter o catalisador sólido básico.

Os metais ou óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos foram preparados a partir de carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, acetato de cálcio, acetato de magnésio, nitrato de zircônio, nitrato de magnésio, nitrato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio, óxido de magnésio, óxido de cálcio, alumina, óxido de zinco e óxido de zircônio. Os suportes utilizados foram CaO/MgO, MgO/ZrO, CaO/sílica, MO/SiO₂, CaO/ZnO, CaO/alumina e MgO/alumina. As fontes de silicatos podem ser silicato de sódio, silicato de potássio, amianto, cimento, argila, mica, feldspato, entre outros.

3 - OREGON STATE UNIVERSITY, USA. REED, B. P.; HARRIS, K. E.; WANNENMACHER, N. Heterogeneous catalyst for biodiesel production. WO 2009111050. **2009**.

Nesta patente foi utilizado para a produção de biodiesel um catalisador que possui uma camada nodular-estruturada disposta em um suporte.

A invenção relata o método de preparo do catalisador, que inclui a deposição de um revestimento precursor do catalisador em um suporte (que possui tamanho de partícula na faixa de 1 µm a 10000 µm) pelo aquecimento de uma solução precursora de catalisador (numa faixa de 90-200 °C e 1-240 minutos), seguida de um aquecimento do catalisador revestido (numa faixa de 150-1000 °C e 5-240 minutos) até que um catalisador com estrutura nodular seja formado. A camada de catalisador nodular estruturado cobre parcialmente a superfície do substrato de suporte. Em seguida o catalisador é lavado com água para remover o sal livre restante e aquecido a 200 °C para a secagem.

O suporte é selecionado de um grupo constituído de ferro, aço inoxidável, níquel, liga de níquel, silício, zircônio, cobre, chumbo, zinco, titânio, alumina, silicatos, argilas e zeólitas. A solução precursora de catalisador é uma solução que contém um sal, em geral cloretos, sulfatos, sulfitos, cloritos, cloratos, percloratos e fosfatos.

4 - LEE, D.-W.; PARK, Y.-M.; LEE, K.-Y. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 13, n. 2, p. 63-77, **2009**.

Este artigo é uma revisão sobre os catalisadores heterogêneos básicos que vêm sendo propostos atualmente em pesquisas pelo mundo. Os catalisadores são separados em 6 categorias, baseado na Classificação de Hattori: óxidos, mistura de óxidos e metais, zeólitas, metais alcalinos ou alcalino-terrosos suportados, argilominerais (hidrotalcitas) e não-óxidos (bases sólidas orgânicas).

Quatro são as características para a atribuição de materiais como catalisadores sólidos básicos (HATTORI, 2001 apud MAGALHÃES, 2006):

1. Caracterização da superfície por vários métodos tais como, mudança de cor com indicadores ácido-base, adsorção de moléculas ácidas e técnicas espectrométricas (UV, IR, XPS, ESR, etc.) indicam a existência de sítios básicos na superfície;
2. A atividade catalítica pode ser relacionada com a quantidade de sítios básicos e/ou com a força destes sítios. Estes sítios podem ser envenenados por moléculas ácidas como HCl, H₂O e CO₂;
3. Os materiais exibem atividades similares aos catalisadores básicos homogêneos para reações catalisadas por bases bem conhecidas neste sistema. Os mecanismos de reação que ocorrem na superfície são essencialmente os mesmos que ocorrem nas soluções básicas homogêneas;
4. O mecanismo das reações, a distribuição de produtos e observações espectroscópicas das espécies na superfície indicam que intermediários aniônicos estão envolvidos nas reações.

Baseado nos dados existentes na literatura, os autores analisaram as características, as vantagens e as desvantagens de cada tipo de catalisador foram analisadas, com enfoque na reação de transesterificação utilizando catalisadores básicos heterogêneos.

As hidrotalcitas e seus derivados vêm sendo utilizados como catalisadores em transesterificação e a principal razão para isto é que sua basicidade e área superficial podem ser ajustadas pela modificação da composição química e processo de preparo.

Neste contexto, a Mg-Al hidrotalcita calcinada se destaca e sua atividade catalítica na transesterificação já foi comprovada.

5 - BOKADE, V. V.; YADAV, G. D. Transesterification of Edible and Non-Edible Vegetable Oils with Alcohols over Heteropolyacids Supported on Acid-Treated Clay. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 21, p. 9408-9415, **2009**.

Neste artigo foi feita a transesterificação de óleo vegetal com diferentes alcoóis utilizando como catalisador ácido dodecatungstosfórico (DTPA) suportado em argila K-10.

Os óleos vegetais utilizados para a transesterificação foram: óleo de girassol, soja, palma, Karanja e Jatropha. As condições reacionais utilizadas foram: reator em batelada, temperatura de 170 °C, razão molar metanol:óleo 15/1, massa de catalisador: 5 % m/m em relação ao óleo vegetal, velocidade de agitação de 170 rpm e tempo de reação de 8 horas.

6 - BOKADE, V. V.; YADAV, G. D.. Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10). *Process Safety and Environmental Protection*, v. 85, n. B5, p. 372-377, **2007**.

Neste artigo foi feita a transesterificação de óleo de girassol com alcoóis de diferentes tamanhos de cadeia para a produção de biodiesel e bio-lubrificantes. Diferentes catalisadores foram testados e comparados. Como suporte foram utilizados argila K-10, carvão ativado e zeólitas ZSM-5, H-beta e TS-1. Superácidos foram utilizados para aumentar a acidez e a atividade dos suportes, tais como heteropoliácidos (HPA), ácido dodecatungstosfórico (TPA) e sal hidratado de amônio de ácido dodecamolibdofosfórico (DMAA).

As condições reacionais utilizadas foram: temperatura: 170 °C, razão molar metanol:óleo 15/1, massa de catalisador: 5 % m/m em relação à mistura reacional, tempo: 8 horas.

A atividade dos suportes segue a seguinte tendência: K-10 > carvão ativado > ZSM-5 > H-beta > TS-1. A atividade dos superácidos segue a seguinte tendência (baseado nas conversões): 20 % TPA/K-10 (86 %) > 10 % TPA/K-10 (84 %) > 20 % DMAA/K-10 (75 %) > 10 % DMAA/K-10 (73 %) > 5 % TPA/K-10 (61 %) > 5 % DMAA/K-10 (52 %) > K-10 (46 %).

7 - JAIMASITH, M.; PHIYANALINMAT, S. Biodiesel synthesis from transesterification by clay-based catalyst. *Chiang Mai Journal of Science*, v. 34, n. 2, p. 201-207, **2007**.

Neste artigo foram utilizados para a produção de biodiesel óleo de palma, metanol e catalisadores a base de argila Suratthanee Black (SB) e Ranong kaolin (RK), originadas das províncias de Suratthanee e Ranong, na Tailândia. Os catalisadores são preparados a partir de um processo de impregnação em solução aquosa de óxido de cálcio ou de sulfato de cálcio.

As condições reacionais utilizadas foram: temperatura: 80 °C, razão mássica metanol:catalisador:óleo 10/1/25, tempo: 8 horas. O rendimento em biodiesel foi de 90 – 95 %, determinado por cromatografia gasosa. Também foram realizadas análises de viscosidade, ponto de fulgor, ponto de névoa, ponto de fluidez e resíduo de carbono.

8 - PEO. REP. CHINA. HUANG, X.; LIAO, W. Low-energy consumption method for manufacturing biological diesel oil. CN 1990825. **2007**.

Esta patente está escrita em chinês. Segundo o resumo em inglês, o biodiesel é produzido utilizando como catalisador uma mistura de óxidos básicos, carbonatos, bases fortes e argilas.

O óleo é pré-tratado a 70-74 °C por 15-30 minutos e em seguida passa por uma etapa de filtração. Uma mistura de óxidos básicos, carbonatos, bases fortes e argilas numa proporção de 3/1/3/3 é calcinada a 800-1200 °C por 20-30 minutos. Logo após esse catalisador é adicionado ao óleo pré-tratado a uma razão molar de 1/0,015-0,025.

9 - POS PILOT PLANT CROP, CANADA. WANASUNDARA, U. Single-stage transesterification of glyceride-containing feedstocks with anhydrous lower alcohols and alkali catalyst. WO 2007012190. **2007**.

Nesta patente, a reação de produção de biodiesel é conduzida à pressão reduzida e temperatura controlada. O catalisador utilizado na transesterificação é um catalisador básico, que separa os produtos em duas fases: a fase superior contém o éster alquílico e a fase inferior, que contém o glicerol e catalisador.

As matérias-primas utilizadas foram gordura animal ou óleos vegetais, como por exemplo, de canola, soja, milho, algodão e palma, assim como óleo residual de fritura e de resíduo industrial.

10 - WALMIKI SAMADHI, TJOKORD; MAKERTIHARTHA, IR. IGBN. Development of ceramic-based heterogeneous catalyst for biodiesel fuel production via methanol transesterification of vegetable triglycerides. *Asahi Garasu Zaidan Josei Kenkyu Seika Hokoku*, 06.02.06/1-06.02.06/17, **2006**.

Este artigo apresenta as vantagens do uso de catalisadores heterogêneos (por exemplo, argilas ácidas K-10) em reações orgânicas como esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel. Uma das vantagens listadas são o baixo custo, a facilidade na separação entre os produtos da reação e o catalisador, o longo tempo de vida útil do catalisador e o fato do catalisador não ser prejudicial ao meio ambiente.

A reação de esterificação utiliza como reagentes a mistura de ácidos graxos de palma destilado e metanol e é conduzida em um reator de batelada a 65 °C.

O catalisador utilizado (argila K-10) pode sofrer modificação por dois métodos: ativação via acidificação com solução de H₂SO₄ e pilarização com solução de Al(NO₃)₃.9H₂O. A caracterização física do catalisador inclui a medida da acidez e a medida da área superficial pelo método de adsorção de nitrogênio.

A ativação via acidificação com solução de H₂SO₄ resultou em conversões maiores em comparação com a ativação por pilarização. A maior conversão obtida foi 53,3 %, utilizando razão mássica ácido:argila igual a 1.

11 - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, BRAZIL. BORRE, L. B.; GIL, R. A. S. S.; MACRAE, F. R. T.. Catalysts and processes for transesterification of fatty materials and biofuels. BR 2004000053. **2005**.

Esta invenção trata-se de catalisadores para a reação de transesterificação de triglicerídeos, sendo descritos processos para a produção de monoésteres alquílicos úteis como biocombustíveis. O catalisador é uma argila aniônica, como por exemplo, uma Mg-Al/ hidrotalcita.

12 - KLOPROGGE, J. T.; DUONG, V. L.; FROST, L. R.. A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. *Environmental Geology (Heidelberg, Germany)*, v. 47, n. 7, p. 967-981, **2005**.

Esta revisão apresenta diversas modificações realizadas em argilas minerais, onde as camadas da argila são suportadas com complexos inorgânicos e este material é convertido em argila pilarizada por tratamento térmico. O material resultante possui uma estrutura bidimensional porosa com propriedades ácidas comparadas às das zeólitas. Este material formado pode ser utilizado como catalisador para a produção de biocombustíveis a partir da transesterificação de óleos vegetais.

Esta revisão também apresenta as condições para a reação de produção de biodiesel e faz uma distinção entre 3 diferentes óleos vegetais (óleo de canola, óleo de palma e óleo de girassol).

1.3.2. Pesquisa bibliográfica 2

Para a Pesquisa 2 foi utilizada como palavra-chave *biodiesel*. Um primeiro refinamento foi realizado a partir da palavra *transesterification*. Logo após, foi utilizado um segundo refinamento com a palavra *potassium fluoride*, obtendo 49 referências. Deste conjunto somente 7 referências foram selecionadas por tratarem do uso de catalisadores para a produção de biodiesel.

13 - XU, C.; SUN, J.; ZHAO, B.; LIU, Q. On the study of KF/Zn(Al)O catalyst for biodiesel production from vegetable oil. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v. 99, n. 1-2, p. 111-117, **2010**.

Neste artigo o catalisador utilizado para a produção de biodiesel é uma hidrotalcita modificada, onde o KF é dopado em Zn-Al-hidrotalcita calcinada. O catalisador foi caracterizado utilizando técnicas de fisissorção de nitrogênio, difração de raios-X e espectroscopia de infra-vermelho. O catalisador foi testado na transesterificação de óleos vegetais com metanol para a produção de biodiesel.

As Zn-Al hidrotalcitas foram preparadas utilizando um método de co-precipitação aquosa a temperatura e pH constantes. Uma solução aquosa de nitratos metálicos com razão molar $Al^{3+}:Zn^{2+}$ desejada e com a concentração total de 1,5 M foi lentamente misturada com agitação contínua a uma solução alcalina de $NaCO_3/NaOH$. A quantidade molar de $NaCO_3$ foi duas vezes maior que a quantidade molar de Al^{3+} . O valor do pH da mistura foi mantido constante, geralmente em valores entre 9 e 10, pelo ajuste da taxa de adição da solução alcalina. A temperatura foi mantida a 60 °C por 18 horas com agitação, para facilitar o crescimento seletivo da fase precipitada de hidrotalcita. A suspensão foi então resfriada a 25 °C, filtrada e lavada com água até o pH do filtrado estar próximo de 7. O precipitado foi seco a 90 °C durante 16 horas. O material resultante foi Zn-Al hidrotalcita. A Zn-Al hidrotalcita obtida foi calcinada a 500 °C por 3 horas em presença de ar e, em seguida, convertido em óxidos mistos de Zn-Al (Zn(Al)O). Para comparar a atividade do catalisador preparado com o seu óxido

puro correspondente, ZnO também foi preparado por precipitação da solução aquosa de nitrato de zinco com NaOH aquoso seguida de calcinação em ar a 500 °C por 5 horas.

O catalisador KF/Zn(Al)O foi preparado pelo seguinte procedimento: o suporte sólido Zn(Al)O (3 g) foi misturado com KF (2,4 g) em 15 ml de água, e o sólido resultante foi seco em estufa a 90 °C por 12 h. O sólido foi então triturado e calcinado em ar a 500 °C por 3 horas.

As condições reacionais utilizadas foram: temperatura de 65 °C, razão molar metanol:óleo de 6/1, 3 % em massa de catalisador e tempo de reação de 3 horas. O rendimento em biodiesel é maior que 95 %.

14 - GAO, L.; TENG, G.; XIAO, G.; WEI, R. Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca/Al hydrotalcite catalyst. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 9, p. 1283-1288, **2010**.

Neste artigo o catalisador utilizado para a produção de biodiesel é uma hidrotalcita modificada, KF/Ca-Al hidrotalcita. As Ca-Al hidrotalcitas foram preparadas pelo método de co-precipitação. Duas soluções foram preparadas, uma solução A de volume de 80 mL contendo 0,06 mol de CaCl₂ e 0,02 mol de Al (NO₃)₃. 9H₂O, e 80 mL de uma solução B contendo 0,16 mol de NaOH e 0,04 mol de Na₂CO₃. Ambas as soluções foram vertidas lentamente e simultaneamente em 50 mL de água a 65 °C, acompanhada de vigorosa agitação mecânica, mantendo o pH entre 10 e 11. A mistura resultante foi mantida a 65 °C e em agitação por 48 horas e então foi filtrada e lavada com água até o pH do filtrado chegar próximo a 7. O precipitado foi seco a 100-125 °C durante a noite e calcinado a 600 °C por 5 horas. Os óxidos mistos de Ca-Al foram triturados juntamente com KF.6H₂O, com a razão mássica de 20, 40, 60, 80 ou 100 % em massa. Em seguida, a pasta foi seca a 65 °C por uma noite.

As condições reacionais utilizadas foram: temperatura de 65 °C, razão molar metanol:óleo de 12/1, 5 % em massa de catalisador em relação ao óleo e tempo de reação de 5 horas. O rendimento em biodiesel é de 98 %.

15 - GAO, L.; TENG, G.; LV, J.; XIAO, G.. Biodiesel Synthesis Catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al Hydrotalcite Base Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 1, p. 646-651, **2010**.

Neste artigo foi utilizado como catalisador o sólido KF/Ca-Mg-Al hidrotalcita com diferentes razões mássicas dos cátions para a transesterificação de óleo de palma com metanol.

Os hidróxidos de Ca-Mg-Al foram preparados pelo método de co-precipitação. Uma solução A (de volume 200 mL) continha certa quantidade de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, com a concentração molar total de cátions de 1 mol/L, enquanto uma solução B (de volume 200 ml) continha NaOH (0,4 mol) e Na_2CO_3 (0,1 mol). Ambas as soluções foram simultaneamente e lentamente vertidas em 100 mL de água a 65 °C, acompanhada de vigorosa agitação mecânica, mantendo o pH entre 10 e 11. A mistura resultante foi mantida a 65 °C sob agitação por 48 horas e então foi filtrada e lavada com água até o pH do filtrado chegar próximo a 7. O precipitado foi seco a 100-125 °C durante a noite e calcinado a 450 °C por 5 horas. O pó calcinado foi triturado juntamente com $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com a relação mássica de 100 % (m/m de pó calcinado). Em seguida, a pasta foi seca a 65 °C durante a noite.

O estudo demonstrou que este catalisador apresenta alta atividade, obtendo 90 % ou mais em rendimento de biodiesel para as seguintes condições reacionais: tempo de reação de 10 minutos, temperatura de 65 °C, razão molar metanol:óleo 12/1 e 5 % m/m de catalisador em relação ao óleo.

16 - WAYNE STATE UNIVERSITY (USA). NG, K. Y. S.; KIM, M.; SALLEY, S. O. Combined homogeneous-heterogeneous catalysts containing basic anion exchange resins for transesterification of glycerides. US 20090145022. **2009**.

Esta patente utiliza uma combinação de catalisadores homogêneos e heterogêneos na transesterificação de triglicerídeos (óleo vegetal ou gordura animal), obtendo um efeito sinérgico. O catalisador homogêneo atua como um co-catalisador,

que mantém o meio básico para ativar o catalisador heterogêneo. O processo de produção do biocombustível compreende inicialmente o contato do material graxo com o catalisador heterogêneo, seguido do seu aquecimento. Em seguida um álcool e um catalisador homogêneo são adicionados à mistura, permitindo que o glicerídeo e o álcool possam reagir para produzir o éster correspondente.

Os catalisadores homogêneos utilizados são compostos de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e suas combinações (por exemplo, NaOH, KOH, Ca(OH)₂ e CH₃ONa). A quantidade deste tipo de catalisador é menor que cerca de 1 % da massa do material graxo. Os catalisadores heterogêneos são resinas de troca iônica, óxidos de metais e suas combinações (óxido de estanho, óxido de magnésio, óxido de zinco, hidrotalcita, zeólita modificada com óxido de sódio, Li/CaO, KF/ ZnO, KF / alumina, Zn/I₂).

17 - SOUTHEAST UNIVERSITY, PEOP. REP. CHINA. XIAO, G.; GAO, L.; FU, B.; WEI, R.; XU, B.; CUI, L. Method for preparing modified hydrotalcite solid base catalyst for preparation of biodiesel. CN 101314131. **2008**.

Esta patente está escrita em chinês. Segundo o resumo em inglês, foi utilizado como catalisador hidrotalcita modificada. Para o preparo do catalisador, a hidrotalcita foi calcinada a 400-800 °C por 3-5 horas e misturada com pelo menos um dos sais de fluoreto de potássio, fluoreto de cálcio, fluoreto de zinco e fluoreto de sódio. Em seguida a mistura foi seca, pulverizada e adicionada a um aglutinante para obter o catalisador em pó.

18 - GAO, L.; XU, B.; XIAO, G.; LV, J. Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a KF/Hydrotalcite Solid Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 5, p. 3531-3535, **2008**.

Neste artigo foi utilizado como catalisador KF/hidrotalcita. O biodiesel é produzido a partir da transesterificação de óleo de palma com metanol. O catalisador é preparado por impregnação e caracterizado por difração de raios-X.

As hidrotalcitas foram preparadas pelo método de co-precipitação. Uma solução A (de volume 80 mL) continha certa quantidade de Mg (NO₃)₂ .6H₂O (0,06 mol) e Al (NO₃)₃. 9H₂O (0,02 mol), enquanto uma solução B (de volume 80 mL) continha NaOH (0,16 mol) e Na₂CO₃ (0,04 mol). Ambas as soluções foram sincronicamente e lentamente vertidas em 50 mL de água a 65 °C, acompanhada de vigorosa agitação mecânica, mantendo o pH entre 9 e 10. A mistura resultante foi mantida a 65 °C por 24 ou 48 horas em agitação constante e então foi filtrada e lavada com água até o pH do filtrado alcançar próximo de 7. O precipitado foi seco a 100-125 °C durante a noite e calcinado a 450 °C por 3 horas. O pó calcinado foi triturado juntamente com KF, com a razão mássica de 20, 40, 60, 80 ou 100 % (massa/massa de hidrotalcita). Em seguida, a pasta foi seca a 65 °C durante a noite.

As condições reacionais utilizadas para a produção de biodiesel foram: temperatura de 65 °C, razão molar óleo:metanol 12/1, tempo de reação de 3 horas e 3 % de catalisador. O rendimento em ésteres metílicos chega a 85 %. Aumentando o tempo de reação para 5 horas, o rendimento em ésteres metílicos chega a 92 %.

19 - XIANG TAN UNIVERSITY, PEOP, REP. CHINA. ZENG, H.; FENG, Z.; DENG, X.; FENG, B.; LI, Y. Method for preparing supported solid alkali catalysts in biodiesel oil production. CN 1962824. **2007**.

Esta patente está escrita em chinês. Segundo o resumo em inglês, o catalisador utilizado para a produção de biodiesel é uma hidrotalcita modificada com um ou mais

dos seguintes componentes (de 3 a 20 %): KF, CaF₂, ZnF₂, NaF e K₂CO₃. O catalisador passa por uma calcinação a 400-800 °C por 2-10 horas e é pulverizado em seguida.

1.3.3. Pesquisa bibliográfica 3

Para a Pesquisa 3 foi utilizada como palavra-chave *biodiesel*. Um primeiro refinamento foi realizado a partir da palavra *transesterification*. Logo após, foi utilizado um segundo refinamento com a palavra *KF*, obtendo 41 referências. Deste conjunto somente 7 referências foram selecionadas por tratarem do uso de catalisadores para a produção de biodiesel. No entanto, as 7 referências selecionadas nesta pesquisa também se encontram na Pesquisa 2, portanto já foram mencionadas anteriormente.

Além de hidrotalcita, o sal fluoreto de potássio também vem sendo suportado em alumina (KF/Al₂O₃) e o material resultante deste tratamento vem apresentando atividade catalítica na transesterificação de triglicerídeos. Em relação a este tipo de catalisador foram encontradas 13 referências nas três pesquisas bibliográficas realizadas:

BOZ *et al.* (2009a e 2009c) utilizaram KF/Al₂O₃ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de canola e metanol, obtendo conversões maiores que 99 %. As condições reacionais utilizadas foram razão molar óleo:álcool 1/15, temperatura de 60 °C, 8 horas de tempo reacional e 3 % em massa de catalisador.

LI *et al.* (2009) utilizaram KF/Al₂O₃ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de palma e metanol, obtendo conversões acima de 77 %. As condições reacionais utilizadas foram: razão molar óleo:álcool 1/12, temperatura de 65 °C, 6 horas de tempo reacional e razão mássica catalisador:óleo de 0,09/1.

TENG *et al.* (2009) utilizaram KF/Al₂O₃ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol, obtendo conversões maiores que 99 %. As condições reacionais utilizadas foram: razão molar óleo:álcool 1/12, temperatura de 65 °C 3 horas de tempo reacional e 2 % em massa de catalisador em relação ao óleo.

BOZ e KARA (2009b) utilizaram $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de canola e metanol, obtendo conversões maiores que 99 %. As condições reacionais utilizadas foram razão molar óleo:álcool 1/15, temperatura de 60 °C, 8 horas de tempo reacional e 3 % em massa de catalisador.

YANG *et al.* (2008) utilizaram KF e uma mistura de suportes para o preparo de um catalisador para a produção de biodiesel. Os suportes utilizados foram alumina, peneira molecular, carvão ativo, entre outros. As condições reacionais utilizadas foram razão mássica óleo/gordura:álcool:catalisador 1/0,1-0,5/0,04-0,1, temperatura de 50 a 110 °C e 1 a 3 horas de tempo reacional.

FANG *et al.* (2008) utilizaram $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para o preparo de biodiesel em reator de microondas, obtendo conversões maiores que 90 %. As condições reacionais utilizadas foram razão molar óleo:álcool 1/20, 5 minutos de tempo reacional e 5 % de catalisador.

BIAN *et al.* (2007) utilizaram $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de *Stillingia*, obtendo conversões maiores que 90 %.

BAO *et al.* (2007) utilizaram $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol, obtendo conversões maiores que 97 %. As condições reacionais utilizadas foram razão molar óleo:álcool 1/12, temperatura de 60 a 65 °C, 3 horas de tempo reacional e 2 % em massa de catalisador.

BO *et al.* (2007) utilizaram $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de palma e metanol.

CUI *et al.* (2007) utilizaram $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de algodão e metanol. As condições reacionais utilizadas foram razão molar óleo:álcool 1/6-18, temperatura de 50-68 °C, 3 horas de tempo reacional e 1-5 % em massa de catalisador.

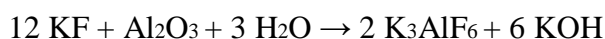
CAO, ZHONG e SHI (2007) utilizaram $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de colza e metanol, obtendo conversões maiores

que 85 %. As condições reacionais utilizadas foram razão molar óleo:álcool 1/10-12, temperatura de 60 a 65 °C, 1 hora de tempo reacional e 2 a 3 % em massa de catalisador.

LU *et al.* (2007) utilizaram KF/Al₂O₃ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de soja, palma ou colza.

ZHANG, BAI e LI (2006) utilizaram KF/Al₂O₃ como catalisador para o preparo de biodiesel a partir de óleo de colza e metanol, obtendo conversões maiores que 96 %.

A origem da basicidade e da atividade catalítica do catalisador KF/Al₂O₃ tem gerado alguns debates na literatura. WEINSTOCK *et al.* (1986) apresentaram evidências de que a basicidade é proveniente da formação de KOH durante o preparo do material suportado a partir da reação de KF com o suporte alumina e que o íon fluoreto possui pequena ou nenhuma influência na atividade catalítica do KF/Al₂O₃, conforme descrito abaixo:



Por outro lado, ANDO *et al.* (1986) salientaram a importância dos íons F⁻ para a atividade catalítica do catalisador KF/Al₂O₃, apesar de não negar a participação de hidróxidos. De acordo com os autores, existem três espécies ou mecanismos responsáveis pela basicidade de KF/Al₂O₃: 1) a presença de fluoreto ativo; 2) a presença de íons [Al-O⁻] que geram OH⁻ quando água é adicionada e 3) a cooperação de F⁻ e [Al-OH]. As condições de impregnação (eficiência na dispersão e na cobertura pelo metal) e de secagem do catalisador (quantidade de água residual) são fatores importantes na determinação da atividade catalítica.

Recentemente, BOZ e KARA (2009b) apresentaram evidências da formação de K₂O e de grupos Al-O-K, pela interação sal-suporte. Segundo os autores, estas espécies seriam as responsáveis pela atividade catalítica dos catalisadores. Os sais de potássio (KI, KF, K₂CO₃ e KNO₃) suportados em alumina promovem a conversão em biodiesel devido ao pré-tratamento do catalisador (calcinação a 500 °C por 3 horas), onde a alta

temperatura pode levar a formação destas espécies. Entretanto, as conclusões ainda são conflitantes a respeito da força básica do catalisador $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

As pesquisas bibliográficas realizadas não revelaram o uso de KF suportado em esmectita para produção de biodiesel. Por este motivo propõe-se o desenvolvimento deste tipo de catalisador a base de uma argila natural brasileira.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste projeto é desenvolver catalisadores inéditos para produção de biodiesel a partir de argila natural brasileira. A proposta consiste em preparar catalisadores a partir da impregnação da argila com diferentes sais e avaliá-los na transesterificação de óleos vegetais com diferentes alcoóis.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência dos catalisadores desenvolvidos na transesterificação de óleo de soja com metanol;
- Otimizar as variáveis reacionais e determinar a condição ótima empregando o(s) catalisador(es) de melhor performance;
- Avaliar a eficiência dos catalisadores de melhor performance na transesterificação de diferentes óleos vegetais com diversos alcoóis de cadeia curta.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais Utilizados

3.1.1. Argilas

As argilas naturais bentoníticas “coloração bofe branco” (BB) e “coloração verde lodo” (VL) foram provenientes da Mina Lajedo Mineração, de propriedade da Bentonisa Bentonita do Nordeste S. A., localizada no município de Boa Vista, Paraíba. As amostras de solo contendo aproximadamente 1,9 Kg e 3,0 Kg, respectivamente, foram levadas separadamente, a um britador de mandíbulas (DFC Crusher no 1) com abertura de 0,5 cm. Em seguida, cada amostra foi depositada sobre uma folha de papel pardo e homogeneizada a partir do levantamento alternado das diagonais da folha. As amostras integrais e homogeneizadas, foram divididas em 8 partes representativas por intermédio de um separador de Jones.

A primeira das 8 partes obtidas de cada argila natural foi desaglomerada em moinho de disco (modelo MPV-1) e gral de ágata até passar integralmente em peneira tyler 60 (0,250 mm de abertura). Desta maneira, a argila utilizada foi adequadamente homogeneizada e com dimensão abaixo de 0,250 mm.

A identificação mineralógica das argilas naturais foi realizada por REZENDE (2006) a partir das seguintes análises: capacidade de troca catiônica, determinação do espaço interlamelar por difração de raios X, análise térmica, composição química por fluorescência de raios X e análise textural por adsorção de nitrogênio.

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada para a argila natural bentonita “coloração bofe branco” (BB), apresentando o valor de 66 meq/100g. A argila apresenta 123 m²/g de área específica, 0,14 cm³/g de volume de poros e 22,9 Å de raio médio de poros.

A capacidade de troca catiônica (CTC) não foi determinada para a argila natural bentonita “coloração verde lodo” (VL). A argila apresenta 71 m²/g de área específica, 0,07 cm³/g de volume de poros e 20,5 Å de raio médio de poros.

3.1.2. Óleos Vegetais

Os óleos vegetais utilizados neste trabalho foram:

Óleo de Soja: Indústria Cargill Agrícola S.A., nome comercial Liza.

Óleo de Coco Extra Virgem: COPRA Indústria Alimentícia Ltda.

Óleo de Mamona: Cedido pelo Professor Ednildo Torres da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

Óleo de Linhaça: Envasado por Indústrias Reunidas Rhos Ltda, distribuído por B’Herzog.

Óleo Residual: óleo de soja residual de fritura.

3.1.3. Álcoois

O metanol (CH₃OH) utilizado foi submetido a um tratamento prévio de secagem e depois foi mantido em peneira molecular e dessecador. Aproximadamente 10 % da quantidade de metanol a ser seco foi mantido sob refluxo com magnésio metálico e iodo até desaparecimento deste último e conversão do magnésio metálico a metóxido, evidenciado pela formação de solução esbranquiçada. O restante do álcool foi adicionado a esta solução e o sistema foi mantido sob refluxo por 2 horas. Após este tempo de refluxo, o álcool foi destilado e recolhido em balão com peneira molecular 3 Å previamente ativada em estufa a 180 °C por 12 horas.

O etanol (C_2H_6O) utilizado foi mantido no dessecador em balão contendo peneira molecular 3 Å previamente ativada em estufa a 180 °C por 12 horas. O propanol (C_3H_8O) e o butanol ($C_4H_{10}O$) foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2. Preparo dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir da modificação de duas argilas naturais brasileiras, argila natural bentonita “coloração bofe branco” (BB) e a bentonita “coloração verde lodo” (VL). Inicialmente, foi preparado um conjunto de 7 catalisadores usando a argila natural bentonita “coloração bofe branco” (BB): KF/argila BB, KOH/argila BB, KNO_3 /argila BB, K_2CO_3 /argila BB, KCl/argila BB, KBr/argila BB e KI/argila BB.

A suspensão de 15 % m/v de argila em solução do sal de potássio 1,7 M foi mantida sob agitação constante a temperatura ambiente por 30 minutos. Terminado este tempo, a suspensão foi levada à estufa a 120 °C para retirada completa da água. O material seco foi desaglomerado em gral até passar integralmente em peneira tyler 60 (0,250 mm de abertura). Por fim, foi mantido em dessecador até sua utilização.

3.3. Ativação dos catalisadores

No momento em que foram utilizados no teste catalítico, os catalisadores preparados foram ativados em forno de Microondas durante 5 minutos na potência de 760 W, com a finalidade de retirar resquícios de água presente no mesmo.

3.4. Teste Catalítico: Reação de Obtenção de Biodiesel

O catalisador foi transferido para o balão reacional contendo o álcool e o óleo vegetal. A mistura foi mantida a pressão ambiente e sob agitação e temperatura constantes. Terminado o tempo de reação, o meio reacional foi resfriado e o produto bruto foi isolado por extração com solvente. A argila foi removida por filtração simples. A fase orgânica foi submetida a lavagens sucessivas com água destilada e tratada com sulfato de sódio anidro. O solvente foi retirado por intermédio de evaporador rotatório. A Figura 4 apresenta a aparelhagem utilizada para o teste catalítico e a Figura 5 mostra a aparelhagem utilizada para o isolamento do produto.

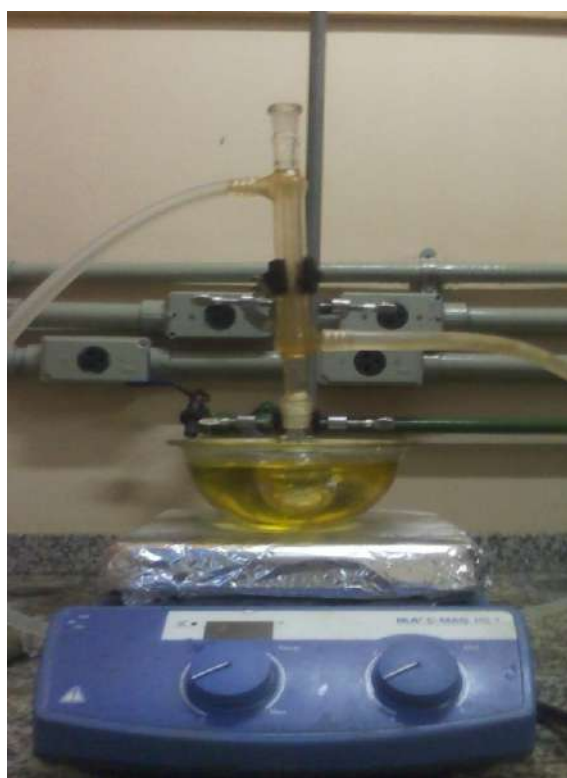


Figura 4. Aparelhagem utilizada para o teste catalítico.



Figura 5. Aparelhagem utilizada para o isolamento do produto.

3.5. Determinação do Grau de Conversão em Biodiesel

A conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos foi calculada por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) conforme descrito por GELBARD *et al.* (1995). Este método é simples e confiável quando comparado aos métodos cromatográficos usuais. Consiste na análise direta dos espectros de RMN de ^1H do produto de reação, a partir da proporção relativa de sinais específicos.

O sinal relativo aos hidrogênios do grupo $-\text{CH}_2$ α -carbonila ($\delta = 2,3$ ppm, *t*) é observado tanto na molécula de triglicerídeo e ácido graxo, quanto no monoglicerídeo, diglicerídeo e nos ésteres metílicos correspondentes. Entretanto, o sinal relativo aos hidrogênios do grupo $-\text{OCH}_3$ ($\delta = 3,7$ ppm, *s*) é característico dos ésteres metílicos. Desta forma, a conversão em ésteres metílicos pode ser determinada pela razão dos valores de integração destes sinais.

A determinação da conversão em ésteres etílicos, propílicos e butílicos foi realizada a partir da mesma técnica. O sinal relativo aos hidrogênios do grupo $-\text{CH}_2$ ligado ao oxigênio apresenta deslocamento químico em torno de 4,0 ppm e está sob a forma de tripeto para os ésteres propílicos e butílicos e quarteto para os ésteres etílicos. A conversão nos ésteres correspondentes pode ser determinada pela razão dos valores de integração destes sinais.

A Figura 6 mostra o espectro de RMN de ^1H de uma amostra de biodiesel metílico a título de ilustração e a Figura 7 ilustra as etapas da metodologia proposta neste trabalho.

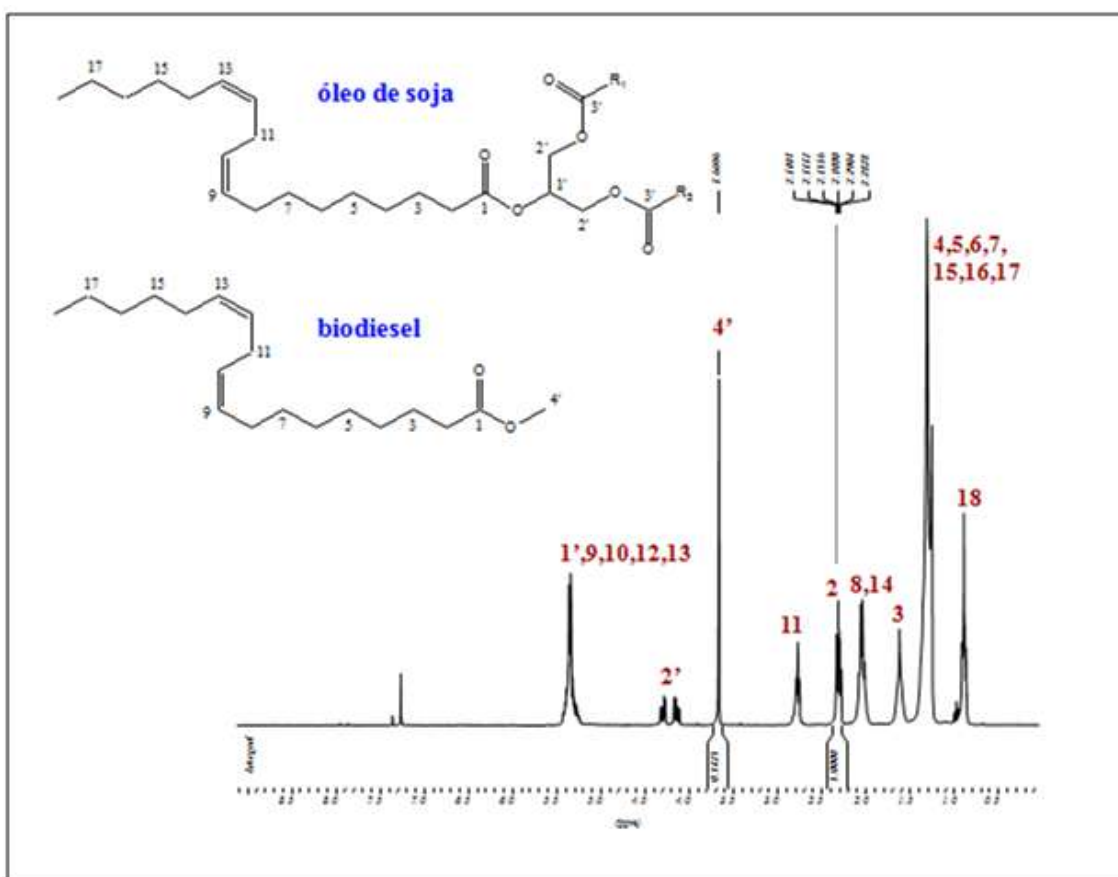


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H de uma amostra de biodiesel metílico.

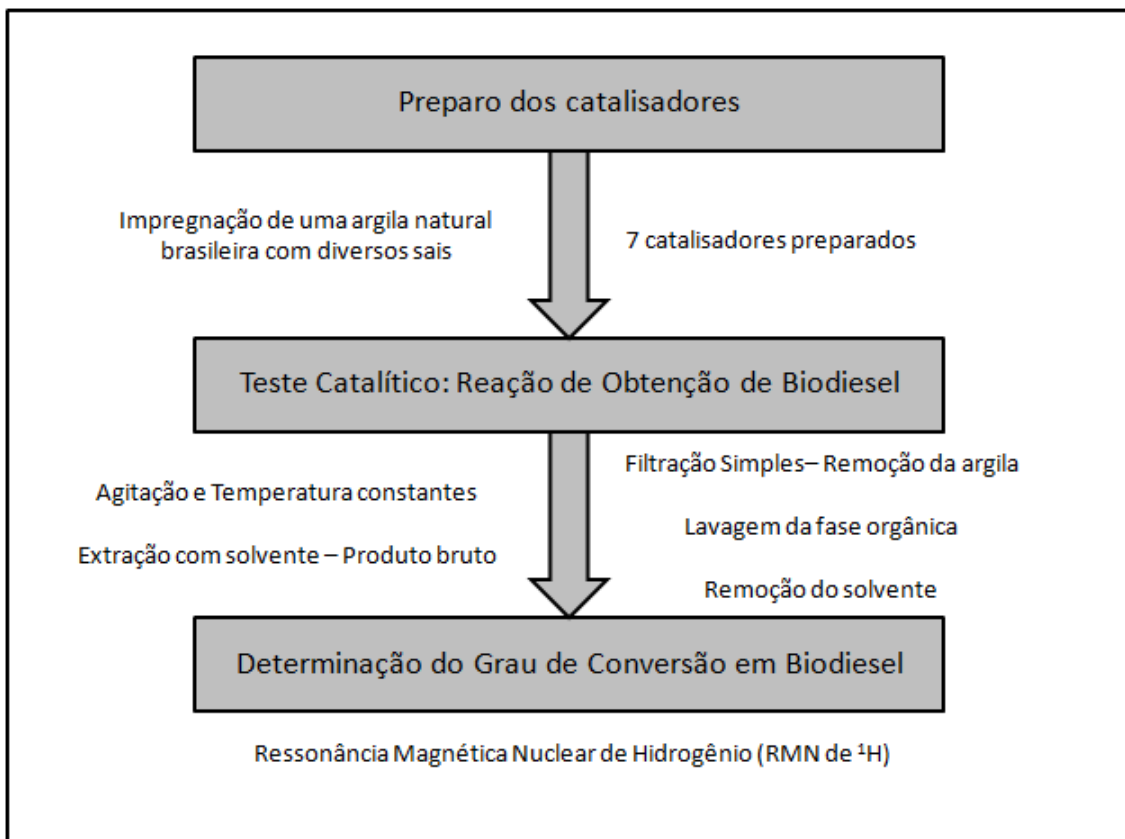


Figura 7. Fluxograma das etapas empregadas neste trabalho.

4. Resultados e Discussão

4.1. Avaliação dos catalisadores preparados

Inicialmente foram preparados 7 catalisadores a partir da modificação da argila natural bentonita coloração “bofe branco” (BB). Todos os 7 catalisadores foram avaliados na transesterificação de óleo de soja com metanol. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2. Avaliação preliminar dos catalisadores desenvolvidos.

<i>Catalisador</i>	<i>% Conversão</i>
Argila Natural Bentonita BB	< 1
KF/argila BB	67,7
KOH/argila BB	89,6
KNO ₃ /argila BB	< 1
K ₂ CO ₃ /argila BB	84,9
KCl/argila BB	< 1
KBr/argila BB	< 1
KI/argila BB	< 1

Condição reacional: Razão molar óleo de soja:metanol 1/9, 20 % m/m catalisador em relação ao óleo vegetal, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora.

A conversão em ésteres metílicos foi determinada por RMN de ¹H. A argila natural apresentou pequena atividade quando utilizada como catalisador na produção de biodiesel por reação de transesterificação. Os resultados da análise indicaram a conversão de 67,7 % para o catalisador KF/argila BB, 89,6 % para o catalisador

KOH/argila BB e 84,9 % para o catalisador K_2CO_3 /argila BB. Não ocorreu conversão para os catalisadores KNO_3 /argila BB, KCl/argila BB, KBr/argila BB e KI/argila BB.

Estes resultados sugerem que a atividade catalítica de KF suportado em argila está associada à ação dos íons fluoreto sobre a estrutura do material durante o preparo do catalisador. Uma proposta consiste no ataque dos íons fluoreto aos íons silício presentes na estrutura resultando na formação de ligações Si-F e de KOH.

Conforme mencionado anteriormente por BOZ e KARA (2009b), os sais KI e KNO_3 suportados em alumina promovem a conversão em biodiesel devido ao pré-tratamento do catalisador (calcinação a 500 °C por 3 horas) formando as espécies K_2O e grupos Al-O-K pela alta temperatura. Já na temperatura máxima empregada neste trabalho (120°C) não é possível a formação dessas espécies e, por isso, os catalisadores resultantes da impregnação com KNO_3 , KCl, KBr e KI não apresentaram atividade catalítica.

Avaliação do efeito de ativação

A fim de avaliar o efeito da ativação na atividade catalítica dos 7 catalisadores preparados, estes foram submetidos a um novo teste com ativação prévia em microondas por 5 minutos na potência máxima. A Tabela 3 mostra os resultados de conversão.

Tabela 3. Avaliação dos catalisadores desenvolvidos após ativação.

<i>Catalisador</i>	<i>% Conversão</i>
KF/argila BB	77,3
KOH/argila BB	91,0
KNO ₃ /argila BB	< 1
K ₂ CO ₃ /argila BB	81,5
KCl/argila BB	< 1
KBr/argila BB	< 1
KI/argila BB	< 1

Condição reacional: Razão molar óleo de soja:metanol 1/9, 20% m/m catalisador em relação ao óleo vegetal ativado no Microondas por 5 minutos, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora.

Novamente os catalisadores KNO₃/argila BB, KCl/argila BB, KBr/argila BB e KI/argila BB não apresentaram atividade catalítica na transesterificação de óleo de soja com metanol. Uma comparação dos resultados obtidos para os catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB indica que a ativação prévia do catalisador KF/argila promove uma maior conversão em éster. Os catalisadores KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB não apresentaram aumento significativo da conversão, conforme ilustrado na Figura 8.

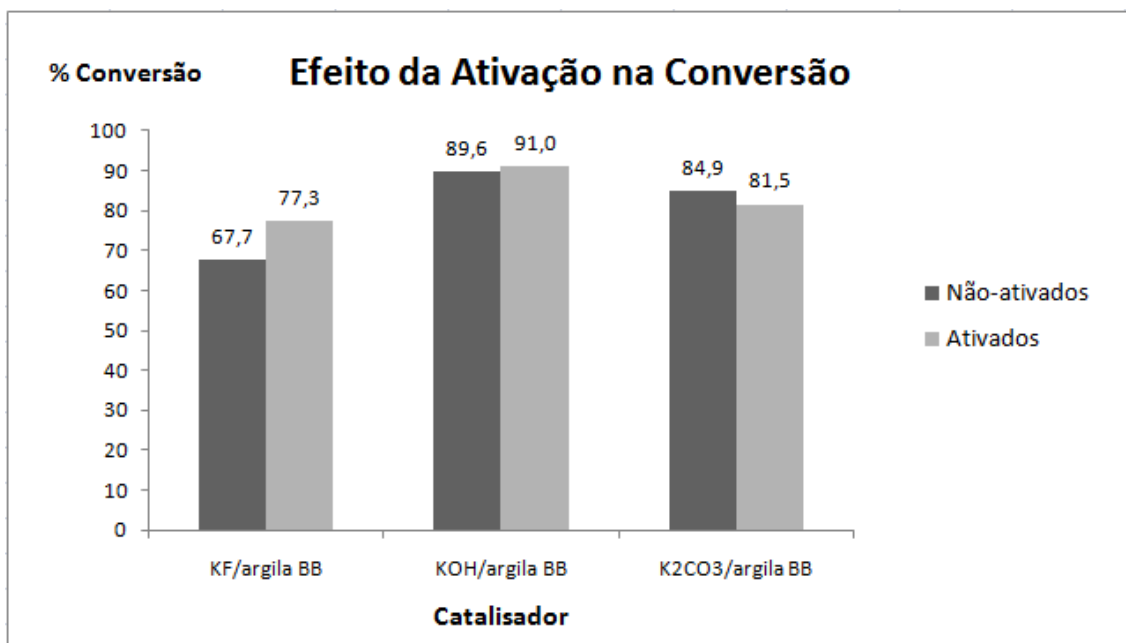


Figura 8. Efeito da ativação na conversão em ésteres metílicos.

Dos 7 catalisadores testados, somente 3 deles (KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB) se mostraram eficientes na transesterificação do óleo de soja com metanol. Com o objetivo de alcançar maiores conversões, foi realizada a otimização das condições reacionais para o catalisador KF/argila BB.

4.2. Otimização das condições reacionais para o catalisador KF/argila BB

Com objetivo de obter melhores conversões para o catalisador KF/argila BB, três variáveis foram testadas: razão molar óleo:metanol, percentual de catalisador e temperatura de reação.

✓ Avaliação da razão molar óleo:metanol

As reações foram realizadas com óleo de soja, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora de reação, 20 % m/m catalisador KF/argila BB em relação ao óleo vegetal ativado por 5 minutos em Microondas na potência máxima. A Tabela 4 mostra as conversões obtidas.

Tabela 4. Avaliação da razão molar óleo:metanol.

<i>Razão Molar</i>	<i>% Conversão</i>
1/9	77,3
1/15	87,7
1/30	92,9

Condição reacional: 20 % m/m catalisador em relação ao óleo vegetal ativado em Microondas por 5 minutos, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora.

Os resultados da análise indicaram que a razão molar 1/30 promove uma maior conversão em ésteres metílicos.

De acordo com FLEISHER (2009), o excesso de álcool que não reagiu pode ser separado do produto de reação a partir de técnicas de purificação, como por exemplo, *Flash*. O método proposto pelos autores fornece um mecanismo eficaz e conveniente para a reciclagem simultânea do excesso de álcool e para a purificação do éster formado.

✓ Avaliação do percentual de catalisador

Na avaliação do percentual de catalisador (% m/m em relação ao óleo vegetal), as reações foram realizadas com óleo de soja, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora de reação e adotando a razão molar óleo:metanol 1/30. A Tabela 5 mostra as conversões obtidas.

Tabela 5. Avaliação do percentual de catalisador.

<i>% Catalisador</i>	<i>% Conversão</i>
10	41,1
15	83,8
20	92,9

Condição reacional: Razão molar óleo de soja:metanol 1/30, catalisador ativado em Microondas por 5 minutos, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora.

Os resultados indicaram que 20 % m/m catalisador em relação ao óleo vegetal promove uma maior conversão em ésteres metílicos. A redução na quantidade de catalisador levou à diminuição da conversão.

✓ Avaliação da temperatura do banho de aquecimento

Na avaliação da temperatura do banho de aquecimento, as condições reacionais foram 1 hora de reação, razão molar óleo de soja:metanol 1/30 e 20 % m/m catalisador KF/argila BB. A Tabela 6 mostra as conversões obtidas.

Tabela 6. Avaliação da temperatura do banho de aquecimento.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% Conversão</i>
80	76,3
100	92,9

Condição reacional: Razão molar óleo de soja:metanol 1/30, 20 % m/m de catalisador em relação ao óleo vegetal ativado em Microondas por 5 minutos, 1 hora.

Os resultados indicaram que a temperatura do banho de aquecimento a 100 °C promove uma maior conversão em ésteres metílicos. Ainda que o banho de aquecimento esteja acima do ponto de ebulição do metanol, foi observada a redução da conversão a 80 °C. Isto indica que o aumento da energia fornecida ao sistema promove maior difusão dos reagentes no catalisador e auxilia a formação do intermediário tetraédrico que leva ao éster metílico. Outra explicação pode estar relacionada à diminuição da viscosidade do meio reacional, melhorando assim a transferência de massa no sistema.

✓ Avaliação do tempo de reação

Na avaliação do tempo de reação, as reações foram realizadas com óleo de soja, banho de aquecimento a 100 °C, razão molar óleo:metanol 1/30, 20 % m/m catalisador KF/argila BB. A Tabela 7 mostra as conversões obtidas.

Tabela 7. Avaliação do tempo de reação.

<i>Tempo (minutos)</i>	<i>% Conversão</i>
30	54,3
60	92,9

Condição reacional: Razão molar óleo de soja:metanol 1/30, 20 % m/m catalisador em relação ao óleo vegetal ativado em Microondas por 5 minutos, banho de aquecimento a 100 °C.

Os resultados indicaram que a redução no tempo de reação levou à diminuição da conversão.

A condição ótima obtida para o catalisador KF/argila BB foi:

- 100° C;
- 1 hora de reação;
- 20 % m/m de catalisador em relação ao material graxo;
- Razão Molar óleo:metanol 1/30.

O valor de percentual de catalisador usado (20 %) é maior que o valor utilizado por JAIMASITH e PHIYANALINMAT (2007) e GAO *et al.* (2008), que utilizaram 4 % em massa em relação ao óleo de Suraatthanee Black e Ramong kaolin e 3 % em massa em relação ao óleo de KF/hidrotalcita, respectivamente. Porém os tempos de reação utilizados foram maiores (8 horas e 5 horas, respectivamente) e as percentagens de conversão foram próximas (90 % e 95 %, respectivamente). A diminuição do tempo de reação permite uma redução de gastos com energia por batelada e, além disso, o uso de maior quantidade de catalisador não implica em aumento significativo de gastos, uma vez que argila é um material de baixo custo e o catalisador proposto neste trabalho pode ser reutilizado.

A condição ótima obtida para a produção de biodiesel utilizando o catalisador KF/argila BB torna o processo viável e promissor quando comparado com os processos homogêneos e heterogêneos atualmente utilizados.

4.3. Avaliação dos catalisadores KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB

Utilizando a condição ótima obtida para o catalisador KF/argila BB, testes foram realizados com os catalisadores KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB. A Tabela 8 mostra as conversões obtidas.

Tabela 8. Avaliação dos catalisadores KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB.

<i>Catalisador</i>	<i>% Conversão</i>
KF/argila BB	92,9
KOH/argila BB	91,7
K ₂ CO ₃ /argila BB	93,9

Condição reacional: Razão molar óleo de soja:metanol 1/30, 20 % m/m catalisador em relação ao óleo vegetal ativado em Microondas por 5 minutos, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora.

Os resultados da análise indicaram que os dois catalisadores testados também promovem bons resultados na conversão em ésteres metílicos empregando a condição ótima estabelecida para KF/argila BB.

4.4. Avaliação dos catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB utilizando diferentes óleos vegetais

Os três catalisadores testados (KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB) se mostraram eficientes na transesterificação do óleo de soja com metanol. Utilizando a condição ótima obtida para o catalisador KF/argila BB, testes foram feitos utilizando diferentes óleos vegetais, com o objetivo de avaliar o desempenho dos catalisadores na transesterificação de óleos vegetais com diferentes composições em ácidos graxos. Para esta avaliação foram selecionados os óleos de mamona, coco, linhaça e residual de fritura. A diferença entre a composição em ácidos graxos destes óleos já foi destacada anteriormente na Tabela 1. A Tabela 9 mostra as conversões obtidas para os três catalisadores.

Tabela 9. Avaliação dos catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB utilizando diferentes óleos vegetais.

<i>Óleo Vegetal</i>	<i>KF/argila BB</i>	<i>KOH/argila BB</i>	<i>K₂CO₃/argila BB</i>
Soja	92,9	91,7	93,9
Mamona	53,9	58,3	61,5
Coco	95,5	95,9	94,9
Linhaça	71,4	89,5	82,3
Residual	84,8	88,1	71,5

Condição reacional: Razão molar óleo:metanol 1/30, 20 % m/m catalisador em relação ao óleo vegetal ativado em Microondas por 5 minutos, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora.

Os resultados indicaram que os catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB apresentam bom desempenho na produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais com diferentes características.

O óleo de soja apresenta teor de ácido linoléico de cerca de 60 %, enquanto o óleo de linhaça apresenta teor de ácido linolênico de cerca de 50 %. Foi observada uma redução da conversão com o aumento do número de insaturações.

O grupo hidroxila presente no ácido ricinoleico, componente majoritário do óleo de mamona, é um forte interferente na conversão em ésteres metílicos. A presença deste grupamento confere uma maior viscosidade quando comparado aos outros óleos vegetais estudados e esta propriedade pode estar dificultando a etapa de difusão do substrato e a transferência de massa. Caso a atividade catalítica de KF/argila BB seja resultante da formação de KOH, outra possibilidade é a formação de alcóxido na cadeia hidrocarbônica levando também ao consumo do catalisador.

Uma possível explicação para os valores mais baixos de conversão em ésteres metílicos atribuído ao óleo residual de soja pode ser a presença de impurezas, que podem interferir na atividade catalítica dos catalisadores.

A Figura 9 faz uma comparação entre os valores de conversão obtidos para a transesterificação dos diferentes óleos vegetais com metanol, utilizando os três catalisadores preparados, na seguinte condição reacional: Razão molar óleo:metanol 1/30, 20 % m/m catalisador em relação ao óleo ativado em Microondas por 5 minutos, 100 °C e 1 hora.

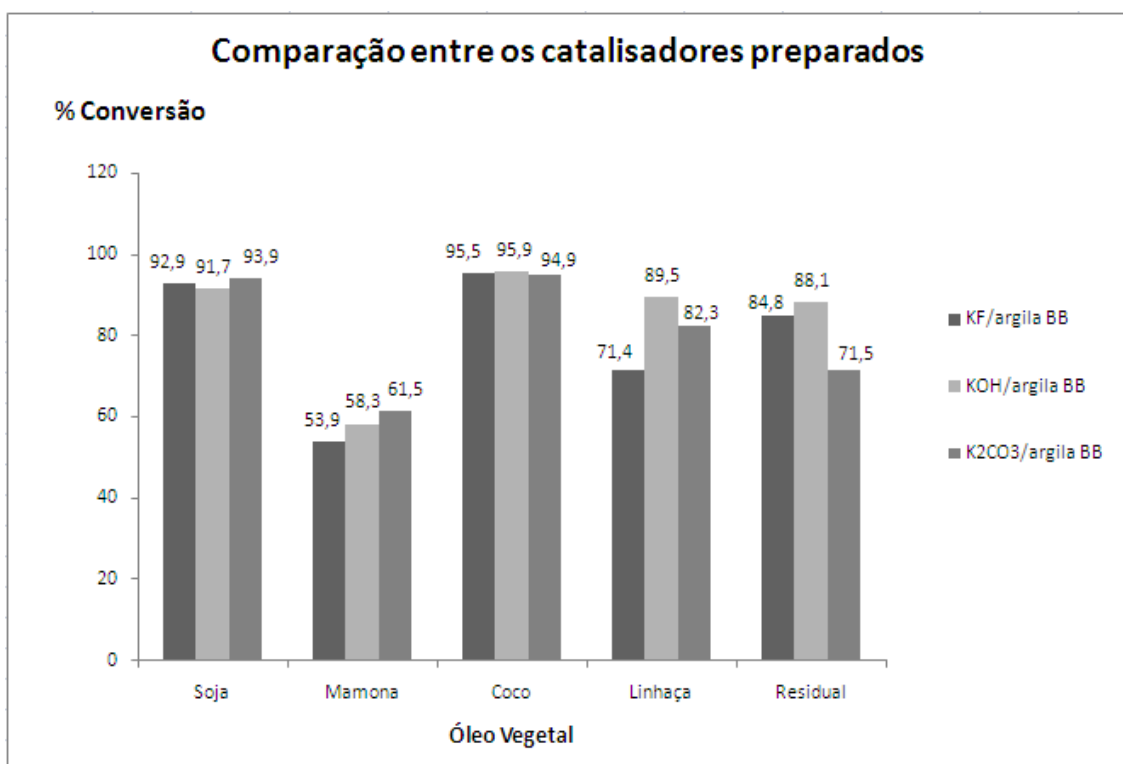


Figura 9. Comparação entre os catalisadores preparados.

De acordo com a Figura 9, os valores de conversão em biodiesel obtidos para os três catalisadores preparados não apresentam resultados discrepantes entre si, mostrando comportamento catalítico semelhante frente a diferentes tipos de material graxo.

4.5. Avaliação dos catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB utilizando diferentes alcoóis

Os três catalisadores testados (KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB) se mostraram eficientes na transesterificação de diferentes óleos vegetais com metanol. Utilizando a condição ótima obtida para o catalisador KF/argila BB, testes foram feitos utilizando diferentes alcoóis: etanol, propanol e butanol, com o objetivo de avaliar o desempenho dos catalisadores na transesterificação de óleos vegetais com alcoóis de diferentes tamanhos de cadeias carbônicas. Nesta avaliação as reações foram realizadas utilizando banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora de reação, 20 % m/m de catalisador, razão molar óleo:álcool 1/30. A Tabela 10 resume as conversões para os catalisadores, KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB.

Tabela 10. Avaliação dos catalisadores KF/argila BB, KOH/argila BB e K₂CO₃/argila BB utilizando diferentes alcoóis.

<i>Óleo Vegetal</i>	<i>Metanol</i>			<i>Etanol</i>			<i>Propanol</i>			<i>Butanol</i>		
	KF	KOH	K ₂ CO ₃	KF	KOH	K ₂ CO ₃	KF	KOH	K ₂ CO ₃	KF	KOH	K ₂ CO ₃
Soja	92,9	91,7	93,9	71,8	92,0	93,1	59,9	90,8	92,9	74,7	91,9	95,9
Mamona	53,9	58,3	61,5	40,5	49,4	52,8	42,0	49,7	50,2	41,8	51,1	53,8
Coco	95,5	95,9	94,9	94,2	95,3	96,7	96,9	95,9	97,9	95,9	98,9	99,0
Linhaça	71,4	89,5	82,3	66,2	65,2	89,2	*	88,2	85,8	60,2	80,7	93,0

Condição reacional: Razão molar óleo:álcool 1/30, 20 % m/m catalisador em relação ao óleo vegetal ativado em Microondas por 5 minutos, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora. * Devido a erros experimentais, o resultado não pode ser calculado.

A razão molar óleo:álcool utilizada é mantida em 1/30 em todos os testes e, portanto, o volume de álcool utilizado é maior de acordo com o aumento do tamanho da cadeia do álcool em relação à massa de óleo e de catalisador. Uma maior quantidade de álcool no meio reacional pode contribuir para uma melhor homogeneização, aumentando assim a conversão em biodiesel.

A temperatura do banho de aquecimento utilizada nos testes (100 °C) mantém os alcoóis em refluxo durante a reação (temperatura de ebulição dos alcoóis utilizados: metanol 65 °C, etanol 78° C, propanol 97 °C e butanol 118°C). A maior conversão observada com o aumento da cadeia do álcool pode estar associada à maior temperatura do meio reacional, uma vez que um maior fornecimento de energia pode contribuir para a formação do intermediário tetraédrico.

Para o óleo de coco e óleo de soja, não houve alteração significativa da conversão usando os diferentes alcoóis, exceto para o uso de KF/argila BB na transesterificação de óleo de soja, onde as conversões diminuiram ao usar etanol, propanol e butanol.

Houve diminuição da conversão na transesterificação do óleo de linhaça com etanol usando o catalisador KOH/argila BB. Esta conversão pode ter sido afetada pela presença de água no etanol.

Para o óleo de mamona, foi observada uma pequena redução da conversão com o aumento da cadeia carbônica do álcool quando comparada ao metanol.

4.6. Avaliação dos catalisadores preparados a partir de outra argila natural brasileira (“coloração verde lodo” - VL)

Três novos catalisadores foram preparados, utilizando a argila natural verde lodo. Os catalisadores foram denominados KF/argila VL, KOH/argila VL e K₂CO₃/argila VL.

Nesta avaliação as reações foram realizadas utilizando banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora de reação, 20 % m/m de catalisador, razão molar óleo de soja:metanol 1/30. A Tabela 11 mostra as conversões obtidas para estes catalisadores, comparando-as com as conversões obtidas para os catalisadores KF/argila BB, KOH/ argila BB e K₂CO₃/ argila BB.

Tabela 11. Avaliação dos catalisadores preparados a partir de duas argilas naturais brasileiras.

<i>Catalisador</i>	<i>% Conversão</i>
Argila Natural Bentonita VL	< 1
KF/argila VL	90,3
KOH/ argila VL	89,1
K ₂ CO ₃ / argila VL	89,2
Argila Natural Bentonita BB	< 1
KF/argila BB	92,9
KOH/ argila BB	91,7
K ₂ CO ₃ / argila BB	93,9

Condição reacional: Razão molar óleo de soja:metanol 1/30, 20 % m/m catalisador ativado em Microondas por 5 minutos, banho de aquecimento a 100 °C, 1 hora.

Os resultados indicaram que os catalisadores preparados apresentaram bons resultados na conversão em ésteres metílicos para ambas as argilas naturais utilizadas. Além disso, as conversões em ésteres metílicos para cada argila (BB ou VL) apresentaram valores próximos, independente do sal utilizado na modificação, como mostra a Figura 10.

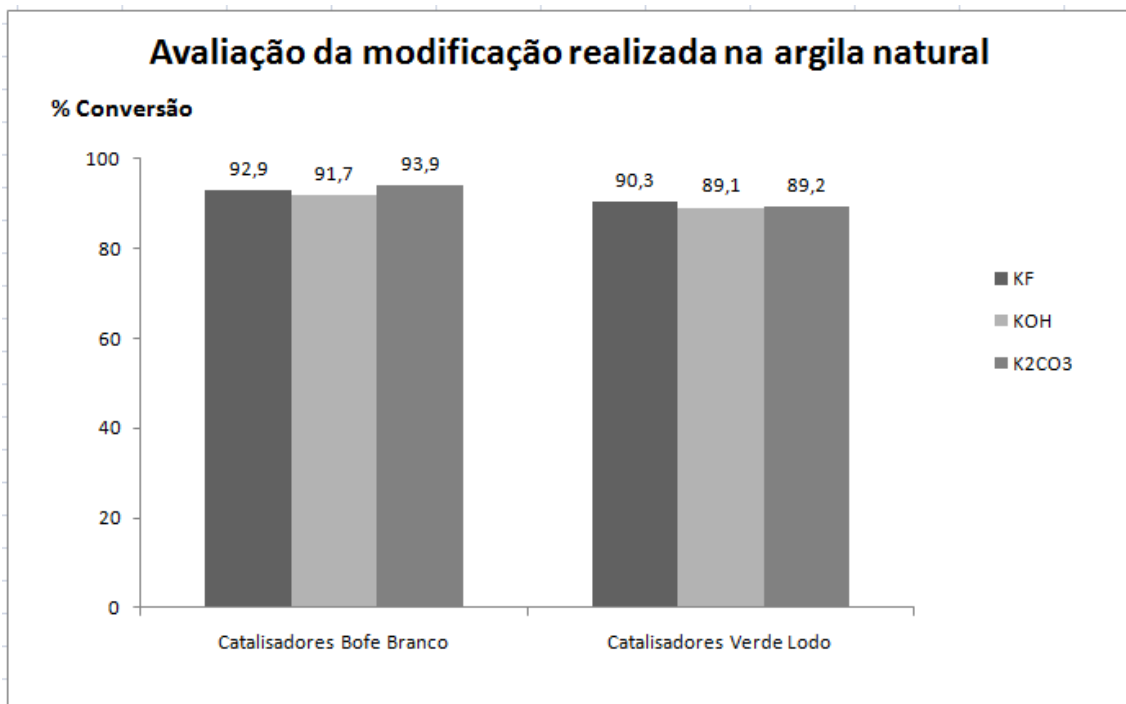


Figura 10. Comparação da modificação realizada em duas argilas naturais brasileiras.

5. Conclusão

Neste trabalho foram preparados 7 catalisadores a partir da modificação de uma argila natural. Deste conjunto, 3 apresentaram resultados promissores para produção de biodiesel, KF/argila BB, KOH/argila BB e K_2CO_3 /argila BB. Os efeitos da razão molar óleo/álcool, proporção óleo/catalisador, temperatura e tempo de reação sob a conversão em ésteres metílicos foram avaliados para os 3 catalisadores, obtendo como condição ótima razão molar óleo:álcool 1/30, 20 % m/m de catalisador, banho de aquecimento a 100 °C e 1 hora de reação. Adicionalmente, os mesmos foram testados na produção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais, indicando que os catalisadores preparados são eficientes na transesterificação de óleos vegetais com diferentes composições em ácidos graxos. Os catalisadores também foram testados na produção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais e alcoóis de diferentes tamanhos de cadeias carbônicas, indicando também que os catalisadores preparados são eficientes na transesterificação de óleos vegetais com diferentes alcoóis. Por fim, a avaliação de catalisadores preparados a partir de outra argila natural mostrou que a mudança do suporte não alterou a performance catalítica dos catalisadores desenvolvidos.

6. Referências

ANDO, T.; BROWN, S. J.; CLARK, J. H.; CORK, D. G.; HANAFUSA, T.; ICHIHARA, J.; MILLER, J. M.; ROBERTSON, M. S.. Alumina-supported Fluoride reagents for Organic Synthesis: Optimisation of Reagent Preparation and Elucidation of the Active Species. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions II*, p. 1133-1139, **1986**.

BAO, D.; LU, X.; LI, X.; SU, M. Preparation of $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid base catalyst for transesterification of soybean oil to biodiesel. *Gongye Cuihua*, v. 15, n. 11, p. 66-69, **2007**.

BIAN, Q.; HU, M.; TIAN, J.; WANG, Y.; WEN, L.; HAN, H.; ZHENG, X. Preparation of $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst and its catalysis in preparation of biodiesel from stillingia oil. *Yingyong Huagong*, v. 36, n. 12, p. 1197-1200, **2007**.

BO, X.; XIAO, G.; CUI, L.; WEI, R.; GAO, L. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ heterogeneous base catalyst. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, p. 3109-3112, **2007**.

BOKADE, V. V.; YADAV, G. D. Transesterification of Edible and Non-Edible Vegetable Oils with Alcohols over Heteropolyacids Supported on Acid-Treated Clay. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 21, p. 9408-9415, **2009**.

BOKADE, V. V.; YADAV, G. D.. Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10). *Process Safety and Environmental Protection*, v. 85, n. B5, p. 372-377, **2007**.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M.. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ -Al₂O₃ as catalyst. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v. 89, n. 3-4, p. 590-596, **2009a**.

BOZ, N.; KARA, M. Solid base catalysed transesterification of canola oil. *Chemical Engineering Communications*, v. 196, n. 1&2, p. 80-92, **2009b**.

BOZ, N.; KARA, M.; SUNAL, O.; ALPTEKIN, E.; DEGIRMENBASI, N. Investigation of the fuel properties of biodiesel produced over an alumina-based solid catalyst. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 33, n. 3, p. 433-442, **2009c**.

CAO, S.-Q.; ZHONG, M.; SHI, J.-H. Study on preparation of biodiesel with supported solid base catalyst. *Xinyang Shifan Xueyuan Xuebao, Ziran Kexueban*, v. 20, n. 3, p. 331-334, **2007**.

CUI, L.; XIAO, G.; BO, X.; TENG, G. Transesterification of cottonseed oil to biodiesel by using heterogeneous solid basic catalysts. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, p. 3740-3743, **2007**.

EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY, PEOP, REP. CHINA. YANG, J.; LIANG, X.; GAO, S.; QUAN, N.; ZHANG, J.; BAO, S.; WANG, J.; HE, M. Preparation and application of new-type solid base catalyst for synthesis bio-diesel fuel. CN 101249449. **2008**.

FANG, J.; SU, X.-J.; LI, M.-Y.; HE, X.-C. Research on the physical and chemical properties of the oil from truestar anisetree seed and the preparation of bio-diesel by microwave catalysis. *Anhui Nongye Kexue*, v. 36, n. 32, p. 14243-14244, 14252, **2008**.

GAO, L.; TENG, G.; LV, J.; XIAO, G.. Biodiesel Synthesis Catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al Hydrotalcite Base Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 1, p. 646-651, **2010**.

GAO, L.; TENG, G.; XIAO, G.; WEI, R. Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca/Al hydrotalcite catalyst. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, n. 9, p. 1283-1288, **2010**.

GAO, L.; XU, B.; XIAO, G.; LV, J. Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a KF/Hydrotalcite Solid Catalyst. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 5, p. 3531-3535, **2008**.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F.. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 72, p. 1239-1241, **1995**.

GRACE GMBH & CO. KG, GERMANY; RHEINISCHE FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT BONN. BOHNEN, F. M.; MORELL, H.; FOUGRET, C.; GANSAEUER, A.; ALEJANDRE-LAFONT, M. Production of biodiesel from free fatty acids and glycerides by acid-catalyzed esterification and transesterification. DE 102008060902. **2010**.

HATTORI, H. Solid base catalysts: Generation of basic sites and application for organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 222, p. 247-259, **2001** apud MAGALHÃES, J. B. T. Síntese de peneiras moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para a produção de chalconas. **2006**, 51f., Dissertação (Mestrado). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

JAIMASITH, M.; PHIYANALINMAT, S. Biodiesel synthesis from transesterification by clay-based catalyst. *Chiang Mai Journal of Science*, v. 34, n. 2, p. 201-207, **2007**.

KLOPROGGE, J. T.; DUONG, V. L.; FROST, L. R. A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. *Environmental Geology (Heidelberg, Germany)*, v. 47, n. 7, p. 967-981, **2005**.

LEE, D.-W.; PARK, Y.-M.; LEE, K.-Y. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 13, n. 2, p. 63-77, **2009**.

LI, Y.; XIN, Z.; LIU, Q.; MENG, X. Synthesis of biodiesel from palm oil by transesterification on supported solid base catalysts. *Shiyu Huagong*, v. 38, n. 7, p. 795-800, **2009**.

ORBITEK INC, TULSA. FLEISHER, CHRISTIAN A. Method for recovering unreacted alcohol from biodiesel product streams by Flash purification. US 7531688. **2009**.

OREGON STATE UNIVERSITY, USA. REED, B. P.; HARRIS, K. E.; WANNENMACHER, N. Heterogeneous catalyst for biodiesel production. WO 2009111050. **2009**.

PEOP. REP. CHINA. HUANG, X.; LIAO, W. Low-energy consumption method for manufacturing biological diesel oil. CN 1990825. **2007**.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, **2005**.

POS PILOT PLANT CROP, CANADA. WANASUNDARA, U. Single-stage transesterification of glyceride-containing feedstocks with anhydrous lower alcohols and alkali catalyst. WO 2007012190. **2007**.

REZENDE, M. J. C. *Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel*. **2006**, 139f., Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Ed. Edgar Blucher Ltda, **1989**, 2ª Ed., v.1, 408p. apud REZENDE, M. J. C. *Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel*. 2006, 139f., Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro

SOUTHEAST UNIVERSITY, PEOP. REP. CHINA. XIAO, G.; GAO, L.; FU, B.; WEI, R.; XU, B.; CUI, L. Method for preparing modified hydrotalcite solid base catalyst for preparation of biodiesel. CN 101314131. **2008**.

TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, PEOP. PEP. CHINA. HUANG, W.; YAO, Y. Method for preparation of solid base catalyst for synthesis of biodiesel and its application. CN 101811038. **2010**.

TENG, G.; GAO, L.; XIAO, G.; LIU, H. Transesterification of soybean oil to biodiesel over heterogeneous solid base catalyst. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 9, p. 4630-4634, **2009**.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, BRAZIL. BORRE, L. B.; GIL, R. A. S. S.; MACRAE, F. R. T.. Catalysts and processes for transesterification of fatty materials and biofuels. BR 2004000053. **2005**.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*., v. 92, p. 297-305, **2004**.

WALMIKI SAMADHI, TJOKORDE; MAKERTIHARTHA, IR. IGBN. Development of ceramic-based heterogeneous catalyst for biodiesel fuel production via methanol transesterification of vegetable triglycerides. *Asahi Garasu Zaidan Josei Kenkyu Seika Hokoku*, 06.02.06/1-06.02.06/17, **2006**.

WAYNE STATE UNIVERSITY (USA). NG, K. Y. S.; KIM, M.; SALLEY, S. O. Combined homogeneous-heterogeneous catalysts containing basic anion exchange resins for transesterification of glycerides. US 20090145022. **2009**.

WEINSTOCK, L. M.; STEVENSON, J. M.; TOMELLINI, S. A.; PAN, S-H.; UTNE, T.; JOBSON, R. B.; REINHOLD, D. F. Characterization of the actual catalytic agent in potassium fluoride on activated alumina systems. *Tetrahedron Letters*, v. 27, n. 33, p. 3845-3848, **1986**.

XIANG TAN UNIVERSITY, PEOP, REP. CHINA. ZENG, H.; FENG, Z.; DENG, X.; FENG, B.; LI, Y. Method for preparing supported solid alkali catalysts in biodiesel oil production. CN 1962824. **2007**.

XU, C.; SUN, J.; ZHAO, B.; LIU, Q. On the study of KF/Zn(Al)O catalyst for biodiesel production from vegetable oil. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v. 99, n. 1-2, p. 111-117, **2010**.

ZHANG, J.; BAI, R.; LI, G. Synthesis of biodiesel oil from rapeseed oil and methanol over potassium fluoride/alumina. *Xiandai Huagong*, v. 26, n. 11, p. 45-46, **2006**.

ZTE ENERGY TECHNOLOGY (WUHAN) LIMITED COMPANY, PEOP. REP. CHINA. LU, X. Y.; BAO, D.; LI, X.; SU, M. Preparation and application of magnetic solid base catalyst for preparation of bio-diesel fuel by transesterification. CN 101024189. **2007**.