

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEANDRO ZATTA

ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES
DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

CURITIBA
2013

LEANDRO ZATTA

ARGILOMINERAIS MODIFICADOS COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES
DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Fernando Wypych

Co-orientador: Luiz Pereira Ramos

CURITIBA
2013

Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Química
Coordenação de Pós-Graduação

Declaração

Declaramos, para os devidos fins, que **Leandro Zatta** fez Defesa Pública de sua Tese de Doutorado intitulada "**Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos**", em 08 de novembro de 2013. O trabalho foi avaliado por uma banca examinadora composta pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Fernando Wypych – Presidente (UFPR)
Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda (UFRJ)
Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi (UNICENTRO)
Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro (UFPR)
Prof. Dr. Herbert Winnischofer (UFPR).

Após a avaliação, o aluno foi considerado **aprovado**.

Informamos ainda que o referido aluno obteve aprovação em todas as disciplinas cursadas no Doutorado e está, no momento, aguardando os trâmites legais para a obtenção de seu diploma de Doutor em Química.

Por ser verdade, firmamos a presente.

Curitiba, 08 de novembro de 2013.



Ronilson Vasconcelos Barbosa,
Coordenador

À Eloir, Lorecy, Leonardo e Nícia
Por todo o amor, por quem sou e
Por tudo o que alcancei

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois tudo que tenho devo a ELE.

A minha família, pelo incentivo e amor.

Ao professor Fernando Wypych, pela orientação, apoio, incentivo, acolhida, confiança e paciência.

Aos amigos e colegas Fábio, Ana, Ademir, Vicente, Silvia, Eduardo, Prof. Luiz Pereira Ramos, entre outros que participaram e de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho.

A professora Heloise Pastore (IQ – UNICAMP), pelas realizações das medidas de RMN no estão sólido.

Ao programa de pós-graduação em Química e seus funcionários.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

Aos professores que compõe a banca de defesa, em especial ao professor Fauze, pelo incentivo e inspiração nos anos iniciais da minha vida acadêmica.

*Nós estamos vivendo uma luta constante
Muita pressão em todo o lugar
E tudo em volta
Não deixe te porem para baixo
Segure firme
Abrace seu sonho
Não dependa de outra pessoa
Pense por você e ganhe a corrida
A chance que você tem nunca acontece duas vezes
De o melhor de si e faça certo
A hora virá mas não se esconda
Você está no seu caminho
Não desista
Tente ser o mais inteligente que você possa ser
Saiba que você é muito ágil*

The Chance - Halloween

RESUMO

Atualmente vem se buscando combustíveis alternativos de fontes renováveis, neste contexto encontra-se o biodiesel, o qual pode ser produzido a partir de processamentos de óleos vegetais e gorduras animais por reações de transesterificação ou pela esterificação de materiais graxos. Outros objetivos são o barateamento e simplificação destes processos, devido a utilização de catalisadores heterogêneos. Materiais baseados em argilominerais são muito utilizados em diferentes processos orgânicos, porém poucos relatos os descrevem para a utilização em reações de esterificação de ácidos graxos, objetivando a produção de biodiesel, neste contexto este trabalho relata modificações químicas no argilomineral montmorilonita a partir dos processos de ativação ácida e pilarização, os quais conferem propriedades estruturais, texturais e ácidas interessantes, que contribuíram para melhoras na atividade catalítica do argilomineral em reações de esterificação (m)etílica de diferentes ácidos graxos como o láurico, esteárico, oleico, e de matriz graxa complexa, como os ácidos graxos do tall oil. Com o auxílio de técnicas analíticas como difração de raios X (XRD), espectroscópicas na região do infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (MASNMR), superficial e composicional (SEM e EDS) além de análises texturais (BET), verificou-se propriedades distintas aos materiais modificados baseados no argilomineral montmorilonita. Alguns dos materiais foram testados como catalisadores heterogêneos em ciclos de reuso na produção de ésteres metílicos, onde se mostraram ativos mesmo após quatro ciclos de uso, tal comportamento os potencializa como materiais promissores, pois além de apresentarem um custo de produção relativamente barato em comparação a outros materiais já conhecidos e amplamente utilizados.

Palavras-chave: Argilominerais. Ativação ácida. Pilarização. Esterificação. Ácidos graxos.

ABSTRACT

It has been recently researched alternative fuels from renewable sources from which arises biodiesel, produced by transesterification or esterification reactions of vegetable oil and animal fat. It has also been sought to simplify and low costs of such processes by using heterogeneous catalysts. Clay-based materials are widely used in different organic processes, but few reports describe them in esterification of fatty acids, aiming at biodiesel production. This paper describes chemical changes in montmorillonite clay by processing acid activation and pillaring, which confer structural, textural and acidic properties, improving catalytic activity in (m)ethyl esterification reactions of different fatty acids such as lauric, stearic, oleic and some other complex fatty material, such as tall oil. Aided by analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), spectroscopics as in infra-red (FTIR), nuclear magnetic resonance (MASNMR), surface and compositional elements (SEM and EDS) as well textural analysis (BET), distinct properties of materials have been verified based on the modified montmorillonite clay. Some materials were tested as heterogeneous catalysts in cycles of reuse in the production of methyl esters, which showed activity even after four cycles of use. Such behavior enhances the promising materials, besides presenting a relatively inexpensive production costs compared to other materials already known and broadly used.

Keywords: Mineral clays; Acid activation; Pillaring; Esterification; Fatty acids

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIGURA 1.** MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS ^[18, 32]. 5
- FIGURA 2.** PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS E PATENTES POR ANO NA BASE DE DADOS ISI – WEB OF KNOWLEDGE. PALAVRAS CHAVES: A) BODIESEL + TRANSESTERIFICATION E B) BODIESEL + ESTERIFICATION. ACESSO EM 01/07/2013. 7
- FIGURA 3.** PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS E PATENTES POR ANO NO BRASIL NA BASE DE DADOS ISI – WEB OF KNOWLEDGE. PALAVRAS CHAVES: A) BODIESEL + TRANSESTERIFICATION E B) BODIESEL + ESTERIFICATION. ACESSO EM 01/07/2013. 7
- FIGURA 4.** PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS E PATENTES POR ANO NA BASE DE DADOS ISI – WEB OF KNOWLEDGE. PALAVRAS CHAVES CLAY + ESTERIFICATION. ACESSO EM 20/07/2013. 11
- FIGURA 5.** PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS E PATENTES POR ANO NA BASE DE DADOS ISI – WEB OF KNOWLEDGE. PALAVRAS CHAVES: A) ESTERIFICATION + HOMOGENEOUS E B) ESTERIFICATION + HETEROGENEOUS. ACESSO EM 07/07/2013. 13
- FIGURA 6.** GEOMETRIA TETRAÉDRICA PARA CÁTIOS Si^{4+} , a) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS); b) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA TETRAEDRO. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA ^[57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY ^[58]. 14
- FIGURA 7.** a) GEOMETRIA OCTAÉDRICA PARA CÁTIOS Al^{+3} , Fe^{+3} OU Mg^{+2} , E b) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS) EM DIFERENTES ROTAÇÕES E c) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA OCTAEDRO. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA ^[57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY ^[58]. 14
- FIGURA 8.** REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA BIDIMENSIONAL DA FOLHA TETRAÉDRICA DE ARGILOMINERAIS; a) VISTA LATERAL DO MODELO DE TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTE) E BOLAS (ÁTOMOS); b) VISTA LATERAL DE TETRAEDROS; c) VISTA SUPERIOR DE TETRAEDROS FORMANDO UMA FOLHA TETRAÉDRICA DE PERFIL HEXAGONAL. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA ^[57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY ^[58]. 15

FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DA FOLHA OCTAÉDRICA DE ARGILOMINERAIS DO TIPO DIOCTAEDRAL E TRIOCTAEDRAL; a) VISTA LATERAL DO MODELO DE TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTE) E BOLAS (ÁTOMOS) DO TIPO DIOCTAEDRAL; b) VISTA LATERAL DE OCTAEDROS; c) VISTA SUPERIOR DA FOLHA DIOCTAEDRAL E d) VISTA SUPERIOR DA FOLHA TRIOCTAEDRAL. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58]. 15

FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DO OXIGÊNIO NA POSIÇÃO APICAL E CONDENSAÇÃO ENTRE AS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58]. 16

FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS DOS ARGILOMINERAIS, a) TIPO 1:1 E b) TIPO 2:1. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58]. 16

FIGURA 12. DIAGRAMA CONCEITUAL DE COMPOSTOS LAMELARES. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58]. 18

FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA. 1-3 REPRESENTAM SUBSTITUINTES DE CÁTIONS Al^{3+} NA FOLHA OCTAÉDRICA (Fe^{3+} , Mg^{2+} E Li^{+}), 4 INDICA A SUBSTITUIÇÃO DE Si^{4+} POR Al^{3+} NA FOLHA TETRAÉDRICA. 5 REPRESENTA MOLÉCULAS DE ÁGUA E 6 CÁTIONS INTERLAMELARES COMPENSADORES DE CARGA (Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} E Mg^{2+}). BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58]. 19

FIGURA 14. ETAPAS DA ATIVAÇÃO ÁCIDA. A – ARGILOMINERAL DO TIPO 2:1 NATURAL; B – CÁTIONS INTERCALADOS ORIGINAIS SÃO SUBSTITUÍDOS POR PROTONS HIDRATADOS; C – METAIS OCTAÉDRICOS ESTRUTURAIS SÃO LIXIVIADOS DA ESTRUTURA; D – SÍLICA HIDRATADA OBTIDA PELO COLAPSO DA ESTRUTURA DO ARGILOMINERAL. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58]. 21

FIGURA 15. ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE PILARIZAÇÃO. A = PROCESSO DE INTERCAÇÃO DO AGENTE PILARIZANTE E B = PROCESSO DE CALCINAÇÃO E FORMAÇÃO DOS PILARES DE ÓXIDO. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58]. 25

- FIGURA 16.** EQUILÍBRIO ENTRE ESPÉCIES TETRAMÉRICAS E OCTAMÉTRICAS DE ZIRCÔNIO EM SOLUÇÃO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA ^[95].....27
- FIGURA 17.** DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MONTMORILONITA STx1 ANTES (a) E APÓS ATIVAÇÕES COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPO (b-e). A = H₃PO₄ 0,5 mol.L⁻¹; B = H₃PO₄ 1 mol.L⁻¹; C = H₃PO₄ 2 mol.L⁻¹; D = H₃PO₄ 4 mol.L⁻¹ (b = 1 h, c = 2 h, d = 3 h, e = 4 h).41
- FIGURA 18.** ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1 ANTES (a) E APÓS ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPO (b-e). A = H₃PO₄ 0,5 mol.L⁻¹; B = H₃PO₄ 1 mol.L⁻¹; C = H₃PO₄ 2 mol.L⁻¹; D = H₃PO₄ 4 mol.L⁻¹ (b = 1 h, c = 2 h, d = 3 h, e = 4 h).43
- FIGURA 19.** ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO DA MONTMORILONITA STx1 ANTES (a) E APÓS ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPO (b-e). A= H₃PO₄ 0,5 mol.L⁻¹; B = H₃PO₄ 1 mol.L⁻¹; C = H₃PO₄ 2 mol.L⁻¹; D = H₃PO₄ 4 mol.L⁻¹ (B = 1 h, C = 2 h, D = 3 h, E = 4 h).....45
- FIGURA 20.** RESULTADOS DE MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL PARA AS AMOSTRAS DE STx1 ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.46
- FIGURA 21.** ALTERAÇÕES NO VOLUME DE PORO PARA AS AMOSTRAS DE STx1 ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....46
- FIGURA 22.** REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS PROPRIEDADES ÁCIDAS DOS MATERIAIS OBTIDOS PELA ATIVAÇÃO DA MONTMORILONITA STx1 COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. a-c REPRESENTAM CURVAS PARA FORÇA DOS SÍTIOS E d-f PARA A DENSIDADE DOS SÍTIOS ÁCIDOS.....47
- FIGURA 23.** MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B), STx1-P0,5M1h (C,D), STx1-P0,5M2h (E,F), STx1-P0,5M3h (G,H) e STx1-P0,5M4h (I,J).49
- FIGURA 24.** MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B), STx1-P0,5M2h (C,D), STx1-P1M2h (E,F), STx1-P2M2h (G,H) e STx1-P4M2h (I,J).....50
- FIGURA 25.** DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X MONTMORILONITA STx1 (a), AMOSTRAS ATIVADAS COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO STx1-P0,5M2h (b), CLORÍDRICO STx1-Cl0,14M2h (c), NÍTRICO STx1-N0,14M2h (d), E SULFÚRICO

STx1-S0,06M2h (e). MATERIAIS OBTIDOS SOB AS MESMAS CONDIÇÕES DE pH, TEMPO E TEMPERATURA DA AMOSTRA STx1-P0,5M2h.....53

FIGURA 26. ESPECTROS DE FTIR PARA A MONTMORILONITA STx1 (a), AMOSTRAS ATIVADAS COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO STx1-P0,5M2h (b), CLORÍDRICO STx1-Cl0,14M2h (c), NÍTRICO STx1-N0,14M2h (d), E SULFÚRICO STx1-S0,06M2h (e). MATERIAIS OBTIDOS SOB AS MESMAS CONDIÇÕES DE pH, TEMPO E TEMPERATURA DA AMOSTRA STx1-P0,5M2h.....53

FIGURA 27. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B), STx1-P0,5M2h (C,D), STx1-Cl0,14M2h (E,F), STx1-N0,14M2h (G,H) e STx1-S0,06M2h (I,J).56

FIGURA 28. MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS FÓSFORO, CLORO, NITROGÊNIO E ENXOFRE PELA TÉCNICA DE EDS DAS AMOSTRAS STx1-P0,5M2h (A-B), STx1-Cl0,14M2h (C-D), STx1-N0,14M2h (E-F) e STx1-S0,06M2h (G-H).57

FIGURA 29. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X MONTMORILONITA STx1 (a), AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO STx1-P4M2h (b), NÍTRICO STx1-N4M2h (c), E SULFÚRICO STx1-S4M2h (d).59

FIGURA 30. ESPECTROS DE FTIR PARA A MONTMORILONITA STx1 (a), AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO STx1-P4M2h (b), NÍTRICO STx1-N4M2h (c), E SULFÚRICO STx1-S4M2h (d).60

FIGURA 31. ESPECTROS DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO STx1-P4M2h (a), NÍTRICO STx1-N4M2h (b), E SULFÚRICO STx1-S4M2h (c).61

FIGURA 32. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B), STx1-P4M2h (C,D), STx1-N4M2h (E,F) E STx1-S4M2h (G,H).62

FIGURA 33. FORMAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE BRÖNSTED E LEWIS, APÓS O TRATAMENTO ÁCIDO DA MONTMORILONITA (ADAPTADO DA REFERÊNCIA [135]). A=MONTMORILONITA IN-NATURA; B=MONTMORILONITA ATIVADA COM ÁCIDO.63

FIGURA 34. REUSO DOS CATALISADORES STx1-P4M2h, STx1-N4M2h E STx1-S4M2h EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL.....66

- FIGURA 35.** ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al -MASNMR DA MONTMORILONITA, STx1 (a E b) E PARA A AMOSTRA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO, STx1-P0,5M2h (c E d). *INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDE BANDS)..... 67
- FIGURA 36.** AMPLIAÇÕES DOS ESPECTROS DE ^{29}Si (a) E ^{27}Al -MASMNR (b) DA MONTMORILONITA STx1 ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO (STx1-P0,5M2h). *INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDE BANDS)..... 68
- FIGURA 37.** ESPECTRO DE ^{31}P -MASNMR DA AMOSTRA STx1-P0,5M2h..... 70
- FIGURA 38.** ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA MONTMORILONITA STx1 (a) E AMOSTRA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO STx1-P0,5M2h (b)..... 70
- FIGURA 39.** CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO À LAURATO DE METILA EM FUNÇÃO DO TEMPO. CONVERSÃO TÉRMICA (a) E UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-P0,5M2h (b). 73
- FIGURA 40.** REUSO DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL. 77
- FIGURA 41.** DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h ANTES (a) E APÓS TESTE DE LIXIVIAÇÃO EM METANOL (b)..... 78
- FIGURA 42.** MAPEAMENTO DO ELEMENTO FÓSFORO PELA TÉCNICA DE EDS DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h ANTES (A-B) E APÓS REFLUXO EM METANOL (C-D)..... 79
- FIGURA 43.** ESPECTROS DE ^{27}Al E ^{31}P -MASNMR DA AMOSTRA STx1-P0,5M2h ANTES (a e c) E APÓS SUSPENSÃO EM METANOL (b e d) SOB MESMAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO (RM= 12:1, T=160 °C e %CAT= 12). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDE BANDS)..... 79
- FIGURA 44.** REPRESENTAÇÃO DAS FÓRMULAS ESTRUTURAIS DO ORTOFOSFATO a) E PIROFOSFATO b)..... 80
- FIGURA 45.** MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h ANTES (A,B) E APÓS (C,D) TESTE DE REFLUXO EM METANOL. 81
- FIGURA 46.** DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MONTMORILONITA STx1 (a), STx1-P0,5M2h ANTES (b) E APÓS USO EM QUARTO CICLOS CONSECUTIVOS DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO (c-f). 81

- FIGURA 47.** ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1 (a), STx1-P0,5M2h ANTES (b) E APÓS USO EM QUARTO CICLOS CONSECUTIVOS DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO (c-f)..... 82
- FIGURA 48.** MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) PARA A MONTMORILONITA STx-1 (a) E STx-1-P0.5M2h ANTES (b) E APÓS QUATRO CICLOS DE USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO (c-f)..... 83
- FIGURA 49.** ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS AMOSTRAS STx1 (a), STx1-P0,5M2h ANTES (b) E APÓS CICLOS DE USO COMO CATALISADOR (c-f)..... 83
- FIGURA 50.** ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA SWy2 ANTES (a) E APÓS ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPO (b-e). A = H_3PO_4 0,5 mol.L⁻¹; B = H_3PO_4 1 mol.L⁻¹; C = H_3PO_4 2 mol.L⁻¹; (b = 1 h, c = 2 h, d = 3 h, e = 4 h). 88
- FIGURA 51.** MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B) e SWy2 (C,D). 90
- FIGURA 52.** CONVERSÕES DO LAURATO DE METILA UTILIZANDO A MONTMORILINITA SWy2 ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO, AS REAÇÕES FORAM REALIZADAS SOB TEMPERATURA DE 160 °C, RM 12:1 E 12% DE CATALISADOR. (CONCENTRAÇÕES A = 0,5; B = 1 E C = 2 mol.L⁻¹)..... 90
- FIGURA 53.** DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CATALISADOR K-10. M E Q REFLEXÕES DA MOSCOVITA E QUARTZO, RESPECTIVAMENTE. 92
- FIGURA 54.** ESPECTRO DE FTIR DO CATALISADOR K-10. 93
- FIGURA 55.** ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA AMOSTRA K-10..... 93
- FIGURA 56.** ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO PARA O CATALISADOR K-10. 94
- FIGURA 57.** ESPECTROS DE FTIR PARA O CATALISADOR K-10 ANTES (a) E APÓS QUATRO CICLOS DE USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO (b-e)..... 98
- FIGURA 58.** DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA O CATALISADOR K-10 ANTES (a) E APÓS CICLOS DE USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO SEGUNDO CICLO DE USO (b-e). ÁCIDO LÁURICO (f).98

FIGURA 59. AMPLIAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR PARA O CATALISADOR K-10 ANTES (a) E APÓS QUATRO CICLOS DE USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO (b-e).....99

FIGURA 60. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MONTMORILONITA STx1 (a), MONTMORILONITA SATURADA COM CLORETO DE SÓDIO Na-STx1 (b), AMOSTRA PILARIZADA COM ZIRCÔNIO STx1-ZrO₂ (c) E ÓXIDO DE ZIRCÔNIO ZrO₂(d)..... 104

FIGURA 61. ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1 (a), MONTMORILONITA SATURADA COM CLORETO DE SÓDIO Na-STx1 (b), AMOSTRA PILARIZADA COM ZIRCÔNIO STx1-ZrO₂ (c) E ÓXIDO DE ZIRCÔNIO ZrO₂(d)..... 105

FIGURA 62. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) DAS AMOSTRAS: Na-STx1 (A,C) E STx1-ZrO₂ (B,D). 107

FIGURA 63. ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA AMOSTRA STx1-ZrO₂. 108

FIGURA 64. ESPECTROS DE ²⁹Si e ²⁷Al MASNMR DA MONTMORILONITA STx1 (a e b) E PARA A AMOSTRA PILARIZADA STx1-ZrO₂ (c e d). *INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDE BANDS). 109

FIGURA 65. CONVERSÕES DO LAURATO DE METILA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR, TEMPERATURA E TEOR DE CATALISADOR (STx1-ZrO₂). 111

FIGURA 66. CONVERSÕES DO ESTEARATO DE METILA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR, TEMPERATURA E TEOR DE CATALISADOR (STx1-ZrO₂). 112

FIGURA 67. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA A MONTMORILONITA SWy2 (a), AMOSTRAS PILARIZADAS COM ZIRCÔNIO SWy2-ZrO₂ (b) e STx1-ZrO₂, (c). 113

FIGURA 68. ESPECTROS DE FTIR PARA O PRECURSOR MONTMORILONITA SWy2 (a) E AMOSTRA PILARIZADA COM ZIRCÔNIO, SWy2-ZrO₂ (b)..... 114

FIGURA 69. ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS AMOSTRAS (a) SWy₂-ZrO₂ E (b) STx₁-ZrO₂. 115

FIGURA 70. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA AMOSTRA STx₁ (a), Na-STx₁ (b) e STx₁-ZrSO₄ (c). 117

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. ESPAÇAMENTOS BASAIS DE ARGILOMINERAIS 2:1. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [71].....	18
TABELA 2. INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1 ANTES E APÓS ATIVAÇÕES COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPOS DE REAÇÃO [129, 130]	44
TABELA 3. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE STx1 ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS. ...	45
TABELA 4. RESULTADOS PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES BASEADOS NA ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO DA MONTMORILONITA (STx-1). CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RAZÃO MOLAR 12:1 (METANOL: ÁCIDO LÁURICO), 12% DE CATALISADOR, TEMPERATURA DE 160 °C E TEMPO DE 2 H.....	51
TABELA 5. PROPRIEDADES TEXTURAIS E ÁCIDAS DAS AMOSTRAS DE MONTMORILONITA STx1 ATIVADAS COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO, CLORÍDRICO, NÍTRICO E SULFÚRICO, SOB MESMAS CONDIÇÕES DE pH.....	54
TABELA 6. COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS BASEADAS NA ATIVAÇÃO ÁCIDA DA MONTMORILONITA COM DIFERENTES ÁCIDOS (% ÁTOMO).	58
TABELA 7. COMPOSIÇÃO (% ÁTOMO) DAS AMOSTRAS BASEADAS NA ATIVAÇÃO ÁCIDA DA MONTMORILONITA COM DIFERENTES ÁCIDOS NA CONCENTRAÇÃO DE 4 mol.L ⁻¹	60
TABELA 8. ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE FTIR DA PIRIDINA SORVIDA [42].....	61
TABELA 9. PROPRIEDADES TEXTURAIS E ÁCIDAS DAS AMOSTRAS DE MONTMORILONITA STx1 ATIVADAS COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO, CLORÍDRICO, NÍTRICO E SULFÚRICO COM CONCENTRAÇÃO DE 4 mol.L ⁻¹	63
TABELA 10. RESULTADOS PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES BASEADOS NA ATIVAÇÃO DA MONTMORILONITA (STx-1) COM ÁCIDO FOSFÓRICO (STx1-P4M2H), NÍTRICO (STx1-N4M2H) E SULFÚRICO (STx1-S4M2H). CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RAZÃO MOLAR 12:1 (METANOL: ÁCIDO LÁURICO), 12% DE CATALISADOR, TEMPERATURA DE 160 °C E TEMPO DE 2 h.....	64

TABELA 11. PROPRIEDADES ÁCIDAS DA MONTMORILONITA STx1 E AMOSTRA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO (STx1-P0,5M2H).....	71
TABELA 12. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO O CATALISADOR MMT-PO ₄ 0,5M2h E EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL.	72
TABELA 13. PLANEJAMENTO FATORIAL (2 ³) PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-P0,5M2h E EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL.	74
TABELA 14. PLANEJAMENTOS FATORIAIS 2 ³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE MISTURAS COMPLEXAS DE ÁCIDOS GRAXOS UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-P0,5M2h.....	75
TABELA 15. EFEITOS CALCULADOS DOS PLANEJAMENTOS FATORIAIS 2 ³ DA TABELA 14.	76
TABELA 16. REUSO DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL.	77
TABELA 17. PROPRIEDADES ÁCIDAS DA MONTMORILONITA STx1 E DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h ANTES E APÓS USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO.	84
TABELA 18. EXPERIMENTOS DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO COM ADIÇÃO DE ÁGUA.	85
TABELA 19. CONVERSÕES A LAURATO E ESTEARATO DE ETILA EMPREGANDO O CATALISADOR STx1-P0,5M2h. T = 160 °C, RM = 12:1 E %CAT = 12%.....	87
TABELA 20. INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA SWy2 ANTES E APÓS ATIVAÇÕES COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPOS DE REAÇÃO [129, 130].....	87
TABELA 21. ANÁLISES SEMI-QUANTITATIVAS POR XRD, MOSTRANDO A MINERALOGIA E IMPUREZAS DETECTADAS NOS ARGILOMINERAIS MONTMORILONITA STx1 E SWy2 FORNECIDOS PELA THE CLAY MINERALS SOCIETY [126]. COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DESTES ARGILOMINERAIS TAMBÉM SÃO MOSTRADAS.	89

TABELA 22. RESULTADOS PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES BASEADOS NA ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO DA MONTMORILONITA (SWy2). CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RAZÃO MOLAR 12:1 (METANOL: ÁCIDO LÁURICO), 12% DE CATALISADOR, TEMPERATURA DE 160 °C E TEMPO DE 2 h.	91
TABELA 23. RESULTADOS PARA PLANEJAMENTOS FATORIAIS 2 ³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DOS ÁCIDOS LÁURICO, ESTEÁRICO E OLEICO, UTILIZANDO O CATALISADOR K-10.	96
TABELA 24. REUSO DO CATALISADOR K-10 EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL.	97
TABELA 25. ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DO CATALISADOR K-10 APÓS OS CICLOS DE USO [130, 159, 160]	99
TABELA 26. PROPRIEDADES ÁCIDAS DO CATALISADOR K-10 ANTES E APÓS USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO.	101
TABELA 27. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO O CATALISADOR K-10.....	102
TABELA 28. RESULTADOS PARA PLANEJAMENTOS FATORIAIS 2 ³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DOS ÁCIDOS LÁURICO, ESTEÁRICO E OLEICO, UTILIZANDO O CATALISADOR K-10.	103
TABELA 29. EXPERIMENTOS DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO COM ADIÇÃO DE ÁGUA.	103
TABELA 30. PROPRIEDADES TEXTURAIS E ÁCIDAS DAS AMOSTRAS STx1 E STx1-ZrO ₂	106
TABELA 31. CONVERSÕES DOS ÁCIDOS LÁURICO, ESTEÁRICO, OLEICO E TALL OIL A ÉSTERES METÍLICOS UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-ZrO ₂ . .	110
TABELA 32. CONVERSÕES DOS ÁCIDOS LÁURICO, ESTEÁRICO, OLEICO E TALL OIL A ÉSTERES METÍLICOS UTILIZANDO OS CATALISADORES STx1-ZrO ₂ E SWy2-ZrO ₂	116
TABELA 33. RAZÕES ATÔMICAS ENTRE OS PRINCIPAIS ELEMENTOS CONSTITUINTES DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS O PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DO ZIRCÔNIO (MEDIDAS DE EDS).	118

TABELA 34. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS STx1, Na-STx1 e STx1-ZrSO ₄	120
TABELA 35. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-ZrSO ₄	124
TABELA 36. CONVERSÃO À LAURATO DE METILA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO, UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-ZrSO ₄	126
TABELA 37. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-ZrSO ₄	128
TABELA 38. CONVERSÕES A LAURATO DE METILA OBTIDAS COM DIFERENTES CATALISADORES EM REATORES DE TEFLON E DE AÇO.....	133
TABELA 39. RESULTADOS PARA TESTES DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA REFINADO.	134

SUMÁRIO

1. REVISÃO DA LITERATURA	1
1.1. BIODIESEL	1
1.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DO BIODIESEL	2
1.2.1. Transesterificação de Óleos Vegetais	2
1.2.2. Esterificação de Ácidos Graxos	4
1.3. TRANSESTERIFICAÇÃO X ESTERIFICAÇÃO	6
1.4. DEFINIÇÕES SOBRE CATALISADORES	8
1.5. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS EM MEIO HOMOGÊNEO	8
1.6. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS EM MEIO HETEROGÊNEO	9
1.7. ARGILOMINERAIS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS EM REAÇÕES ORGÂNICAS.....	10
1.8. CATÁLISE EM MEIO HOMOGÊNEO X HETEROGÊNEO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO	12
1.9. ARGILOMINERAIS	13
1.9.1. Estrutura dos Argilominerias	13
1.10. ESTRUTURA LAMELAR DE ARGILOMINERAIS	17
1.11. MONTMORILONITA	19
1.12. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM ARGILOMINERAIS	20
1.12.1. Ativação Ácida	20
1.12.2. Pilarização.....	23
1.12.3. Pilarizações com Zircônio.....	26
1.12.4. Pilarização com Zircônia Sulfatada.....	27
1.13. ACIDEZ DE SÓLIDOS E ARGILOMINERAIS	28
2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	31
2.1. OBJETIVO GERAL	31
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. MODIFICAÇÕES EM ARGILOMINERAIS	32
3.1.1. Preparação da Amostra Na-STx1	32
3.1.2. Montmorilonita Pilarizada com Zircônio (STx1/SWy2-ZrO ₂)	32
3.1.3. Tentativa de Pilarização da Montmorilonita Com Zircônio e Íons Sulfato.....	33
3.1.4. Procedimento Para Ativação Ácida de Argilominerais.....	33

SUMÁRIO

3.2. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	34
3.2.1. Reações de Esterificação (m)etílica de Ácidos Graxos	35
3.2.2. Reações de Hidrólise do Óleo de Soja Refinado.....	35
3.2.3. Quantificação das Reações de Esterificação – Titulação	35
3.3. MÉTODOS	36
3.3.1. Análise Térmica (Termogravimetria - TGA e Análise Térmica Diferencial - DTA)	36
3.3.2. Difração de Raios X (XRD).....	36
3.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	37
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	37
3.3.5. Análise Textural por Adsorção/Desorção de N ₂ (BET).....	37
3.3.6. Avaliação da Presença de Sítios Ácidos	38
3.3.7. Estimativa do Número de Sítios Ácidos	38
3.3.7.1. Sorção de piridina	38
3.3.7.2. Titulação potenciométrica com n-butilamina	39
3.3.8. Medidas de Ressonância Magnética Nuclear – Sólidos (MAS NMR)	39
3.3.9. Análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) de Testes de Hidrólise do Óleo de Soja.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1. ATIVAÇÃO ÁCIDA DA MONTMORILONITA STx1 COM ÁCIDO FOSFÓRICO	41
4.1.1. Testes Preliminares em Reações de Esterificação do Ácido Láurico Utilizando Materiais Baseados na Ativação da STx1 com Ácido Fosfórico.....	48
4.2. ATIVAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO CLORÍDRICO, NÍTRICO E SULFÚRICO	52
4.3. CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR STx1-P0,5M2H	66
4.4. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR STX1-P0,5M2H...71	71
4.4.1. Esterificação Metílica do Ácido Láurico	71
4.4.2. Esterificação Metílica do Ácido Esteárico	73
4.4.3. Esterificação Metílica dos Ácidos Graxos do Tall Oil e do Ácido Oleico.....	74
4.4.4. Experimentos e Avaliação do Reuso do Catalisador STX1-P0,5M2h em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico	76
4.4.5. Avaliação da Presença de Água em Reações de Esterificação com o Catalisador STx1-P0,5M2h	85
4.4.6. Reações de Esterificação Etílica dos Ácidos Láurico e Esteárico Utilizando o Catalisador STx1-P0,5M2h.....	86
4.4.7. Montmorilonita SWy2 Ativada com Ácido Fosfórico.....	87
4.5. CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR COMERCIAL BASEADO NA ATIVAÇÃO ÁCIDA DA MONTMORILONITA (K-10)	92
4.5.1. Reações de Esterificação Utilizando o Catalisador K-10	94
4.5.2. Avaliação da Presença de Água em Reações de Esterificação com o catalisador K-10	102
4.6. TENTATIVA DE PILARIZAÇÃO DA MONTMORILONITA (STx1) COM ZIRCÔNIO ...104	104
4.6.1. Reações de Esterificação Utilizando o Material STx1-ZrO ₂ como Catalisador.....	110
4.7. TENTATIVA DE PILARIZAÇÃO NA MONTMORILONITA (SWy2) COM ZIRCÔNIO..112	112
4.7.1. Reações de Esterificação Metílica de Ácidos Graxos Empregando o Catalisador SWy2-ZrO ₂	115
4.8. TENTATIVA DE PILARIZAÇÃO DA MONTMORILONITA STx1 COM ZIRCÔNIO E ÍONS SULFATO	116
4.8.1. Aplicação do Catalisador STx1-ZrSO ₄ em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico.....	123
4.8.2. Aplicação do Catalisador STx1-ZrSO ₄ em Reações de Esterificação Etílica do Ácido Láurico	127

4.9. PROPOSTA DE MECANISMOS DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EMPREGANDO OS DIFERENTES CATALISADORES SINTETIZADOS.....	130
4.10. AVALIAÇÃO DA POSSÍVEL CONTRIBUIÇÃO DAS PAREDES DO REATOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO.....	132
4.11. TESTES DO CATALISADOR STx1-P0,5M2H EM REAÇÕES DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA REFINADO.....	133
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	135
6. SUGESTÕES FUTURAS.....	137
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
8. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA (2010-2013).....	152

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1. BIODIESEL

O tema energia atualmente é considerado o principal motor para o desenvolvimento socioeconômico. O crescimento da necessidade de utilização de fontes energéticas é o principal fator para as mudanças climáticas, aumento de preços e da gradual depleção de combustíveis de origem fóssil. Para aumentar a capacidade/segurança energética garantindo o desenvolvimento econômico e sustentável em relação ao consumo de combustíveis, faz-se necessário a procura por fontes alternativas de energia, como o biodiesel [1].

A produção de biocombustíveis é motivada pela alta demanda energética, questões econômicas e sociais, alto valor do petróleo e derivados, instabilidade climática, alertas globais em relação a emissões de gases do efeito estufa, poluição ambiental e rápida diminuição no suprimento de combustíveis de origem fóssil [2, 3].

O biodiesel é um combustível alternativo, produzido a partir de recursos biológicos renováveis, como óleos vegetais e gordura animal [4]. O histórico do emprego de óleos vegetais como fonte de combustível em motores ciclo diesel teve início no século XX, quando em 1911, Rudolf Diesel apresentou um motor baseado na compressão-ignição para o qual não existia um combustível específico, porém utilizando o óleo de amendoim ele demonstrou que seu motor poderia ser alimentado diretamente com óleo vegetal [5].

Durante a segunda guerra mundial óleos vegetais também foram utilizados como combustível de emergência em motores ciclo diesel. É conhecido que o Brasil proibiu a exportação do óleo de algodão para que este pudesse ser o substituto do óleo diesel importado [6].

O uso direto de óleos vegetais como combustível em comparação ao petrodiesel apresenta problemas como: maior viscosidade (11-17 vezes maior que a do diesel convencional) a qual causa dificuldades de atomização do combustível na câmara de combustão do motor resultando em problemas de operação; a força de arranque do motor é levemente menor; ocorre um maior

consumo de combustível; operação mais lenta do motor; problemas de corrosão devido à presença de ácidos graxos livres; baixa volatilidade causando formação de depósitos de carbono devido à combustão incompleta; espessamento ou gelificação do óleo lubrificante como resultado da contaminação por óleos vegetais [6, 7]. Para atenuar estes problemas algumas modificações nos óleos vegetais têm sido testadas, como a pirólise, microemulsificação, diluição com outros combustíveis, transesterificação e esterificação [6].

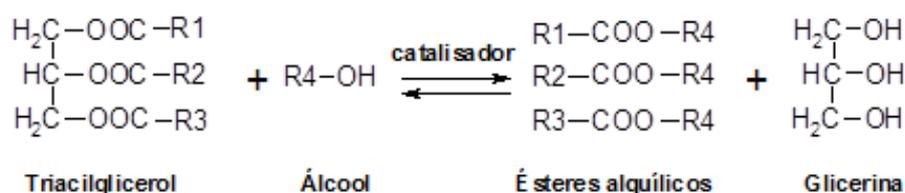
O termo “biodiesel” ainda está em discussão, algumas definições o consideram como um combustível líquido similar ao diesel de petróleo em algumas propriedades, agregando qualidades como ser livre de enxofre, produzido a partir de matérias-primas renováveis [5], não tóxico [8] e por contribuir muito menos para o aquecimento global que combustíveis fósseis [9]. Em termos técnicos consiste na mistura de ésteres de ácidos graxos produzidos a partir de processamentos de óleos vegetais e gorduras animal [10].

O programa nacional de produção e uso do biodiesel (PNPB) o define como um combustível obtido a partir de misturas em diferentes proporções de diesel fóssil e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais, obtidos por diferentes processamentos como o craqueamento, esterificação ou transesterificação [11]. Esta definição é semelhante à apresentada pela American Society for Testing and Materials (ASTM), a qual define o biodiesel como sendo monoésteres alquílicos de ácidos graxos, derivados de matéria prima lipídica, como óleos vegetais ou gorduras animais [12].

1.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DO BIODIESEL

1.2.1. Transesterificação de Óleos Vegetais

A transesterificação é o processo de produção de biodiesel mais difundido no mundo [13], também conhecido como alcoólise, consiste na reação entre os triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador resultando na formação de monoésteres alquílicos e como coproduto a glicerina [10, 11, 13, 14], esta reação é representada pela Esquema 1.



ESQUEMA 1. REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO NÃO BALANCEADA. R1, R2, R3 REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUÍLICOS SATURADOS OU INSATURADOS CONSTITUÍDOS DE 18 À 22 ÁTOMOS DE CARBONO E R4 REPRESENTA GRUPAMENTOS METILA OU ETILA.

O metanol e o etanol são usados preferencialmente como agentes de transesterificação ou acilação, mas o metanol se destaca por seu menor custo e por possuir propriedades químicas como alta polaridade e menor tamanho da cadeia carbônica em relação ao etanol. Essas características proporcionam uma maior velocidade de reação, separação espontânea dos monoésteres alquílicos e da glicerina, e menor tendência para formação de emulsões, mas em contrapartida é um álcool tóxico [10, 15].

No Brasil a utilização do etanol anidro como agente de transesterificação é vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser usado diretamente como combustível ou ainda misturado à gasolina, e é obtido a partir do processamento da biomassa (renovável), o que torna a sua utilização independente de produtos derivados do petróleo [15, 16], ao contrário do metanol produzido a partir da oxidação do metano, o qual está associado à fontes não renováveis ou de origem fóssil.

Industrialmente o processo tradicional de produção de biodiesel utiliza o hidróxido de sódio (NaOH) e de potássio (KOH) em meio homogêneo [17]. Estas espécies produzem o íon alcóxido “*in-situ*”, o qual é responsável pelo ataque nucleofílico à carbonila do alcilglicerol [5, 18]. As condições comumente empregadas utilizando estes catalisadores são brandas, a reação ocorre à pressão ambiente e sob temperaturas amenas (25 a 70 °C, aproximadamente), conduzindo a altos teores de conversão [19].

Em comparação aos catalisadores ácidos, a obtenção de monoésteres alquílicos a partir da transesterificação de óleos vegetais com catalisadores baseados em precursores alcalinos é aproximadamente 4.000 vezes mais rápida, este é um dos motivos pelo qual neste processo, o hidróxido de sódio ou potássio são comumente aplicados [20]. Também é conhecido o emprego de catalisadores ácidos de Brønsted, como os ácidos sulfônico e sulfúrico. Esta classe de

catalisadores apresenta desvantagens em relação aos precursores básicos. Além de baixa velocidade de reação, são necessárias maiores temperaturas reacionais (130-160 °C) [20-22].

O processo utilizando hidróxidos de metais alcalinos em meio homogêneo de modo geral torna o biodiesel menos competitivo em relação ao custo de produção do petrodiesel [23], principalmente por ser necessária a utilização de matéria prima refinada com baixa concentração de ácidos graxos livres [13], pois quando da presença de quantidades significativas dessas espécies no meio reacional há a formação de sabões (sais de ácidos graxos).

Com a formação de sabões há o consumo da base implicando em uma diminuição no rendimento juntamente com a inibição da reação de transesterificação. Além disso, o precursor do catalisador permanece na mistura dos produtos, dificultando a separação do biodiesel da glicerina devido à formação de emulsões [5, 20]. Estas desvantagens aumentam o número de operações unitárias no processo de produção, contribuindo assim para um maior custo ao produto final [19].

A catálise em meio homogêneo empregando ácidos apresenta como principal vantagem em relação ao meio alcalino, o fato do catalisador não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres e conseqüentemente não ocorrendo a formação de sabões no meio reacional [22].

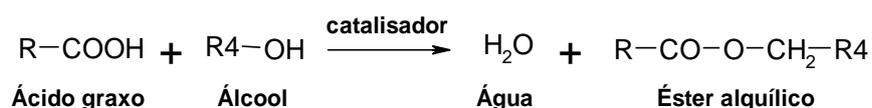
Processos de transesterificação em meio homogêneo, apresentam problemas no descarte de resíduos, como a água de lavagem, a qual é ambientalmente tóxica por apresentar alta basicidade ou acidez, sendo necessárias etapas para neutralização destes resíduos [15, 23]. Por outro lado a utilização do KOH na catálise alcalina homogênea é o mais adequado na questão de descarte, desde que ao final do processo seja neutralizado com ácido fosfórico, proporciona a formação de fosfato de potássio, o qual é utilizado como fertilizante do solo [24].

1.2.2. Esterificação de Ácidos Graxos

A esterificação é uma reação muito empregada em processos industriais. Os ésteres produzidos são usados com frequência como solventes, plastificantes,

aromatizantes, perfumes e como precursores para uma série de produtos farmacêuticos, agroquímicos, monômeros para polimerização, produtos alimentícios, entre outros compostos [25, 26]. Atualmente este processo químico vem ganhando atenção no que diz respeito à produção de biodiesel.

A metodologia de esterificação mais comumente utilizada consiste na reação entre um ácido carboxílico (ácido graxo) e um álcool na presença de um catalisador ácido, produzindo assim como no processo de transesterificação, ésteres alquílicos [25-27]. A reação de esterificação é representada pela Equação 2.



ESQUEMA 2. REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO. R REPRESENTA GRUPAMENTOS ALQUÍLICOS SATURADOS OU INSATURADOS CONSTITUÍDOS DE 18 A 22 ÁTOMOS DE CARBONO E R₄ REPRESENTA GRUPAMENTOS METILA OU ETILA.

O processo de transesterificação é preferível à esterificação devido a maior disponibilidade de matérias-primas naturais ricas em triacilgliceróis [28], mas o processo de esterificação tem sua importância por ser um processo alternativo, pois possibilita a utilização de matérias contendo alto teor de ácidos graxos livres (AGLs) presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando os óleos brutos, borras ácidas, óleos usados em frituras e ainda produtos de origem animal como a banha ou o sebo [27, 29, 30]. Esses materiais graxos apresentam menor custo em relação à matéria utilizada no processo de transesterificação [31].

A **Figura 1** mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos. R e R₁ representam as cadeias carbônicas do ácido graxo e do álcool, respectivamente.

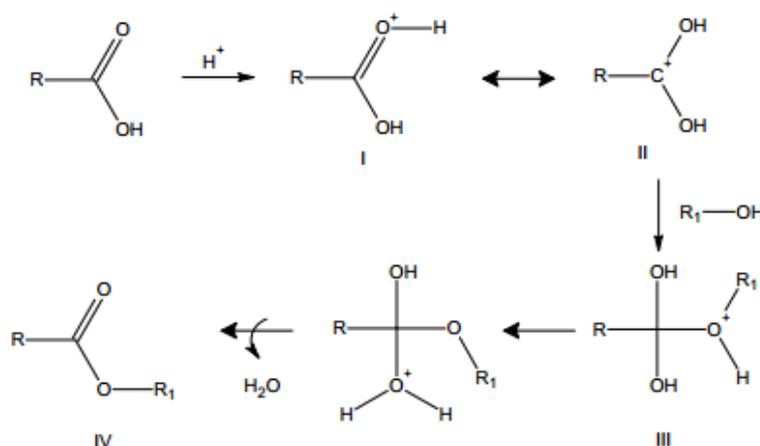


FIGURA 1. MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS [18, 32].

O mecanismo mostra que a protonação do grupo carbonila do ácido graxo (I) leva a formação do carbocátion (II), o qual posteriormente sofre um ataque nucleofílico pelo álcool, produzindo o intermediário tetraédrico (III) que elimina água e conduz à formação do éster (IV) seguida da regeneração do catalisador H^+ [32].

É reportado na literatura que a esterificação de ácidos graxos é mais rápida que o processo de transesterificação de triacilgliceróis, isso se deve ao fato que a esterificação é um tipo de reação em etapa única, enquanto a transesterificação consiste em três etapas, ou seja, a reação dos intermediários tri, di e monoacilgliceróis. Outra razão pela qual a esterificação é mais rápida é a maior solubilidade dos ácidos graxos em álcoois de cadeia curta [20, 33].

1.3. TRANSESTERIFICAÇÃO X ESTERIFICAÇÃO

Atualmente a transesterificação de óleos virgens comestíveis com metanol, empregando como precursor de catalisador hidróxidos é o processo comercial de produção de biodiesel mais comum. A utilização de óleos refinados como matéria-prima torna o processo de produção mais caro e cria um efeito negativo no fornecimento de alimentos [34, 35]. Por estes motivos o processo de esterificação vem ganhando um grande destaque tanto na área industrial quanto científica. Na década de 2000 houve um grande volume de divulgações sobre o tema biodiesel, tanto nos meios de comunicação e na área científica, quanto em programas do Governo Federal (nas áreas econômica e social).

Dentro do contexto de divulgação científica foi realizado um levantamento bibliográfico na base de dados ISI – Web of Knowledge, considerando os dois principais processos de produção de biodiesel, para o qual foram empregadas como palavras-chave “*Biodiesel + Transesterification*” e “*Biodiesel + Esterification*”. Apenas as produções bibliográficas relacionada a patentes e artigos, foram considerados neste levantamento. Gráficos contendo o número de itens publicados por ano (período de 2000 à julho de 2013) são mostrados na **Figura 2**.

Pela **Figura 2** observa-se inicialmente que o número de publicações teve

um aumento considerável a partir de 2006 nos dois casos analisados, porém o número de publicações considerando o processo de transesterificação (**Figura 2A)** é praticamente o dobro das publicações para o processo de esterificação.

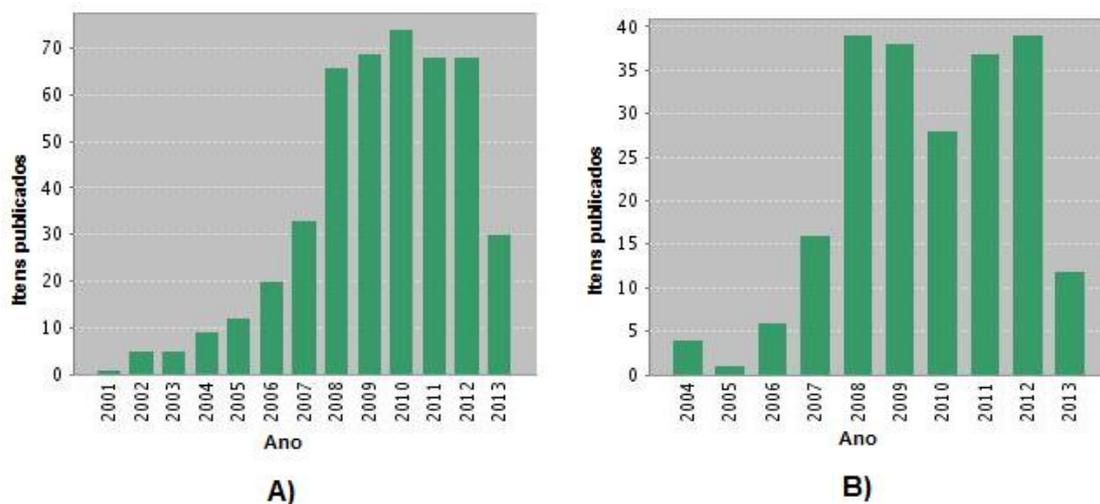


FIGURA 2. PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS E PATENTES POR ANO NA BASE DE DADOS ISI – WEB OF KNOWLEDGE. PALAVRAS CHAVES: A) BIODIESEL + TRANSESTERIFICATION E B) BIODIESEL + ESTERIFICATION. ACESSO EM 01/07/2013.

O perfil de publicações de artigos e patentes no Brasil levando em consideração as mesmas palavras-chave e período de tempo citados anteriormente (**Figura 3**) se assemelha ao apresentado pelas publicações em âmbito mundial (**Figura 2**), onde o aumento de publicações se deu a partir de 2006. O Número de publicações no Brasil por ano para os dois casos são muito próximos, porém é verificado que o processo de transesterificação se destaca.

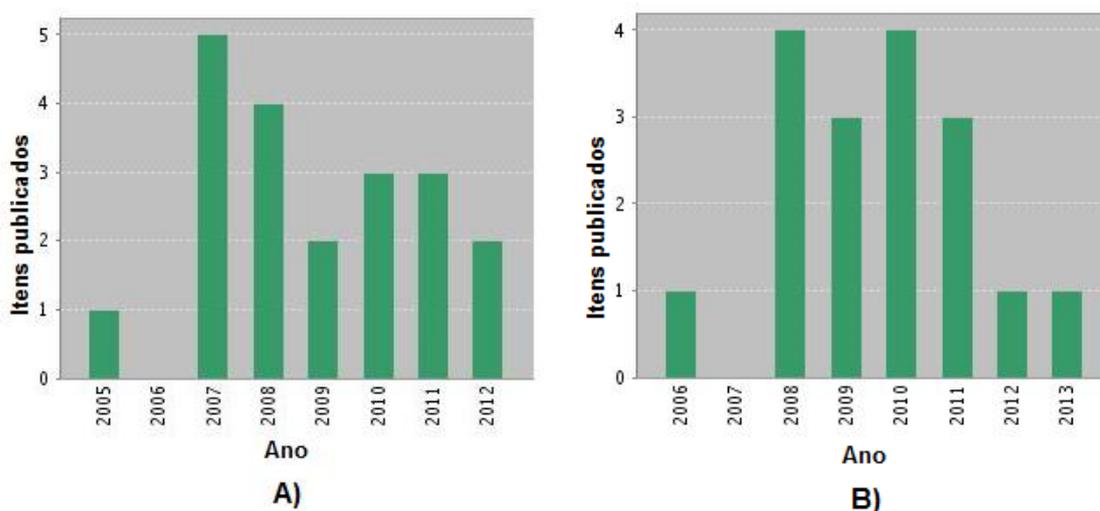


FIGURA 3. PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS E PATENTES POR ANO NO BRASIL NA BASE DE DADOS ISI – WEB OF KNOWLEDGE. PALAVRAS CHAVES: A) BIODIESEL + TRANSESTERIFICATION E B) BIODIESEL + ESTERIFICATION. ACESSO EM 01/07/2013.

O desenvolvimento deste trabalho foi motivado pela tendência verificada em um menor número de publicações para o processo de esterificação, buscando a aplicação no contexto de produção de biodiesel.

1.4. DEFINIÇÕES SOBRE CATALISADORES

Catalisadores são classificados quanto a sua atividade, seletividade e estabilidade. O termo atividade catalítica indica o efeito da presença do catalisador na taxa de conversão de uma reação e é expresso em termos de conversão da reação catalisada, conversão relativa de uma reação química (em comparação à reação sem a presença de catalisador) ou via outro parâmetro, como a temperatura requerida para alcançar determinada conversão após um determinado período de tempo sob condições específicas.

A estabilidade é uma propriedade de grande importância em catalisadores, pois sistemas catalíticos podem perder atividade catalítica e seletividade com o uso prolongado, a partir deste princípio surge a ideia de regeneração, esta propriedade é definida como a habilidade que um catalisador apresenta em ter sua atividade e ou seletividade restaurada através de algum processo térmico ou químico.

Muitos processos industriais empregam sólidos inorgânicos porosos como catalisadores em meio heterogêneo. Estes materiais apresentam propriedades físicas importantes como alta área superficial, volume de poro, distribuição de tamanhos de poro, tamanho e forma das partículas ^[36].

1.5. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS EM MEIO HOMOGÊNEO

Reações de esterificação podem ser conduzidas sem a presença de um catalisador, contudo a reação é extremamente lenta, desde que a taxa de conversão é dependente da autoprotólise do ácido carboxílico. O processo de esterificação é aprimorado pela presença de um catalisador ácido, o qual atua como um doador de próton para o ácido carboxílico. Catalisadores típicos em

meio homogêneo para o processo de esterificação são os ácidos minerais, como o H_2SO_4 , HCl , HI , entre outros [37].

Como desvantagens a catálise em meio homogêneo apresenta problemas de miscibilidade com o meio reacional, periculosidade e quando do emprego de ácidos fortes pode ocorrer a corrosão de equipamentos [37]. Este tipo de catálise gera ainda um grande volume de água residual devido à lavagem do produto, onde o catalisador apresenta dificuldades para ser recuperado [38]. Embora eficientes os catalisadores ácidos em meio homogêneo os problemas anteriormente citados [26].

1.6. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS EM MEIO HETEROGÊNEO

A catálise em meio heterogêneo atualmente é um tema de grande discussão dentro do contexto de produção de biodiesel, devido às vantagens técnicas importantes em relação à catálise em meio homogêneo. A catálise em meio heterogêneo tende a amenizar as dificuldades técnicas presentes nos processos convencionais utilizando ácidos minerais [38].

No processo de transesterificação, por exemplo, o processo utilizando catálise em meio homogêneo implica em um processo complexo e complicado. São necessárias etapas de separação após a reação. O método convencional não torna o processo apenas demorado como também resulta em uma menor conversão a monoésteres alquílicos [33].

Em geral catalisadores heterogêneos resolvem diversos problemas existentes na catálise em meio homogêneo e adicionam ao processo vantagens como menor toxicidade, reciclagem do catalisador, não corrosividade, mostram facilidade de manuseio e de separação do meio reacional [30], além de fatores ecológicos que caracterizam alguns catalisadores deste tipo como ambientalmente “amigáveis” ou “corretos” [39, 40].

Para a produção de biodiesel o processo de separação do produto é muito simples quando do emprego de catalisadores heterogêneos, consistindo nas etapas de centrifugação ou filtração, para separar o catalisador, seguido da

evaporação do álcool não reagido, obtendo-se ésteres alquílicos com baixo grau de impurezas [40].

Muitos estudos na literatura descrevem catalisadores sólidos em reações de esterificação de ácidos graxos, onde se destacam as resinas de troca-iônica, zeólitas, óxidos mistos, aluminossilicatos de origem natural (argilominerais), polímeros, metais suportados em matrizes de sílica, entre outros. Uma característica que em geral alguns destes materiais apresentam é a presença de sítios ácidos de Lewis e/ou de Brønsted, necessários para promoverem a reação de esterificação [25, 30, 31, 40-42].

1.7. ARGILOMINERAIS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS EM REAÇÕES ORGÂNICAS

A utilização de argilominerais como catalisadores em reações orgânicas foi motivada pela segunda crise mundial do petróleo, em 1973, onde o objetivo da utilização desta classe de materiais foi a redução da geração de resíduos em reações que necessitavam de catálise ácida. A pesquisa e emprego de catalisadores baseados em argilominerais no Brasil são motivados pelo seu baixo custo, alta disponibilidade comercial e substituição de catalisadores importados [43].

A substituição de catalisadores ácidos em meio homogêneo por argilominerais proporciona maior facilidade no tratamento e disposição final de resíduos, onde o processo em meio heterogêneo acaba se enquadrando na resolução CONAMA nº 001 de 1986 [44], favorecendo vantagens políticas e econômicas, proporcionando um processo de fácil manipulação com redução de resíduos, impactos ambientais e maior segurança. [43].

Argilominerais naturais e modificados são largamente empregados na indústria em diferentes processos, devido a suas propriedades como a alta atividade catalítica, baixo custo, facilidade de preparo/modificação e estabilidade térmica sob altas temperaturas [45, 46]. Uma aplicação importante é a utilização de argilominerais como suportes para catalisadores complexos, como exemplo, tem-se a imobilização de enzimas na caulinita “*in-natura*” e seu uso em reações de

esterificação e transesterificação [47].

O uso de aluminossilicatos como catalisadores ácidos em meio heterogêneo vêm ganhando a atenção de muitos pesquisadores. Na literatura são encontrados trabalhos relatando a ativação ácida em argilominerais da classe das bentonitas e caulinita. Este tipo de material se destaca pelo seu baixo custo, estrutura e dimensões dos poros, propriedades estas interessantes para a utilização destes materiais como catalisadores [48, 49].

Dentre as reações químicas em que argilominerais ativados com ácidos são largamente empregados e apresentam comportamento satisfatório se destacam reações de alquilação, adição e hidrogenação, processamento do petróleo, desidratação e oxidação de álcoois, entre outros [45, 50, 51].

Nas décadas de 1970 e 1980 catalisadores a base de haloisita foram largamente utilizados no craqueamento do petróleo, os quais foram posteriormente substituídos pelas zeólitas [52].

O perfil de publicações por ano no período de 2000 a 2013, na base de dados ISI – Web of Knowledge, considerando as palavras-chave “*clay + esterification*” é mostrado na **Figura 4**. O objetivo deste levantamento foi obter o número de publicações considerando a aplicação de argilominerais em reações de esterificação em geral.

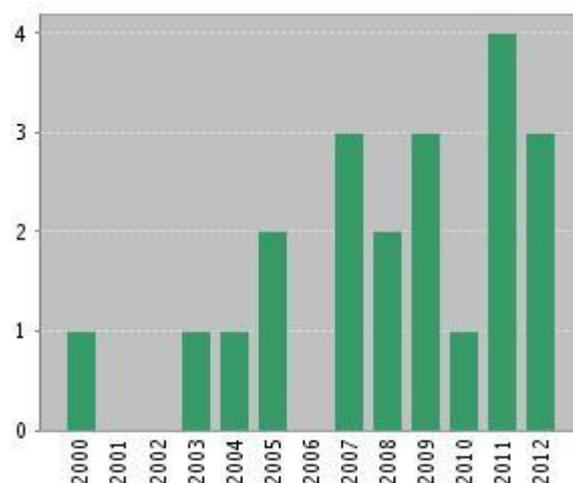


FIGURA 4. PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS E PATENTES POR ANO NA BASE DE DADOS ISI – WEB OF KNOWLEDGE. PALAVRAS CHAVES CLAY + ESTERIFICATION. ACESSO EM 20/07/2013.

É verificado um número total de 23 publicações no período analisado, tais observações indicam que investigações aplicando argilominerais neste tipo de reação foram pouco exploradas.

Quando pesquisado o número de publicações contendo as palavras-chaves “*clay + biodiesel*” foram encontradas 12 publicações até o momento de redação desta tese, onde em sua maioria, as publicações relatam a utilização de argilominerais em diferentes etapas de tratamento do biodiesel e seus derivados. Neste levantamento bibliográfico foram encontradas apenas duas publicações específicas para a produção de biodiesel empregando argilominerais como catalisadores no processo.

Os resultados dos levantamentos bibliográficos motivaram a investigação da aplicação de argilominerais em reações de esterificação no contexto de produção de biodiesel, sendo este tema abordado no desenvolvimento deste trabalho.

O domínio das técnicas de síntese dos ésteres a partir de ácidos graxos como o láurico, palmítico e esteárico e de matrizes ricas nestas espécies, a qual será explorada neste trabalho, pode ser considerado um ponto inicial para o desenvolvimento de tecnologias que utilizem catalisadores baseados em argilominerais na produção de biodiesel.

1.8. CATÁLISE EM MEIO HOMOGÊNEO X HETEROGÊNEO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL PELO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO

As **Figuras 5A) e B)** mostram o número de publicações de patentes e artigos na base de dados ISI (Web of Knowledge), a partir do ano 2000, considerando as palavras-chave “esterification + homogeneous” e “esterification + heterogeneous”.

Pelos perfis dos gráficos da **Figura 5**, verifica-se um maior número de publicações relatando estudos em relação a esterificação em meio heterogêneo, esta mesma tendência é relatada na literatura ^[38].

O aumento de publicações contendo estudos da aplicação de catalisadores em meio heterogêneo é motivado pela emergência da aplicação de materiais graxos de baixa qualidade no processo de produção de biodiesel, objetivando a redução do seu custo de produção, sendo que atualmente o óleo fonte de material graxo apresenta a maior porção no custo de produção do

biodiesel [53].

Os dados da **Figura 5** motivaram o desenvolvimento deste trabalho para o desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo catalisadores heterogêneos baseados em argilominerais aplicados (catalisadores heterogêneos) a reações de esterificação de ácidos graxos.

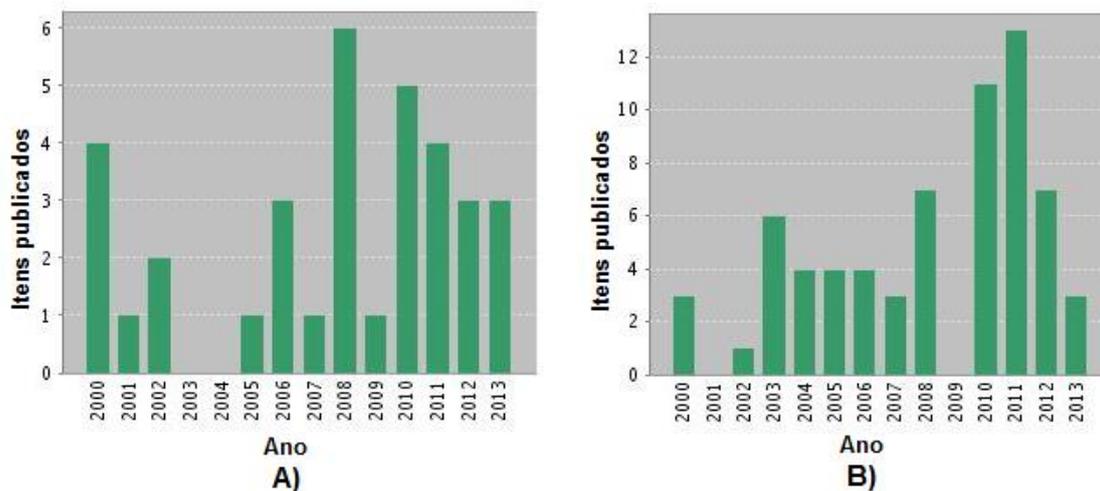


FIGURA 5. PUBLICAÇÕES DE ARTIGOS E PATENTES POR ANO NA BASE DE DADOS ISI – WEB OF KNOWLEDGE. PALAVRAS CHAVES: A) ESTERIFICAÇÃO + HOMOGENEOUS E B) ESTERIFICAÇÃO + HETEROGENEOUS. ACESSO EM 07/07/2013.

1.9. ARGILOMINERAIS

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais e podem ser simplifiadamente divididos em duas classes principais: catiônicas, as quais estão amplamente disponíveis na natureza, e as aniônicas, sendo estas mais raras na natureza, porém facilmente sintetizadas em laboratório [54].

1.9.1. Estrutura dos Argilominerías

Os argilominerais são basicamente silicatos de alumínio, ferro ou magnésio hidratados, onde suas estruturas são dependentes de duas unidades básicas.

A primeira unidade, como mostrada pela **Figura 6**, consiste na organização

espacial da espécie Si^{+4} coordenado a quatro átomos de oxigênio em uma geometria tetraédrica onde o átomo de silício se encontra no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio, ligados covalentemente ao átomo central, ocupam os vértices [55, 56].

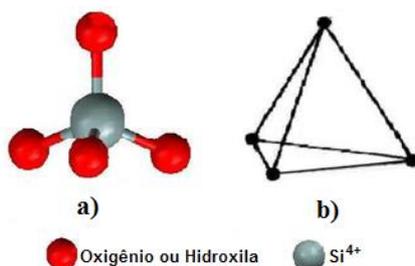


FIGURA 6. GEOMETRIA TETRAÉDRICA PARA CÁTIONS Si^{+4} , a) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS); b) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA TETRAEDRO. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

A segunda unidade, mostrada pela **Figura 7**, descreve a estrutura para cátions metálicos hexacoordenados como o alumínio, ferro ou magnésio ligados covalentemente a átomos de oxigênio ou grupamentos hidroxila. Estes cátions se encontram no centro de um octaedro e ao redor deste centro metálico estão presentes seis ligantes ocupando os vértices [55, 56].

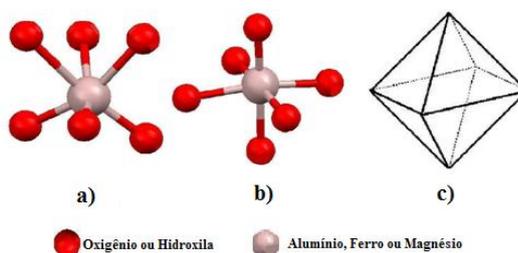


FIGURA 7. a) GEOMETRIA OCTAÉDRICA PARA CÁTIONS Al^{+3} , Fe^{+3} OU Mg^{+2} , E b) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS) EM DIFERENTES ROTAÇÕES E c) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA OCTAEDRO. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

Espécies de silício presentes no centro das estruturas tetraédricas encontram-se equidistantes dos átomos de oxigênio. Estes tetraedros unem-se de tal forma que apenas três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados entre os centros de silício, fazendo com que a base dos tetraedros compartilhados esteja em um mesmo plano [55], resultando em um oxigênio livre na posição apical [55].

Este compartilhamento une os átomos de silício proporcionando uma organização bidimensional na forma de rede, formando uma folha tetraédrica (T)

hexagonal contínua [59], como representado pela **Figura 8**.

Cátions de alumínio, ferro e magnésio também se unem entre si pelo compartilhamento de átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila, formando a folha octaédrica (O), de forma análoga à folha de silício, como representado pelas **Figuras 9a e b**.

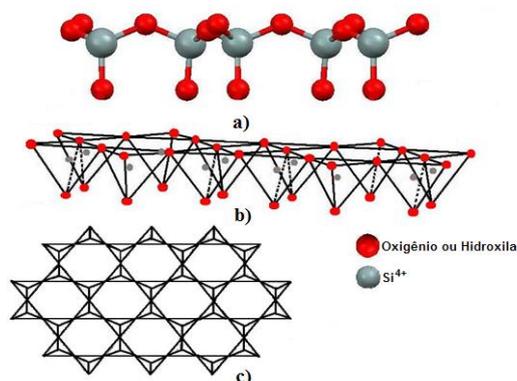


FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA BIDIMENSIONAL DA FOLHA TETRAÉDRICA DE ARGILOMINERAIS; a) VISTA LATERAL DO MODELO DE TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTE) E BOLAS (ÁTOMOS); b) VISTA LATERAL DE TETRAEDROS; c) VISTA SUPERIOR DE TETRAEDROS FORMANDO UMA FOLHA TETRAÉDRICA DE PERFIL HEXAGONAL. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

A folha octaédrica, pode se apresentar de duas formas distintas, a qual depende do estado de oxidação do metal. Na primeira, quando o centro metálico é constituído pelos cátions de Al³⁺ e Fe³⁺, apenas 2/3 dos sítios octaédricos disponíveis são ocupados (**Figura 9c**) e este tipo de estruturação da folha octaédrica é denominada dioctaedral. Quando da presença do cátion Mg²⁺, todos os sítios octaédricos disponíveis são ocupados e este segundo tipo é classificado como trioctaedral (**Figura 9d**) [60].

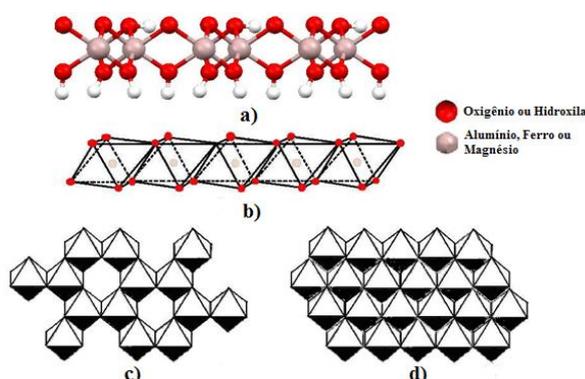


FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DA FOLHA OCTAÉDRICA DE ARGILOMINERAIS DO TIPO DIOCTAEDRAL E TRIOCTAEDRAL; a) VISTA LATERAL DO MODELO DE TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTE) E BOLAS (ÁTOMOS) DO TIPO DIOCTAEDRAL; b) VISTA LATERAL DE OCTAEDROS; c) VISTA SUPERIOR DA FOLHA DIOCTAEDRAL E d) VISTA SUPERIOR DA FOLHA TRIOCTAEDRAL. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

O átomo de oxigênio não compartilhado entre os poliedros de silício (posição apical) da folha tetraédrica favorece a condensação entre as folhas tetraédrica e octaédrica, onde o oxigênio livre é a ponte para a união entre os cátions metálicos da folha octaédrica e o silício pela ligação covalente, tal interação é representada na **Figura 10**.

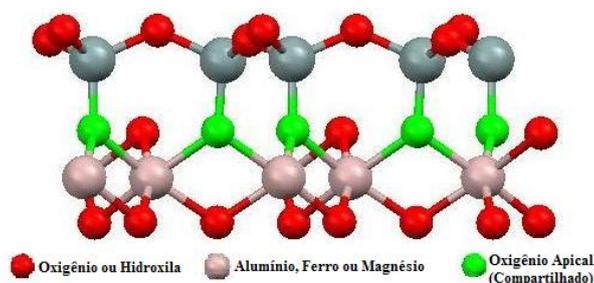


FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DO OXIGÊNIO NA POSIÇÃO APICAL E CONDENSAÇÃO ENTRE AS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

A estrutura formada pela condensação das folhas tetraédrica e octaédrica forma a estrutura bidimensional chamada de *lamela*. As ligações químicas entre os átomos em cada folha de que formam as lamelas de um argilomineral são fortes, do tipo covalente [61].

As lamelas dos argilominerais são classificadas de acordo com a combinação do número de folhas tetraédricas e octaédricas. Quando um argilomineral apresenta na estruturação de suas lamelas apenas uma folha tetraédrica (T) e uma folha octaédrica (O) este é denominado argilomineral do tipo 1:1 (T:O), como representado pela **Figura 11a**, e quando da presença de duas folhas tetraédricas e entre estas está condensada uma folha octaédrica (estrutura lembrando um sanduíche), o argilomineral pertence ao tipo 2:1 (T:O:T) [62], essa estrutura é representada pela **Figura 11b**.

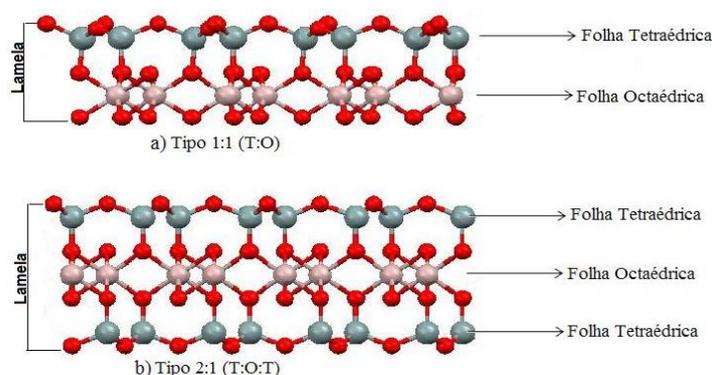


FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS DOS ARGILOMINERAIS, a) TIPO 1:1 E b) TIPO 2:1. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

Em argilominerais é possível ocorrer substituições isomórficas dos átomos centrais das folhas tetraédrica e octaédrica. Por mais que os substituintes apresentem diferenças entre propriedades como eletronegatividade e raio atômico, estas substituições não causam alterações significativas na estrutura cristalina, mas sim na densidade de carga das lamelas [63, 64].

Em geral átomos de silício são substituídos por alumínio tetracoordenado [62], e este quando constituinte da folha octaédrica é comumente substituído por magnésio ou ferro(II) [47]. Essas substituições podem causar déficit de carga positiva a qual é contrabalanceada por cátions tipicamente mono ou divalentes hidratados, na região interlamelar [62, 65].

1.10. ESTRUTURA LAMELAR DE ARGILOMINERAIS

Os argilominerais são classificados como compostos lamelares por apresentarem suas unidades estruturais (as lamelas), normalmente organizadas continuamente nos eixos cristalográficos “a” e “b” [55] empilhando-se ao longo da direção “c” (direção basal) [66].

O empilhamento das lamelas ocorre devido à interação dos grupos aluminol (Al-OH), presentes na folha octaédrica, com a superfície possuindo ligações siloxânicas (Si-O) da folha tetraédrica de uma lamela adjacente, por meio de ligações de hidrogênio [67], no caso dos argilominerais 1:1, para os do tipo 2:1 o empilhamento das lamelas se deve a interações de Van der Waals (interação entre as folhas tetraédricas de duas lamelas adjacentes), as quais são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica [61]. A baixa interação entre as lamelas proporciona fácil clivagem e conseqüentemente, propriedades anisotrópicas [67].

Com o surgimento de institutos e organizações como o “International Mineralogical Association” e “IPEA – International Association for the Study of Clays”, foram publicados algumas regras e regulamentos oficiais referentes a nomenclaturas e definições de termos que descrevem as estruturas de minerais. Infelizmente essa nomenclatura ainda não está regulamentada no Brasil.

Entre os termos sugeridos, emprega-se *unidade estrutural* para a

montagem de uma lamela juntamente com o *material interlamelar*, o qual comumente são cátions circundados por moléculas de água distribuídas ao acaso, este material separa as lamelas umas das outras. O ambiente entre as lamelas é chamado de *espaço interlamelar* ou *lacuna de van der Waals*.

A distância na direção do eixo cristalográfico “c” entre um plano de átomos de uma lamela até a repetição do mesmo plano na lamela adjacente, é definido como *distância basal* [68]. Estes termos são esquematizados no exemplo hipotético mostrado na **Figura 12**.

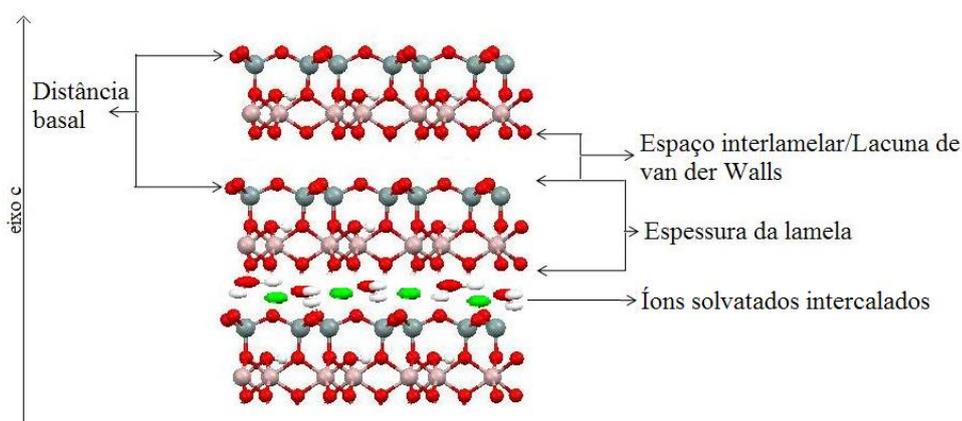


FIGURA 12. DIAGRAMA CONCEITUAL DE COMPOSTOS LAMELARES. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

A elucidação de estruturas de argilominerais é apoiada em técnicas baseadas no fenômeno de difração de ondas eletromagnéticas, como raios X, elétrons e nêutrons. Com estes tipos de instrumentação é possível determinar o grau de organização de planos atômicos, cristalinidade e principalmente a distância basal [69].

Os argilominerais do tipo 1:1 apresentam distância basal, determinada pela lei de Bragg, em torno de 7 Å enquanto que para o tipo 2:1 o valor é próximo a 10 Å [70], esses valores ainda dependem do grau de hidratação e da espécie do cátion intercalado. A **Tabela 1** demonstra o espaçamento basal em argilominerais do tipo 2:1 intercalados com moléculas de água.

TABELA 1. ESPAÇAMENTOS BASAIS DE ARGILOMINERAIS 2:1. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [71].

Condição	Espaçamento basal (Å)
Desidratada	9,6
Com uma monocamada de água	12,5
Duas monocamadas de água	15-15,5
Três monocamadas de água	18

1.11. MONTMORILONITA

A montmorilonita é um argilomineral do tipo 2:1 (T:O:T), pertencente ao grupo das esmectitas dioctaédricas [68].

A composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita determinada teoricamente é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente, os cátions Al^{3+} e Mg^{2+} compõem a folha octaédrica e o Si^{4+} constitui a folha tetraédrica [72].

A montmorilonita natural possui déficit de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos, e do Al^{3+} pelo Fe^{3+} e Mg^{2+} ou deste último pelo Li^{+} nos sítios octaédricos.

O excesso de cargas negativas resultantes das substituições isomórficas é contrabalanceado pela intercalação de cátions alcalinos interlamelares hidratados, como o Na^{+} e K^{+} , ou alcalinos terrosos Ca^{2+} e Mg^{2+} [61, 72].

A **Figura 13** demonstra a estrutura da montmorilonita assim como representações de substituições isomórficas e intercalação de cátions hidratados.

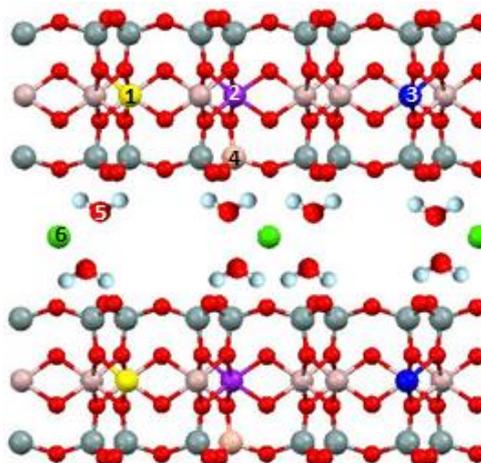


FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA. 1-3 REPRESENTAM SUBSTITUÍNTES DE CÁTIONS Al^{3+} NA FOLHA OCTAÉDRICA (Fe^{3+} , Mg^{2+} E Li^{+}), 4 INDICA A SUBSTITUIÇÃO DE Si^{4+} POR Al^{3+} NA FOLHA TETRAÉDRICA. 5 REPRESENTA MOLÉCULAS DE ÁGUA E 6 CÁTIONS INTERLAMELARES COMPENSADORES DE CARGA (Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} E Mg^{2+}). BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

Argilominerais do grupo das esmectitas, do qual a montmorilonita faz parte, apresentam alta capacidade de troca catiônica, a qual é definida como

sendo o processo de troca dos cátions intercalados presentes na região interlamelar por espécies catiônicas de interesse, estes podem ser orgânicos ou inorgânicos [61, 73]. Este processo ocorre pela suspensão do argilomineral em uma solução aquosa resultando em uma modificação da estrutura cristalina do material (unidade estrutural), sendo um processo reversível [72].

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade de grande importância para os argilominerais, pois com este processo pode modifica-los quimicamente, alterando suas propriedades físico-químicas. Dentre as modificações químicas baseadas neste processo em argilominerais como a montmorilonita, se destacam as reações de troca iônica (organofilização), pilarização e ativação ácida, entre outras [61].

O argilomineral montmorilonita, quando contém os íons Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , O^{2-} e H^+ em sua composição, se apresenta na coloração branca, mas quando da ocorrência de substituições isomórficas estruturais ou ainda da presença de algum cátion trocável como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , o material é colorido [72].

Para a montmorilonita em seu estado natural é conhecida a sua aplicação em diversos campos como, preparos farmacêuticos, refinação de óleos e açúcar, catálise, abrasivos, adsorventes, entre outros [74].

1.12. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM ARGILOMINERAIS

1.12.1. Ativação Ácida

O tratamento de argilominerais com ácidos minerais é a técnica mais utilizada mundialmente para agregar propriedades ácidas superficiais [75]. Existem dois processos básicos de ativação, no primeiro é realizada uma simples lavagem do argilomineral com uma solução de um ácido mineral, onde ocorre a troca dos cátions interlamelares por prótons, conduzindo a uma acidez superficial no material resultante [76]. O segundo processo consiste no aquecimento de uma suspensão do argilomineral em solução de ácido sob agitação e tempos variáveis [77, 78].

O possível mecanismo para o processo de ativação ácida em argilominerais do tipo 2:1 é demonstrado pela **Figura 14**.

O ataque químico por ácidos minerais em argilominerais consiste inicialmente pela adsorção do ácido na superfície do sólido conduzindo à substituição dos cátions trocáveis por prótons (**Figura 14A-B**), em seguida os prótons adsorvidos difundem para as lamelas, onde a reação química que ocorre se deve à quebra seguida da formação de novas ligações químicas, ocorrendo a lixiviação de cátions da estrutura do argilomineral (**Figura 14C**), isso faz com que ocorra a abertura do retículo cristalino aumentando a sua área superficial. Os cátions constituintes da folha octaédrica se tornam solúveis e são desorvidos seletivamente para a fase líquida [48, 79]. Dependendo das condições experimentais e extensão do processo, o produto sólido resultante geralmente pode conter sílica amorfa tridimensional (**Figura 14D**). Acredita-se que as bordas dos cristais apresentam ambiente químico que proporciona a interação com ânions, como os provenientes do ácido utilizado no processo de ativação [80].

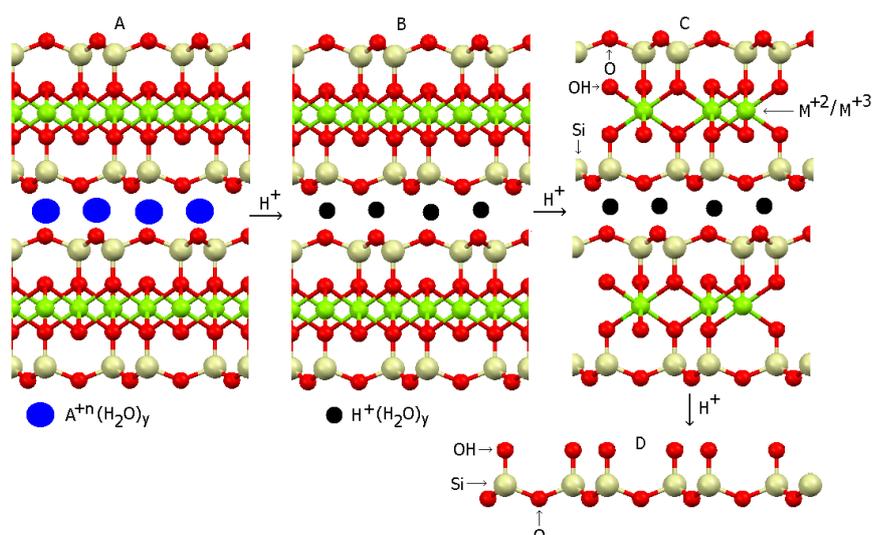


FIGURA 14. ETAPAS DA ATIVAÇÃO ÁCIDA. A – ARGILOMINERAL DO TIPO 2:1 NATURAL; B – CÁTIONS INTERCALADOS ORIGINAIS SÃO SUBSTITUÍDOS POR PRÓTONS HIDRATADOS; C – METAIS OCTAÉDRICOS ESTRUTURAIIS SÃO LIXIVIADOS DA ESTRUTURA; D – SÍLICA HIDRATADA OBTIDA PELO COLAPSO DA ESTRUTURA DO ARGILOMINERAL. BASE DE DADOS LIVRE DE CRYSTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

Outra alteração significativa causada pela ativação ácida em argilominerais se deve à abertura das bordas dos cristais conduzindo juntamente com os fenômenos anteriormente descritos a mudanças texturais significativas [81].

Quebras de ligações em sítios localizados nas bordas dos cristais são compensadas pela formação de grupamentos OH. Como exemplo, a ligação $\equiv\text{Si}-$

O–Si≡ na folha tetraédrica resulta na formação de um sítio ácido de Brønsted, o silanol (≡Si–OH).

Grupamentos aluminol e magensol também podem ser formados na ativação ácida da montmorilonita, porém apresentam menor acidez quando comparadas à superfícies de sílica, alumina e magnésia [82]. O oxigênio presente nas bordas tende a adsorver prótons, os quais causam um enfraquecimento seguido de quebra das ligações, este fenômeno é chamado de “ataque de borda (edge attack)”. Devido a ligações mais fortes entre espécies Al-O em comparação ao Mg-O ou Fe-O os minerais dioctaédricos como a montmorilonita são mais estáveis frente ao ataque ácido [79].

O processo de lixiviação em argilominerais com ácidos inorgânicos causa desagregação de partículas, eliminação de impurezas minerais e alterações de composição química e estrutural. Em termos de propriedades adquiridas, há um aumento considerável da área superficial, porosidade e número de centros ácidos [48, 83]. O tratamento ácido também abre as bordas dos cristais do argilomineral, o que contribui para o aumento na área superficial e no diâmetro de poros.

Dependendo das condições da ativação ácida em argilominerais do grupo da esmectita, o material resultante tende a se apresentar amorfo para a técnica de XRD, porém folhas tetraédricas altamente desordenadas ainda persistem, apresentando empilhamento ao acaso [81].

É sugerido na literatura que após a ativação ácida os cristais apresentem: (a) aberturas nas bordas e maior exposição de cátions octaédricos; (b) expansão no diâmetro de poros superficiais; (c) o grau de cristalinidade do argilomineral, como avaliado pela intensidade e largura do pico (001) é reduzida; e (d) a área superficial específica aumenta a um máximo, seguido de uma redução por tratamentos adicionais.

É sugerido que o ataque ácido em argilominerais como a montmorilonita com uma solução de alta concentração acaba lixiviando íons situados em sítios octaédricos, onde estes são os responsáveis pela estabilidade do argilomineral, colapsando a sua estrutura [84, 85].

A composição química das folhas das lamelas do argilomineral reflete substancialmente na estrutura frente ao ataque ácido. Folhas trioctaédricas são dissolvidas muito mais rapidamente que dioctaédricas, além de que maiores substituições de Mg²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺ em esmectitas dioctaédricas, como a

montmorilonita, apresentam uma boa correlação do teor de Mg^{2+} e Fe^{3+} em relação ao tempo de dissolução. O mesmo comportamento é conhecido para ativação ácida na paligorsquita onde a seletividade para a lixiviação segue a ordem $Mg^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ [86, 87].

Estudos por ^{27}Al -MASNMR e FTIR demonstram a permanência de teores de cátions Al^{3+} com coordenação tetraédrica na sílica amorfa, um produto da lixiviação da montmorilonita, a esta espécie é atribuído um alto caráter ácido [88].

As variáveis mais importantes que afetam as propriedades de argilominerais ativados com ácidos são a temperatura, tempo de tratamento, razão ácido/argilomineral, concentração e natureza do ácido inorgânico, tamanho de partícula do sólido, processos de lavagem e temperatura de secagem do material ativado [81, 89].

Catalisadores baseados em argilominerais ativados com ácidos apresentam sítios ácidos de Lewis e Brønsted, porém esta propriedade está diretamente ligada à temperatura empregada no processo de ativação ácida, onde quando o precursor sólido é ativado com temperaturas entre 100-200 °C, sítios ácidos de Brønsted são adicionados, enquanto que ativações sob temperaturas superiores a 200 °C resultam em um colapso da estrutura interlamelar do argilomineral, com isso há um aumento na acidez proporcionada por sítios de Lewis [89].

1.12.2. Pilarização

Quando catalisadores baseados em argilominerais in-natura são comparados com algumas zeólitas, apresentam propriedades interessantes quando submetidos a processos conduzidos sob baixa temperatura, porém devido à tendência em desidratar, o que acarreta em um colapso da estrutura lamelar, este tipo de material perde sua atividade catalítica. Uma maneira de atenuar estas desvantagens se dá pela incorporação de cátions inorgânicos grandes no espaço interlamelar. Este processo é conhecido como pilarização [90].

Baseado na propriedade de troca catiônica em alguns argilominerais, diferentes compostos tem sido intercalados entre as lamelas, com o objetivo de

aumentar o tamanho de poro ^[91].

As primeiras pilarizações em argilominerais foram realizadas na década de 1950, porém, a utilização de agentes pilarizantes como compostos orgânicos ou organometálicos, são decompostos sob temperaturas razoáveis, causando colapsos estruturais no argilomineral pilarizado. Nos primeiros estudos sobre este processo, foram verificadas propriedades interessantes nos materiais, motivando a investigação de novas possibilidades de modificações com outros agentes pilarizantes ^[71, 92].

O interesse, estudo e produção em larga escala de argilominerais pilarizados, também conhecidos como PILC – Pillared Interlayer Clays, ocorreu na década de 1970, motivado pela crise do petróleo, quando houve o aumento nos preços do óleo diesel e frações do petróleo como a gasolina. Estes eventos motivaram a busca por materiais porosos, que pudessem vir a ser usados como catalisadores heterogêneos na otimização e barateamento do processo de craqueamento do petróleo, para o qual eram utilizadas zeólitas capazes de lidarem com moléculas grandes, apresentando boa estabilidade térmica e hidrotérmica ^[71, 92, 93].

A ideia do processo de pilarização é baseada na transformação de um sólido lamelar em um material ainda lamelar, porém com estrutura porosa através da separação das lamelas, devido a inserção de um suporte de dimensão molecular ou por um agente pilarizante ^[92, 94, 95].

No método tradicional de pilarização o mecanismo proposto para argilominerais do tipo das esmectitas consiste inicialmente na intercalação através da troca iônica das espécies compensadoras de cargas, presentes entre as lamelas por polioxicações, estas espécies são comumente chamadas de agentes pilarizantes, e o preparo de suas soluções é o primeiro passo no processo de pilarização ^[93].

A intercalação é definida como sendo a inserção de uma espécie hóspede na região interlamelar de um sólido lamelar, onde após a inserção da nova espécie a estrutura lamelar é mantida. Os agentes pilarizantes podem ser orgânicos, organometálicos, ou complexos inorgânicos, preferencialmente os que apresentam alto teor de carga positiva ^[92]. Argilominerais apenas intercalados são metaestáveis, assim como os polioxicações precursores presentes na solução pilarizante ^[96].

As espécies intercaladas durante o processo preparativo são transformadas em uma fase chamada de oxo-hidroxo, onde após o segundo passo do processo, a calcinação do material, ocorre remoção do solvente (desidratação) e reações de desidroxilação das espécies intercaladas, formando pilares de óxidos estáveis, que mantém as lamelas dos argilominerais separadas por um espaçamento muito maior em relação ao precursor, expondo assim as superfícies internas das lamelas [94, 96-98]. O mecanismo anteriormente descrito está representado pela **Figura 15**.

Os materiais mais utilizados como hospedeiros são os argilominerais 2:1, em especial as esmectitas, devido ao fato de apresentarem propriedade de troca-catiônica [99].

Até hoje o mecanismo de formação de ligações químicas entre os pilares de óxidos com as lamelas da montmorilonita não está completamente esclarecido, porém para alguns argilominerais como a beidelita, estudos por emissão na região do IR, demonstram a formação de ligação química após o processo de calcinação entre os grupos silanol com o óxido que compõe os pilares, como por exemplo ligações Si-OH-Al, [91].

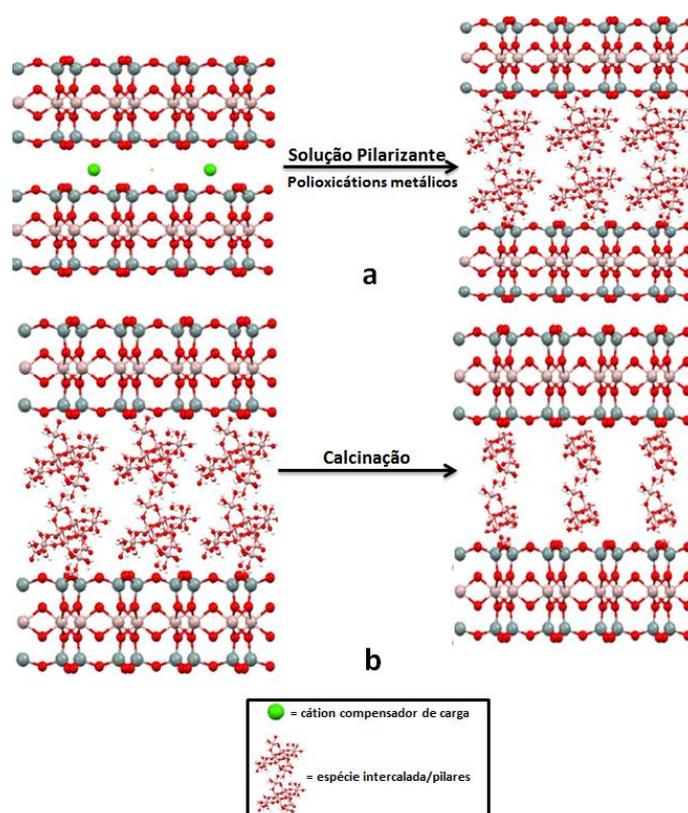


FIGURA 15. ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE PILARIZAÇÃO. A = PROCESSO DE INTERCAÇÃO DO AGENTE PILARIZANTE E B = PROCESSO DE CALCINAÇÃO E FORMAÇÃO DOS PILARES DE ÓXIDO. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [57]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [58].

Com o processo de pilarização são conferidas aos argilominerais propriedades como alta estabilidade térmica, alta área superficial, estrutura cristalina porosa permanente, tamanho de poros maiores que das zeólitas, presença de sítios ácidos, propriedades catalíticas devido à natureza dos pilares e especificidade em catálise [98-101].

Os cátions mais comumente utilizados no processo de pilarização são o Alumínio (Al^{3+}), Ferro (Fe^{3+}), Cério (Ce^{3+}), Cromo (Cr^{3+}), Gálio (Ga^{3+}), Lantânio (La^{3+}), Silício (Si^{4+}), Titânio (Ti^{4+}) e Zircônio (Zr^{4+}) [93, 102], além de ser possível a pilarização a partir de misturas destas espécies [71, 103].

O processo de pilarização agrega aos argilominerais propriedades catalíticas como melhorias na área superficial disponível, integridade estrutural e adicionam a vantagem de o próprio pilar ser cataliticamente ativo. As propriedades catalíticas se devem principalmente à sustentação das lamelas do argilomineral pelos pilares, o que faz com que a área superficial e o volume de poro aumentem consideravelmente. Este efeito ainda proporciona uma maior exposição da região interlamelar, disponibilizando os sítios ácidos para moléculas reagentes [90].

1.12.3. Pilarizações com Zircônio

Os materiais pilarizados mais extensivamente estudados são baseados em complexos de alumínio e zircônio ou na mistura dos dois [95]. Espécies de Zr(IV), provenientes da hidrólise do óxido de zircônio (ZrOCl_2) são sensíveis e instáveis em solução aquosa, onde o equilíbrio de suas espécies é altamente complexo.

Espécies de zircônio em solução são construídas a partir de tetrâmeros $[\text{Zr}_4(\mu_2\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6]^{8+}$ [104], para a qual é proposta a existência de duas moléculas de água inertes e duas lábeis por átomo de Zr, fazendo com que a espécie tetrâmera seja altamente ácida. Estudos demonstram a presença do equilíbrio entre espécies tetraméricas e octaméricas, este equilíbrio é representado pela **Figura 16**.

É conhecido que o espaçamento interlamelar proporcionado por espécies

tetraméricas de zircônio é de 7Å enquanto que espécies altamente polimerizadas fornecem espaçamento entre 12 a 16Å [95, 105].

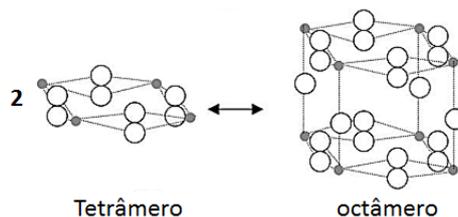
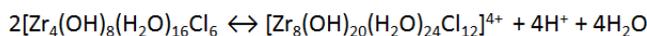


FIGURA 16. EQUILÍBRIO ENTRE ESPÉCIES TETRAMÉRICAS E OCTAMÉRICAS DE ZIRCÔNIO EM SOLUÇÃO. ADAPTADO DA REFERÊNCIA [95].

O procedimento mais utilizado na preparação de argilominerais pilarizados com zircônio consiste na simples mistura de uma solução de óxido de zircônio refluxada, adição a esta de uma suspensão do argilomineral de interesse, seguida de uma nova etapa de refluxo para forçar a polimerização de complexos de zircônio no espaçamento interlamelar [105].

A partir de diferentes estudos em relação ao método de preparação de argilominerais pilarizados com zircônio, concluiu-se que é necessário um bom controle nas condições de temperatura, tempo de maturação, pH e concentração da solução pilarizante, estas variáveis afetam o grau de polimerização de espécies pilarizantes do metal em suspensões aquosas e apresentam efeitos diretos nas características de esmectitas pilarizadas [106].

Entre os argilominerais pilarizados conhecidos até hoje, pilares de Ti e Zr tendem a produzir as estruturas mais estáveis que se tem conhecimento. Entre as propriedades obtidas para a montmorilonita pilarizada com zircônio se destacam: grande espaçamento basal e estrutura microporosa, boas estabilidade térmica e de interações com compostos orgânicos e metais, além de que a química do zircônio em meio aquoso o destaca perante materiais pilarizados com alumínio, por exemplo, sendo que pilarizações com este último são as mais amplamente estudadas [91, 107].

1.12.4. Pilarização com Zircônia Sulfatada

É conhecido na literatura que modificações de sólidos baseados em

óxidos com sulfato tendem a aumentar a acidez. A zircônia sulfatada é o membro mais ativo desta família de materiais [108, 109].

Usualmente, argilominerais pilarizados com zircônia sulfatada são preparados pelo método de impregnação do material previamente pilarizado com zircônio com um composto que forneça íons SO_4^{2-} , porém catalisadores obtidos com este método apresentam acidez moderada e baixa estabilidade térmica do sulfato formado [95].

É conhecido que o íon sulfato complexa fortemente ao zircônio e induz a precipitação de uma variedade de compostos, sendo difícil o controle da formação de espécies altamente poliméricas em solução aquosa, porém pilarizações com estas espécies em argilominerais como a montmorilonita conduzem a formação de materiais com espaçamento basal entre 12 a 21 Å, e área superficial em torno de 240 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [95].

Um método alternativo para pilarizações com sulfato de zircônio é relativamente recente e sugere a preparação de uma solução pilarizante altamente ácida a partir da adição de sulfato de amônio durante o processo de intercalação. O baixo número de publicações empregando este método de preparação para o argilomineral montmorilonita motivou o emprego desta metodologia neste trabalho [110].

Trabalhos relatando a utilização de argilominerais pilarizados com zircônia e zircônia sulfatada como catalisadores em meio heterogêneo para reações de esterificação raramente são encontrados. Até o momento de confecção desta tese foi observado a publicação de apenas um trabalho, o qual foi realizado pelo nosso grupo de trabalho [111].

1.13. ACIDEZ DE SÓLIDOS E ARGILOMINERAIS

A acidez superficial de sólidos desempenha um papel importante em uma variedade de reações orgânicas [42]. No setor industrial, sólidos ácidos são largamente empregados em processos catalíticos como craqueamento, desidratação, isomerização, alquilação entre outros.

O conceito de ácido é conhecido pela definição de Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947), como uma espécie química capaz de atuar como doadora

de prótons para uma base [112, 113]. Uma segunda definição foi proposta por Gilbert N. Lewis (1875-1946), o qual definiu ácido como sendo uma espécie que pode receber um par de elétrons de uma espécie capaz de doar este par (base de Lewis), formando o aduto de Lewis [114].

Argilominerais apresentam acidez tanto de Lewis quanto de Brønsted [90]. A natureza dos sítios ácidos em argilominerais é distinta da presente em óxidos e zeólitas, principalmente pela presença de moléculas de água onde sua contribuição é indefinida para os diferentes tipos de acidez superficiais [42].

Os planos basais de argilominerais das esmectitas expõem os óxidos das folhas tetraédricas de lamelas adjacentes, as quais apresentam propriedades básicas, porém esta folha exibe vacâncias pseudo-hexagonais, nas quais os grupamentos OH estruturais da folha octaédrica são acessíveis, estes grupamentos são considerados sítios fracos de Brønsted. Outras fontes deste tipo de acidez em argilominerais consistem na presença de cátions compensadores de carga hidratados, os quais apresentam um efeito de polarização forte em moléculas de água que estão coordenadas, a maioria destas espécies está localizada no espaçamento interlamelar. A segunda fonte de acidez adicional consiste na quebra de ligações nas bordas dos cristais, formando sítios silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), os quais já foram discutidos anteriormente (secção 1.12.1. Ativação ácida) [82].

A acidez de Lewis é normalmente associada à exposição de cátions como Al^{3+} e Fe^{3+} , por exemplo, nas bordas cristalinas quebradas [90], estas espécies apresentam coordenações insaturadas (menor que são capazes de suportar), são apróticos e capazes de receber elétrons [73, 82].

Acredita-se que a ativação ácida de argilominerais proporciona um material altamente saturado com íons H^+ apresentando um caráter de acidez forte [115]. Para os primeiros estudos a respeito desta propriedade em argilominerais ativados, a acidez do material era atribuída ao ácido residual deste tratamento, porém análises com diferentes técnicas forneceram resultados conflitantes e diferenciados. Espectros de FTIR do material com moléculas de piridina demonstraram que a presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted é intrínseca do material [90].

Para argilominerais pilarizados a acidez pode estar associada tanto às lamelas quanto aos pilares, ou a ambos. A conclusão geral obtida em diferentes

trabalhos é que a principal fonte de acidez de Lewis está concentrada nos pilares, sendo dependente do tipo e quantidade de espécies pilarizantes ^[82]. A acidez de Brönsted está localizada nas lamelas do argilomineral ^[91].

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral modificar e caracterizar materiais obtidos pelos processos de ativação ácida e pilarização do argilomineral montmorilonita aplicando-os como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação para a produção de monoésteres alquílicos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Modificar o argilomineral montmorilonita através do processo de pilarização utilizando como agente pilarizante o zircônio, onde espécies oligoméricas serão formadas a partir da hidrólise de seu sal.
- ii. Modificar o argilomineral montmorilonita através do processo de pilarização com íons zircônio e sulfato, onde espécies oligoméricas serão formadas a partir de uma solução destes íons.
- iii. Modificar o argilomineral montmorilonita, através do processo de ativação ácida (ácidos sulfúrico, nítrico, clorídrico e fosfórico).
- iv. Testar os procedimentos de modificações químicas em amostras de montmorilonita provenientes de diferentes fontes de extração.
- v. Caracterizar os materiais obtidos pelas diferentes modificações.
- vi. Aplicar os diferentes materiais obtidos como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação (m)etílica de diferentes ácidos graxos como o láurico, esteárico e oleico, entre outros materiais graxos.
- vii. Conduzir as reações de esterificação em diferentes condições de razão molar (álcool:ácido graxo), temperatura e teor de catalisador, e as melhores condições serão identificadas (planejamento fatorial 2^3).
- viii. Realizar experimentos de reuso dos catalisadores.
- ix. Caracterizar os catalisadores após utilização nas reações de esterificação.
- x. Identificar o(s) sólido(s) com melhor desempenho catalítico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MODIFICAÇÕES EM ARGILOMINERAIS

Foram utilizadas amostras de montmorilonita, STx-1 de fórmula química $(Ca_{0,27}Na_{0,04}K_{0,01})[Al_{2,41}Fe^{(III)}_{0,09}Mg_{0,71}Ti_{0,03}][Si_{8,00}]O_{20}(OH)_4$, originária de Gonzales County, Texas, e SWy-2 $(Ca_{0,12}Na_{0,32}K_{0,05})[Al_{3,01}Fe^{(III)}_{0,41}Mn_{0,01}Mg_{0,54}Ti_{0,02}][Si_{7,98}Al_{0,02}]O_{20}(OH)_4$, proveniente de Crook County, Wyoming, ambas na forma de padrões, fornecidas pela Clay Minerals Society. Para amostras destes dois argilominerais modificados será utilizada a nomenclatura STx1 e SWy2, para designar a origem do argilomineral. A amostra do catalisador K10 foi fornecida pela Sigma-Aldrich.

3.1.1. Preparação da Amostra Na-STx1

O procedimento de suspensão do argilomineral em solução de cloreto de sódio foi realizado para garantir que cátions sódio hidratados estejam intercaladas na montmorilonita (forma homoiônica).

A amostra Na-STx1 é a precursora do processo de pilarização. Para a montmorilonita SWy2 este processo não foi realizado. A amostra Na-STx1 foi preparada através da suspensão do argilomineral STx1 em água com a subsequente adição de cloreto de sódio (Vetec–99%) de forma que a quantidade adicionada deste sal foi de cinco vezes a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ($89 \text{ meq.}100 \text{ g}^{-1}$) [116]. O material foi lavado até teste negativo para a presença de íons cloreto antes de ser empregado em outros processos de modificação.

3.1.2. Montmorilonita Pilarizada com Zircônio (STx1/SWy2-ZrO₂)

As amostras STx1-ZrO₂ e SWy2-ZrO₂ foram preparadas baseadas em um procedimento reportado na literatura [117]. A solução pilarizante foi preparada pelo refluxo de uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de óxido de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O - Vetec, 99,5%) durante 24 horas. Cerca de 3g de argilomineral foram adicionados à solução pilarizante, onde a mistura foi mantida sob refluxo e agitação durante 24 horas. A razão Zr⁴⁺/argilomineral adicionada foi de 3 mmol.g⁻¹. O material resultante foi lavado e centrifugado até teste negativo para íons Cl⁻. A amostra foi calcinada a 450 °C durante 2 horas.

A solução pilarizante apresenta propriedade extremamente ácida devido ao processo de hidrólise do sal precursor, seguido da formação de complexos de zircônio, onde pela coordenação de moléculas de água e deslocamentos no seu equilíbrio há liberação de uma alta concentração de prótons. O pH durante os processos envolvidos não foi monitorado.

3.1.3. Tentativa de Pilarização da Montmorilonita Com Zircônio e Íons Sulfato

Para a síntese do catalisador STx1-ZrSO₄, foi preparada uma solução a partir da dissolução de ZrOCl₂.8H₂O e (NH₄)₂SO₄ (Sigma-Aldrich) de maneira que a razão SO₄²⁻/Zr⁴⁺ fosse igual a 0,14, em seguida o pH da solução resultante foi ajustado para 2,8 com a adição de solução 1 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich, anidro). A amostra Na-STx1 foi adicionada à solução anteriormente descrita mantendo a razão Zr/Na-STx1 = 8x10⁻³ mol.g⁻¹. A suspensão resultante foi sonicada durante 20 min e o material obtido foi lavado até teste negativo para íons cloreto, seco por 12 h a 100 °C e calcinado a 450 °C por 4 h.

3.1.4. Procedimento Para Ativação Ácida de Argilominerais

Os argilominerais na forma de pós finos foram misturados com solução ácida em um balão de fundo chato acoplado a um condensador de refluxo. As reações foram conduzidas na proporção 1:4 (massa de sólido:volume de solução)

sob agitação vigorosa e temperatura de 100 °C. A concentração dos ácidos e o tempo de reação foram variados. As amostras foram lavadas até pH próximo à 7, secas em estufa à 110 °C durante 24 horas e em seguida em mufla à 250 °C durante 2 horas.

Foram utilizadas soluções dos ácidos fosfórico (H_3PO_4 –Nuclear, 85%), clorídrico (HCl - Chemis, 37%), nítrico (HNO_3 - Chemis, 65%) e sulfúrico (H_2SO_4 - Nuclear, 98%).

A nomenclatura das amostras segue a regra “Ar-AcXMYh”, onde *Ar* indica a origem da montmorilonita, *Ac* o ácido mineral utilizado na ativação ($\text{P} = \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Cl} = \text{HCl}$ e $\text{N} = \text{HNO}_3$), *XM* a concentração do ácido e *Yh* o tempo de ativação. Para a amostra STx1-P0,5M1h, por exemplo, é descrita a ativação da montmorilonita STx1 com o ácido fosfórico na concentração de 0,5 mol.L⁻¹ e tempo de 1 hora.

Vale destacar que a condição da proporção (massa de sólido:volume de ácido) utilizado nas diferentes amostras ativadas é mais branda àquelas comumente encontradas na literatura [75, 79, 118, 119].

3.2. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Todas as reações foram conduzidas em um reator Cyclone Büchiglasuster, modelo miniclave drive. A pressão interna do vaso de reação correspondeu à pressão de vapor do componente mais volátil da mistura, ou seja, o álcool utilizado. O tempo foi contado a partir do momento em que a temperatura desejada foi atingida no reator, cerca de 25 minutos após o início do aquecimento. O catalisador utilizado foi separado do meio reacional após as reações por centrifugação e o excesso de álcool foi recuperado por rota-evaporação. O material sólido foi lavado três vezes com 15 mL da mistura etanol/hexano na proporção 1:1, centrifugado, e seco em estufa sob 90 °C durante 12 horas.

Foram empregadas também como condições padrões: tempo de 2 horas e agitação de 500 rpm, valores estes obtidos em experimentos prévios.

3.2.1. Reações de Esterificação (m)etílica de Ácidos Graxos

As reações de esterificação ocorreram com os ácidos láurico ($C_{12}H_{24}O_2$ - VETEC, 98%), esteárico ($C_{18}H_{34}O_2$ - Sigma-Aldrich, 95%) e oleico ($C_{18}H_{34}O_2$ - VETEC), ácidos graxos do Tall Oil (gentilmente cedidos pela empresa Metachem Industrial and Comercial) e com os álcoois metanol (CH_3OH - QEEL, 99,8%) e etanol anidro (C_2H_5OH - Synth, 99,8%).

Foram realizados testes com o objetivo de verificar a atividade catalítica dos diferentes materiais sintetizados. Para aqueles que apresentaram atividade catalítica significativa, foram desenvolvidos planejamentos fatoriais, verificando-se o efeito de três variáveis para as reações de esterificação, sendo a temperatura, quantidade de catalisador e razão molar (ácido:álcool), compreendendo dois níveis para cada variável (planejamento 2^3).

3.2.2. Reações de Hidrólise do Óleo de Soja Refinado

As reações de hidrólise do óleo de soja refinado (Soya) foram realizadas em um reator de teflon, o qual foi inserido em uma camisa de aço. Para o aquecimento foi utilizado uma mufla, onde a rampa de aquecimento empregada foi em um primeiro estágio $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $150\text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo nesta durante 10 minutos, e para o segundo estágio foi empregado rampa de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de reação de $160\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.3. Quantificação das Reações de Esterificação – Titulação

As conversões dos ácidos láurico e esteárico foram quantificadas pela determinação do número de ácidos livres, pelo método da American Oil Chemist's Society (AOCS) – Ca-5a-40 ^[120] (medida expressada em mg de NaOH/g de amostra – o que equivale a porcentagem de ácido graxo livre na amostra). Para este método foi verificado uma boa correlação com os métodos de cromatografia

líquida de alta eficiência (HPLC) e ressonância magnética nuclear (MASNMR) em trabalhos realizados no grupo de pesquisa, onde se determinou as conversões de laurato de metila [18, 111].

Para as conversões do ácido oleico comercial e do Tall Oil em ésteres, e das amostras de óleo de soja hidrolisado, a acidez foi determinada pela titulação com uma solução padrão 0,1 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio, de acordo com a **Equação 1**, adaptada da literatura [121].

$$\text{Valor de acidez} = \frac{M \times A \times F \times C}{S} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde M é a massa molar do NaOH; A é o volume de solução padronizada de NaOH utilizada na titulação; F o coeficiente de concentração da solução padrão de NaOH; C a concentração molar da solução padrão de NaOH; e S é a massa de amostra. A conversão foi determinada pela comparação entre o valor de acidez do material graxo antes e após ser submetido à reação de esterificação.

Não foram realizados reproduções de experimento das reações de esterificação (exceto pontos centrais dos planejamentos fatoriais), portanto o desvio apresentado na determinação da acidez corresponde ao desvio obtido pela réplica na determinação desta medida.

3.3. MÉTODOS

3.3.1. Análise Térmica (Termogravimetria - TGA e Análise Térmica Diferencial - DTA)

As medidas simultâneas de TGA/DTA foram realizadas utilizando-se um equipamento Mettler Toledo TG/s-DTA 851 E. As amostras foram alocadas em cadinhos de platina e submetidas a um programa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de oxigênio de 50 mL.min⁻¹.

3.3.2. Difração de Raios X (XRD)

As medidas de difração de raios X de pó (XRD) foram obtidas depositando-se os materiais em porta amostras de vidro, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação da lâmpada de cobre $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, uma velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02$ graus.

3.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos pelo modo transmissão em um equipamento Bio-Rad, Modelo FTS 3500GX, mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras na faixa dos 400 aos 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), com uma tensão de 15 kV. As amostras foram depositadas em porta amostras com fita adesiva de cobre e cobertas com uma fina camada de ouro. Além das imagens, composições químicas foram obtidas pela técnica de espectroscopia por dispersão em energia (EDS), utilizando-se um equipamento ThermoNoran e um software Noran System Six.

3.3.5. Análise Textural por Adsorção/Desorção de N_2 (BET)

Isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás QUANTACHROME, modelo NOVA 2000e. As amostras foram degaseificadas à 250°C sob vácuo durante três horas e as análises foram

conduzidas sob temperatura de nitrogênio líquido (77 K). As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método com pontos-múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e as análises de volume e tamanho médio de poros foram realizadas de acordo com o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.3.6. Avaliação da Presença de Sítios Ácidos

A identificação de sítios ácidos foi realizada através da calcinação prévia de cerca de 100 mg de amostra à 300 °C durante 90 minutos e resfriados à 120 °C, a qual foi mantida durante todo o processo. A amostra foi saturada com piridina gasosa diluída em N₂ durante 60 minutos. Após o processo de sorção da piridina a amostra foi mantida a 120 °C e sob fluxo de N₂ durante 60 minutos, com o objetivo de remover a piridina fisicamente adsorvida. O espectro de FTIR foi coletado na faixa de 1650-1350 cm⁻¹ [122]. Os sítios ácidos de Lewis e Brønsted foram identificados pela análise do espectro de FTIR da piridina adsorvida, a qual gera espécies com frequências de vibração características que são correlacionadas aos sítios.

3.3.7. Estimativa do Número de Sítios Ácidos

3.3.7.1. Sorção de piridina

As amostras preparadas para avaliação da presença de sítios ácidos foram submetidas a medidas de análise térmica (TGA/DTA) e o número de sítios ácidos foi calculado utilizando a **Equação 1**. Para isso foram geradas as curvas de TGA para o padrão, ou seja, amostra sem a adsorção da piridina (pura), e para as amostras adsorvidas (Py). O número de sítios ácidos foi calculado a partir da diferença de massa da amostra antes e após ter sido submetida à sorção de

piridina (**Equação 3**). O valor desta diferença corresponde à massa de piridina sorvida, a partir deste foi determinado o número de mols de piridina por grama de amostra ^[122].

$$n_{py}(\text{mmol}) = \frac{\overbrace{(m_{py}/(m_{total}-m_{250}))}^{\text{amostra com py}} - \overbrace{((m_{950}/(m_{total}-m_{250})))}^{\text{amostra sem py}}}{MM_{py}} \quad \text{(Equação 1)}$$

3.3.7.2. Titulação potenciométrica com n-butilamina

A técnica de titulação potenciométrica foi utilizada para avaliar propriedades ácidas dos sólidos ^[123]. Aproximadamente 50 mg de sólido foram suspensos em 15 mL de acetonitrila (CH₃CN – espectroscópico, VETEC 99,9%) e submetidos à agitação por 3h. Em seguida a titulação foi conduzida com uma solução 0,05N de n-butilamina (C₄H₁₁N – puríssima - VETEC, 98%). A variação de potencial de eletrodo (Ag/AgCl) foi medida em um pHmetro digital microprocessado Del Lab.

Com esta técnica é possível estimar a força e o número de sítios ácidos presentes no sólido. É considerado que o potencial inicial do eletrodo (E_i) indica a força máxima dos sítios ácidos, podendo ser classificado de acordo com a seguinte escala: E_i>100 mV (sítios muito fortes); 0<E_i<100 mV (sítios fortes); -100, E_i<0 mV (sítios fracos), e E_i<-100 mV (sítios muito fracos). A região constante da curva de titulação (meq de amina/g de sólido) é um indicativo do número total de sítios ácidos que o sólido titulado apresenta ^[124], neste trabalho a quantidade de sítios ácidos foi determinada no primeiro ponto onde foi observado potencial constante.

3.3.8. Medidas de Ressonância Magnética Nuclear – Sólidos (MAS NMR)

Espectros de ressonância magnética nuclear de sólidos (MAS NMR) foram obtidos em um espectrômetro Bruker 400 MHz Avance II, no instituto de química da Universidade Estadual de Campinas. As análises foram realizadas

operando a um campo magnético de 9,4 Tesla, observando os núcleos de ^{29}Si , ^{27}Al e ^{31}P em frequências de 79,50, 104,30 e 121,49 MHz, respectivamente. As amostras foram acondicionadas em rotores de zircônio de 4 mm de diâmetro e giradas no ângulo mágico (MAS) de $54,74^\circ$ em velocidades de 15, 10 kHz para a aquisição dos espectros de ^{27}Al e ^{29}Si , respectivamente. Os espectros de MASNMR de ^{27}Al foram obtidos através de pulsos de excitação de 90° com duração de 12,75 μs , tempo de aquisição de 0,40 s, intervalo de relaxação de 1,0 s, janela espectral de ~ 390 ppm e acúmulo de 256 transientes. Os deslocamentos químicos foram referenciados em relação ao sinal de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sólido em 0,00 ppm. Os espectros de ^{29}Si foram obtidos com pulsos de excitação de 30° com duração de 3,6 μs , tempo de aquisição de 0,51 s, intervalo de relaxação de 15,0 s, janela espectral de ~ 400 ppm e acúmulo de 256 transientes. Os deslocamentos químicos foram referenciados em relação ao sinal de TMS (tetrametilsilano) em 0,0 ppm. Os espectros de ^{31}P foram obtidos com pulsos de excitação de 30° com duração de 6,6 μs , tempo de aquisição de 0,22 s, intervalo de relaxação de 15,0 s, janela espectral de 464 ppm e acúmulo de 100 transientes. Os deslocamentos químicos foram referenciados em relação ao sinal de uma solução aquosa de H_3PO_4 85% em 0,0 ppm.

3.3.9. Análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) de Testes de Hidrólise do Óleo de Soja.

Análises de GPC foram realizadas em um aparelho Waters 1515. Foram utilizadas duas colunas Progel – TSK (1000 e 2000 HXL, 30 cm x 7,8 mm) em série, mantidas sob temperatura de 45°C e eluídas com tetrahydrofurano (THF) a uma vazão de 0,8 mL/min. A análise quantitativa foi realizada por padronização externa com soluções de traicilglicerol (trioleína), diacilglicerol (dioleína), monoacilglicerol (monooleína) e ácido oleico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ATIVAÇÃO ÁCIDA DA MONTMORILONITA STx1 COM ÁCIDO FOSFÓRICO

A **Figura 17** mostra difratogramas de raios X da montmorilonita STx1, antes e após ativações com o ácido fosfórico sob diferentes concentração de ácido e tempo de reação.

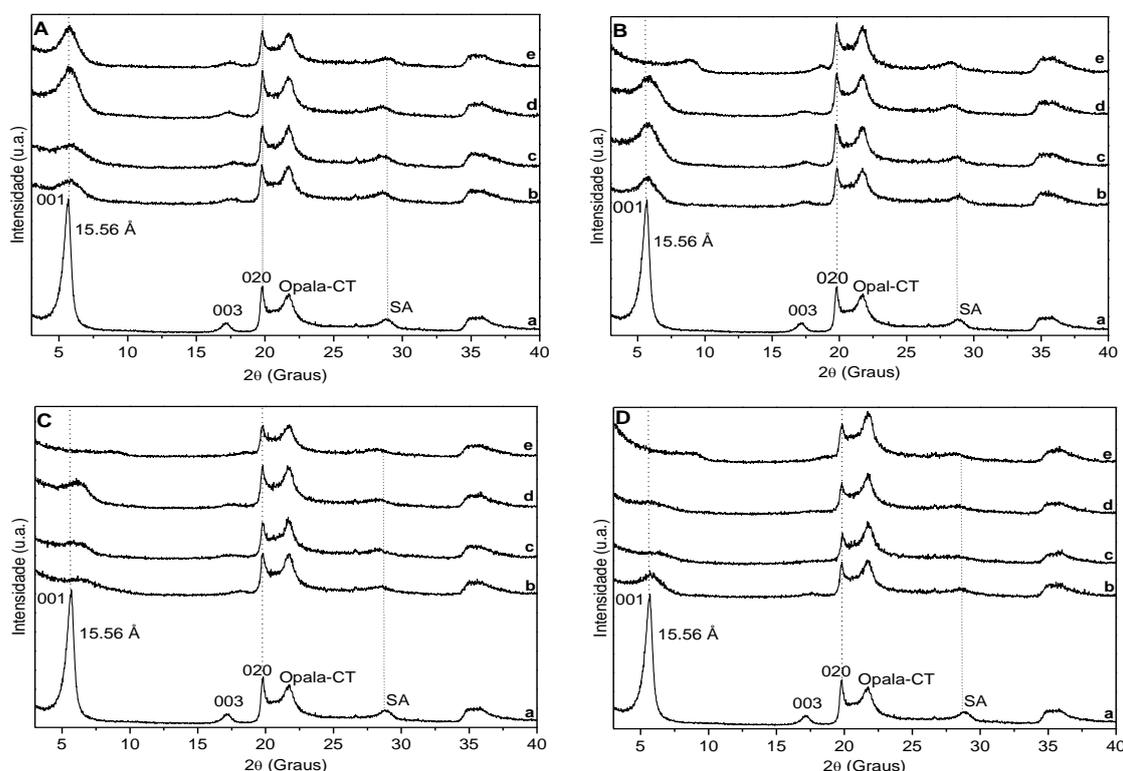


FIGURA 17. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MONTMORILONITA STx1 ANTES (a) E APÓS ATIVAÇÕES COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPO (b-e). A = H_3PO_4 0,5 mol.L⁻¹; B = H_3PO_4 1 mol.L⁻¹; C = H_3PO_4 2 mol.L⁻¹; D = H_3PO_4 4 mol.L⁻¹ (b = 1 h, c = 2 h, d = 3 h, e = 4 h).

Os picos (001, 003 e 020) são indexados nos difratogramas de raios X da amostra STx1 (**Figura 17A**, difratograma **a**), de acordo com dados obtidos na literatura [125].

Para todas as amostras mostradas na **Figura 17**, existem dois picos na região entre 18-24° (em 2θ). O primeiro é atribuído ao plano (020) da estrutura da montmorilonita e o segundo em 21,8° (em 2θ) o qual é relacionado à presença de impurezas opala-CT (minerais como cristobalita e tridimita) [126]. A região indicada por SA em todos os difratogramas indica sílica amorfa [127]. A presença do plano

(020) nas amostras ativadas mostra que a montmorilonita STx1 retém parte de sua estrutura mesmo sob condições severas de ativação ácida (maiores tempos e concentração de ácido).

Baseando-se na análise da intensidade do pico do plano (001), a ativação ácida sob diferentes condições conduz a materiais com menor cristalinidade (menor ordem de empilhamento das lamelas em relação ao eixo cristalográfico c) quando comparadas ao precursor STx1. De maneira geral este pico se torna mais largo e menos intenso com o aumento do tempo e da concentração, e esta mesma tendência foi observada em relação ao aumento relativo e melhor definição do pico de opala-CT.

As reflexões não basais foram menos afetadas pelo processo de ativação ácida e isso se deve possivelmente à ocorrência preferencial da lixiviação de cátions da folha octaédrica da estrutura da montmorilonita, conduzindo à formação de sílica amorfa. Este efeito é mais pronunciado para ativações com soluções do ácido fosfórico nas concentrações de 2 e 4 mol.L⁻¹, onde a intensidade do pico de opala-CT foi maior que do pico (020) da montmorilonita. Resultados similares já foram descritos na literatura [75].

Pelos difratogramas de raios X das amostras ativadas com as menores concentrações de ácido (0,5 e 1 mol.L⁻¹) verifica-se o aumento de intensidade do pico basal (001) conforme aumentou-se o tempo, sendo que este pico não é deslocado significativamente em relação à STx1 natural, com exceção da amostra ativada com 1 mol.L⁻¹ durante 4 h (**Figura 17B – difratograma e**).

Para as amostras ativadas com concentrações de 2 e 4 mol.L⁻¹ (**Figura 17 C,D**), o pico basal é deslocado em relação ao precursor (STx1) após pelo menos 1 h de ativação e isto é mais pronunciado para as amostras ativadas durante 4 h, onde os picos com menores intensidades são deslocados para maiores ângulos de difração.

Os picos largos e menos intensos das amostras ativadas com 2 e 4 mol.L⁻¹ do ácido fosfórico, na região entre 4-9° (em 2θ) mostrados na mesma figura, indicam uma maior ruptura do empilhamento lamelar do argilomineral, o que possivelmente resulta em um processo de delaminação/exfoliação e danos na estrutura das lamelas, independentemente do tempo de ativação. Um comportamento similar foi descrito na literatura para a ativação da montmorilonita com ácido sulfúrico [75]. O efeito do aumento da concentração de ácidos na

ativação da montmorilonita também é conhecido na literatura [128], porém dados a respeito da ativação da montmorilonita com o ácido fosfórico raramente são encontrados [118].

A diminuição do espaçamento basal da STx1 é observada quando da aplicação de condições mais severas de tratamento ácido, onde possivelmente ocorrem substituições dos cátions interlamelares Ca^{2+} , Na^+ e K^+ por prótons hidratados. Este evento é dependente tanto da concentração quanto do tempo de ativação.

A **Figura 18** mostra os espectros de FTIR enquanto que a **Tabela 2** mostra a atribuição dos modos vibracionais da montmorilonita STx-1 e de suas amostras ativadas com ácido fosfórico.

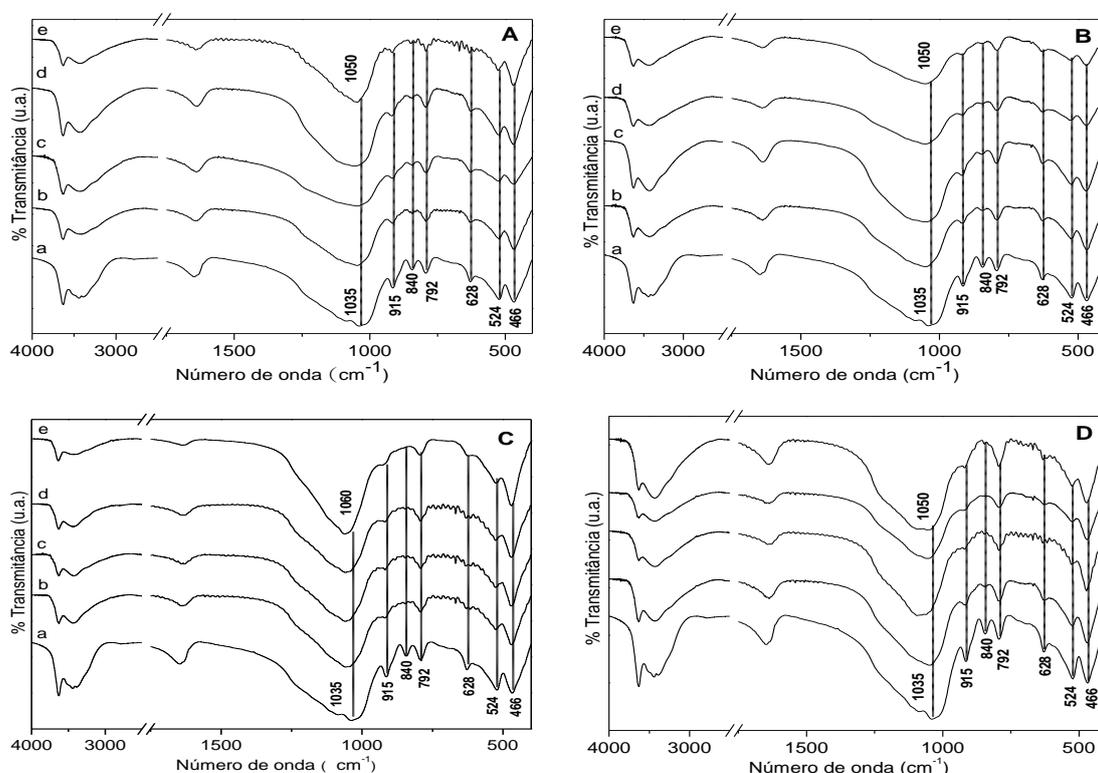


FIGURA 18. ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1 ANTES (a) E APÓS ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPO (b-e). A = H_3PO_4 0,5 mol.L⁻¹; B = H_3PO_4 1 mol.L⁻¹; C = H_3PO_4 2 mol.L⁻¹; D = H_3PO_4 4 mol.L⁻¹ (b = 1 h, c = 2 h, d = 3 h, e = 4 h).

As bandas de vibração nos espectros de FTIR em 915, 840, e 524 cm^{-1} são atribuídas à vibrações Al-OH-Al, Al-OH-Mg e Al-O-Si, respectivamente [75, 129, 130]. Todas estas apresentam diminuição na intensidade devido à ativação ácida, estes resultados refletem na lixiviação de cátions octaédricos como Al^{3+} e Mg^{2+} da estrutura da STx1.

As bandas em 466 e 1035 cm^{-1} , as quais correspondem à deformação Si-

O-Si (indicando sílica livre) e o estiramento Si-O no plano, respectivamente, apresentam aumento de intensidade devido a ativação ácida, confirmando assim o aumento na intensidade do pico de sílica livre nos difratogramas de raios X (**Figura 17**). Consequentemente, os espectros de FTIR das amostras ativadas com ácido fosfórico da montmorilonita STx1 refletem na degradação estrutural da STx1 original, conduzindo a formação de sílica amorfa, uma vez que os picos em 1089 e 499 cm^{-1} se tornam predominantes.

TABELA 2. INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1 ANTES E APÓS ATIVAÇÕES COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPOS DE REAÇÃO [129, 130].

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
~3631	O-H, estiramento de grupamentos hidroxila estruturais (lamelas)
~3440	O-H, estiramento de moléculas de água devido hidratação
~1643	O-H, flexão de moléculas de água devido à hidratação
~1089	Si-O, estiramento relacionado à presença de cristobalita
~1035	Si-O, estiramento no plano
~915	Al-Al-OH, deformação
~840	Al-Mg-OH, deformação
~793	Impurezas de cristobalita
~694	Presença de quartzo
~626	Al-O e Si-O fora do plano e impurezas de cristobalita
~524	Al-O-Si, deformação
~466	Si-O-Si, deformação

A **Figura 19** mostra as curvas de adsorção/desorção para todas as amostras de STx1 após ativação com ácido fosfórico sob diferentes condições, enquanto que as propriedades texturais das mesmas amostras são mostradas na **Tabela 3**.

Em todos os casos as amostras ativadas demonstraram maiores volumes de nitrogênio adsorvido/desorvido quando comparadas à STx1 natural. As curvas são do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, onde a abertura da curva na pressão relativa próxima à 0,4 indica a presença de pequenos mesoporos no adsorbato [75, 131]. A histerese verificada é do tipo H3 caracterizando partículas em forma de placas dando origem a poros em forma de fendas [130], também indicando a mesoporosidade [128].

De maneira geral a tendência na adsorção/desorção de menores volumes de nitrogênio nos materiais que são ativados com maiores tempos de reação se deve possivelmente à diminuição da cristalinidade e degradação do perfil lamelar dos materiais, como observado pela técnica de XRD (**Figura 17**).

A **Figura 20** mostra a evolução das áreas superficiais, enquanto que a **Figura 21** mostra a evolução do volume de poro dos materiais obtidos nas diferentes condições de ativação ácida empregadas.

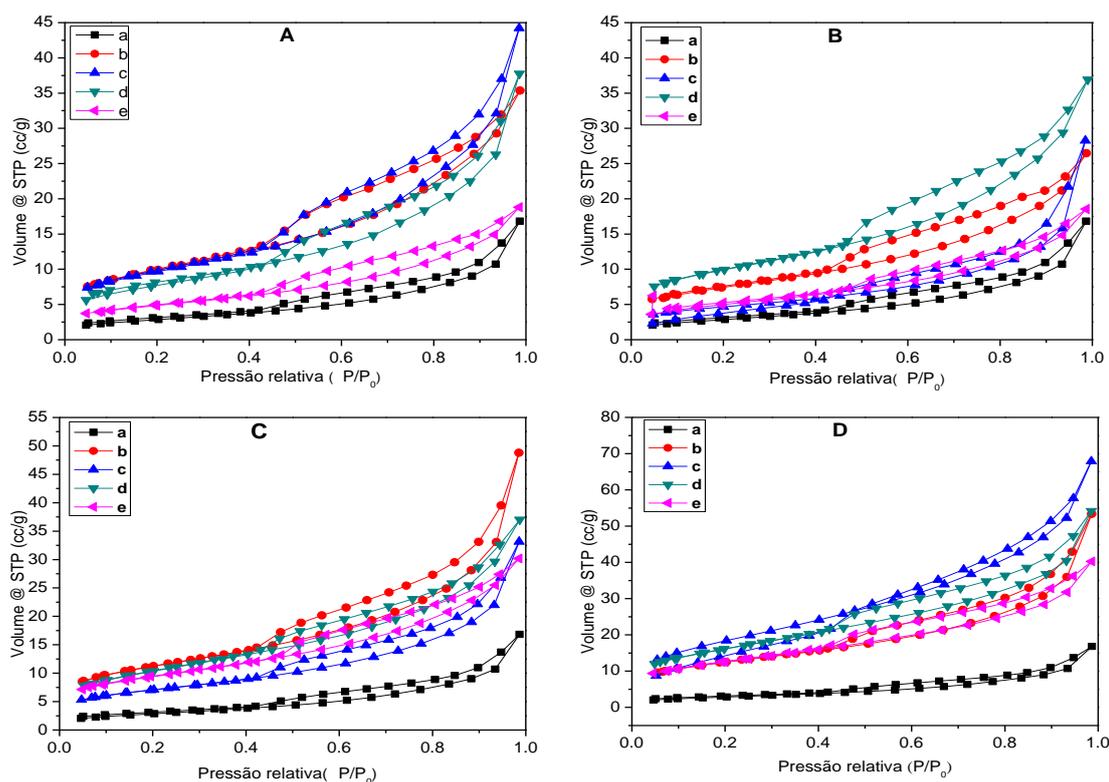


FIGURA 19. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO DA MONTMORILONITA STx1 ANTES (a) E APÓS ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPO (b-e). A= H_3PO_4 0,5 mol.L⁻¹; B = H_3PO_4 1 mol.L⁻¹; C = H_3PO_4 2 mol.L⁻¹; D = H_3PO_4 4 mol.L⁻¹ (B = 1 h, C = 2 h, D = 3 h, E = 4 h).

TABELA 3. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE STx1 ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.

Amostra	Área superficial ^a (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Raio médio de poro (Å)
STx-1	50,03	0,117	50,28
STx1-P0,5M1h	79,44	0,105	19,43
STx1-P0,5M2h	79,87	0,143	17,30
STx1-P0,5M3h	89,36	0,164	17,27
STx1-P0,5M4h	80,38	0,114	17,28
STx1-P1M1h	82,90	0,151	19,53
STx1-P1M2h	71,02	0,174	19,40
STx1-P1M3h	91,15	0,187	17,33
STx1-P1M4h	95,40	0,163	17,07
STx1-P2M1h	101,40	0,169	17,32
STx1-P2M2h	122,80	0,139	15,40
STx1-P2M3h	140,50	0,174	17,26
STx1-P2M4h	112,40	0,122	17,32
STx1-P4M1h	117,20	0,190	15,34
STx1-P4M2h	152,10	0,200	15,31
STx1-P4M3h	182,00	0,210	15,49
STx1-P4M4h	174,20	0,186	17,09

Em todas as diferentes condições em que a STx1 foi ativada com o ácido fosfórico, os materiais resultantes apresentaram maior área superficial em relação ao precursor.

A respeito da correlação entre a área superficial e a concentração de ácido utilizado na ativação, verifica-se que até o tempo de 3 horas ou menos de ativação a área superficial dos materiais aumentou em relação ao precursor STx1,

porém as ativações com tempos maiores que 3 horas conduzem a um leve decréscimo nesta propriedade. Estas observações estão de acordo com dados da literatura [83, 118, 128].

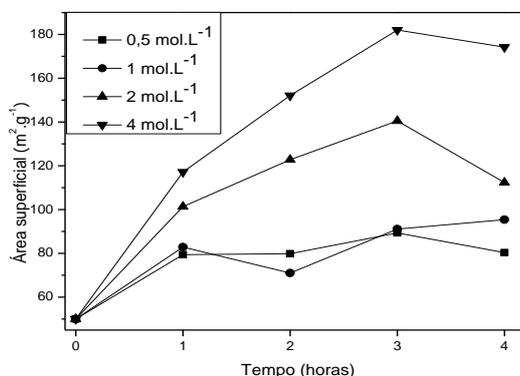


FIGURA 20. RESULTADOS DE MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL PARA AS AMOSTRAS DE STx1 ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.

A redução na área superficial devido a maiores tempos de ativação se deve possivelmente à alta concentração de sílica formada a qual é gerada pela lixiviação mais pronunciada dos cátions Al^{3+} e Mg^{2+} da estrutura da STx1, como observado nos difratogramas de raios X e espectros de FTIR (**Figuras 17 e 18**), onde o pico de difração em $4,08\text{\AA}$ se torna mais intenso que o pico de difração do primeiro pico basal (001) da STx1, sendo que a sílica formada apresenta baixa área superficial [128, 132, 133]. Para as condições mais brandas de ativação ácida, o aumento menos pronunciado na área superficial é justificado pela menor força ácida na solução em que o material foi misturado, nestes casos a estrutura básica da STx1 foi mantida, como observado pelos difratogramas de raios X (**Figura 17**), embora os picos se apresentem com menor intensidade e mais largos em comparação ao precursor STx1, demonstrando danos estruturais e falhas de empilhamento das lamelas parcialmente lixiviadas.

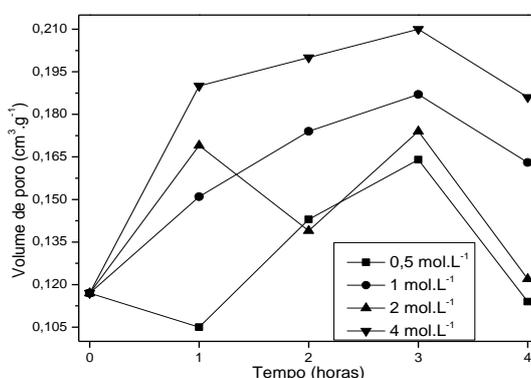


FIGURA 21. ALTERAÇÕES NO VOLUME DE PORO PARA AS AMOSTRAS DE STx1 ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.

Para a evolução do volume de poro **Figura 21**, observa-se que em geral, alterações nesta propriedade parecem estar correlacionadas com a área superficial das amostras, onde maiores concentrações e tempos de ativação conduzem ao desenvolvimento de maiores volumes de poro. Também é observado, após 3 h de ativação, um decréscimo no volume de poro o qual é atribuído novamente ao maior teor de sílica.

Os materiais obtidos sob diferentes condições de concentração de ácido fosfórico e tempo de reação foram caracterizados em relação à quantidade de sítios ácidos e força destes pela técnica de titulação potenciométrica com n-butilamina. A evolução destas propriedades é mostrada na **Figura 22**.

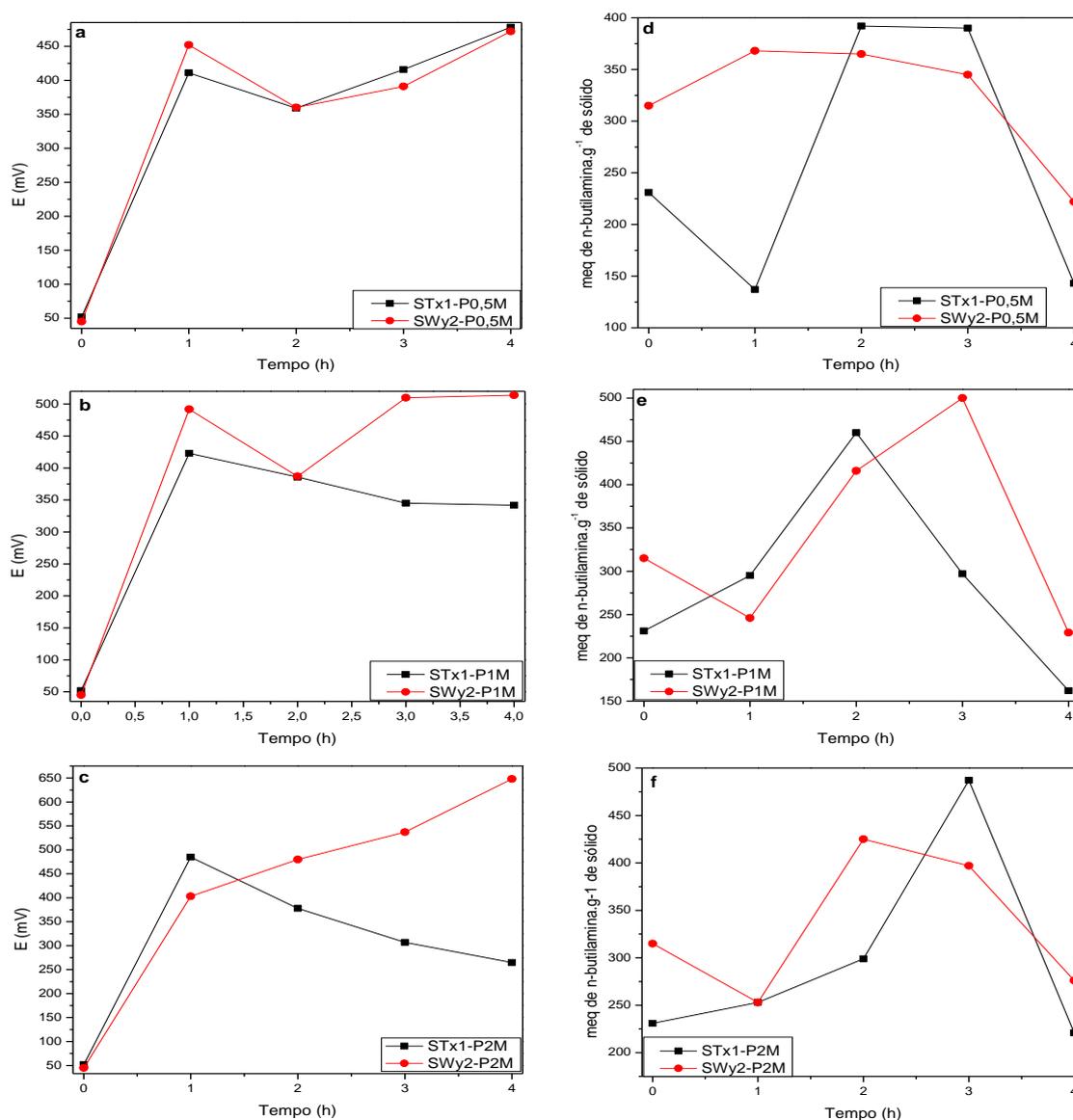


FIGURA 22. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS PROPRIEDADES ÁCIDAS DOS MATERIAIS OBTIDOS PELA ATIVAÇÃO DA MONTMORILONITA STx1 COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. a-c REPRESENTAM CURVAS PARA FORÇA DOS SÍTIOS E d-f PARA A DENSIDADE DOS SÍTIOS ÁCIDOS.

Analisando-se apenas as curvas da força dos sítios ácidos para as ativações baseadas na montmorilonita STx1 (**Figura 22a-c**), verifica-se em todos os casos que a ativação com o ácido fosfórico independentemente das condições empregadas conduz a formação de sítios ácidos mais fortes em comparação ao precursor ^[124]. Para as condições de concentração de ácido fosfórico de 0,5 e 4 mol.L⁻¹, a força dos sítios ácidos é maior conforme se aumentou o tempo de reação, ao contrário das amostras ativadas com concentrações de 1 e 2 mol.L⁻¹, onde ativações com tempos de 4 h conduziram a materiais com força de sítios ácidos menores aos obtidos com 1 h de reação.

Em relação à propriedade de densidade de sítios ácidos (**Figura 22d-f**), para as diferentes condições de concentração de ácido empregadas na ativação, verifica-se que para o tempo de 4 h, a acidez chega a ser menor que de seus respectivos precursores (argilominerais naturais).

A **Figura 23** mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de STx1 ativadas com o ácido fosfórico na concentração de 0,5 mol.L⁻¹ e tempos de 1 a 4 horas, enquanto que na **Figura 24** são mostradas micrografias para as amostras ativadas nas diferentes concentrações de ácido porém com tempo de 2 horas de reação.

Pelas micrografias das amostras ativadas com o ácido fosfórico na concentração de 0,5 mol.L⁻¹ (**Figura 23**) observa-se de maneira geral que conforme se aumentou o tempo de ativação os cristais se apresentam menores em comparação ao precursor STx1 (**Figura 23A-B**), tal observação corrobora com medidas de área superficial (**Tabela 3**), onde cristais menores apresentam maior área superficial.

Analisando as micrografias das amostras anteriormente ativadas sob as diferentes concentrações de ácido fosfórico durante 2 horas de reação (**Figura 24**), verifica-se que conforme se aumentou a concentração de ácido fosfórico os cristais se apresentam menos dispersos e menores, porém mantendo a morfologia em comparação ao precursor STx1. Esse comportamento possivelmente refletiu nas medidas de área superficial (**Tabela 3**), onde maiores áreas superficiais foram obtidas conforme a concentração de ácido foi aumentada.

4.1.1. Testes Preliminares em Reações de Esterificação do Ácido Láurico

Utilizando Materiais Baseados na Ativação da STx1 com Ácido Fosfórico

A atividade catalítica das amostras de STx1 ativadas com ácido fosfórico foram avaliadas em reações de esterificação metílica do ácido láurico. Os resultados deste estudo são mostrados na **Tabela 4**.

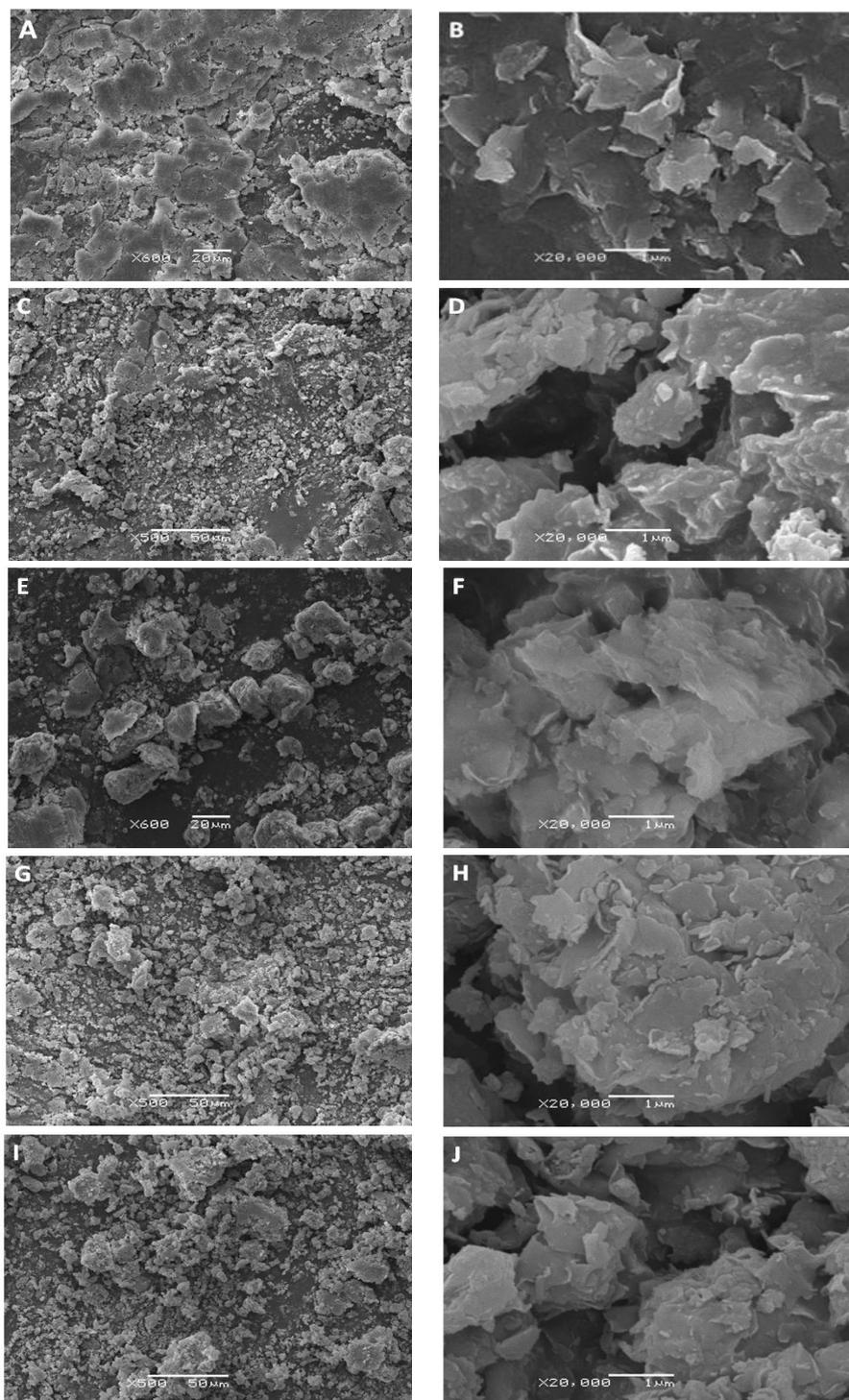


FIGURA 23. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B), STx1-P0,5M1h (C,D), STx1-P0,5M2h (E,F), STx1-P0,5M3h (G,H) e STx1-P0,5M4h (I,J).

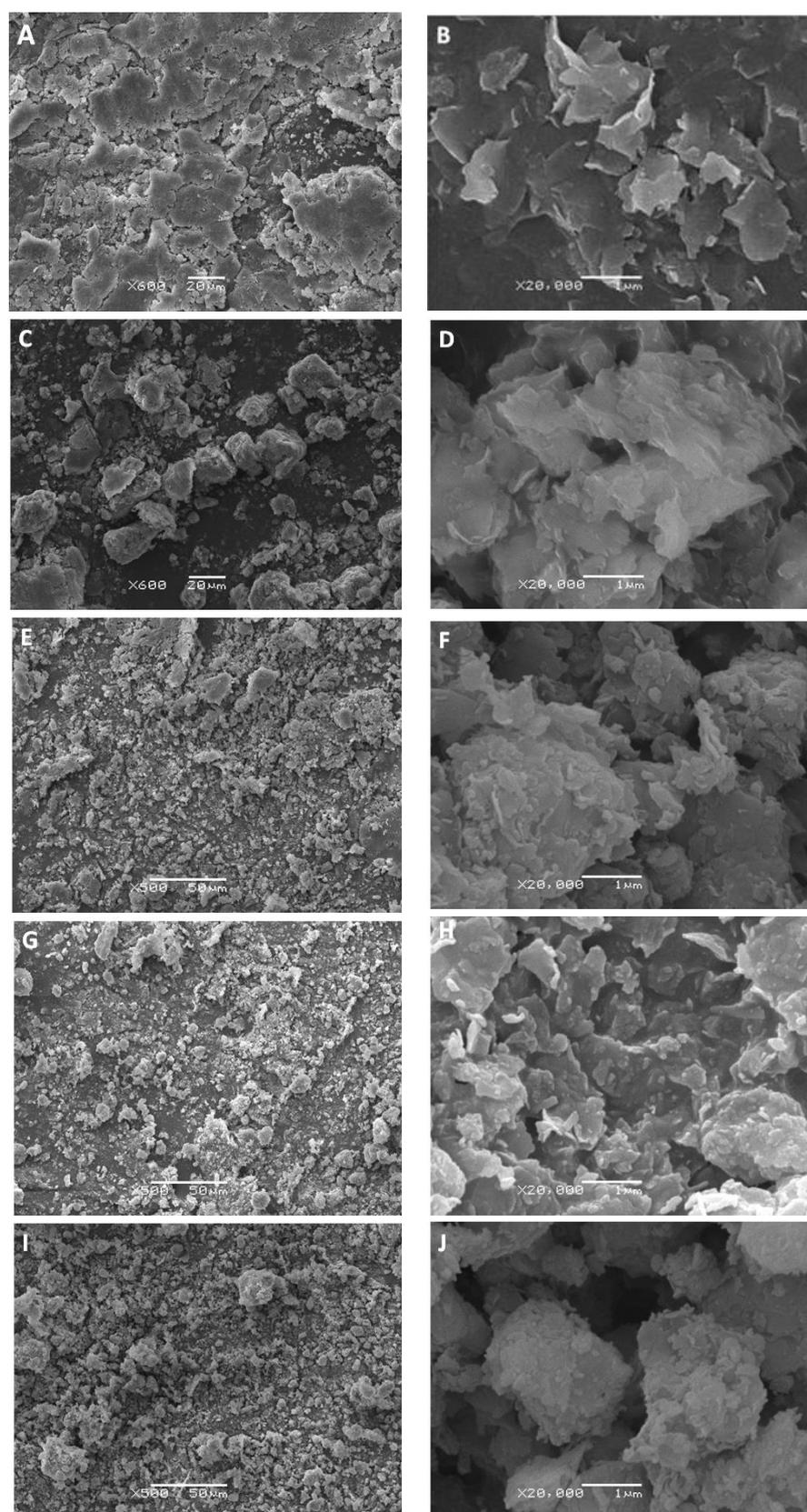


FIGURA 24. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B), STx1-P0,5M2h (C,D), STx1-P1M2h (E,F), STx1-P2M2h (G,H) e STx1-P4M2h (I,J).

Observando-se as conversões a laurato de metila (**Tabela 4**), verifica-se

que todos os materiais baseados na ativação com ácido fosfórico apresentam atividade catalítica nas condições aplicadas neste estudo, as quais são sempre superiores ao branco de reação (ausência de catalisador) ou na presença do argilomineral precursor. Os ganhos de conversão mais significativos foram obtidos com as amostras ativadas em menores tempos de reação e concentrações de ácido. Um comportamento semelhante foi relatado na literatura para a atividade catalítica de argilominerais ativados com ácido sulfúrico. Neste caso parece existir um limite de concentração de ácido e de tempo de ativação para desenvolver o melhor catalisador para a esterificação metílica do ácido acético [89].

Fica evidente, que somente a área superficial das amostras não é um bom parâmetro para avaliar a atividade catalítica, já que as amostras com as menores áreas apresentaram os melhores desempenhos. Uma visão mais geral deve considerar a área superficial, o volume e diâmetro de poros e a densidade de sítios cataliticamente ativos, no presente caso, sítios de Lewis e Brönsted.

TABELA 4. RESULTADOS PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES BASEADOS NA ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO DA MONTMORILONITA (STx-1). CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RAZÃO MOLAR 12:1 (METANOL: ÁCIDO LÁURICO), 12% DE CATALISADOR, TEMPERATURA DE 160 °C E TEMPO DE 2 H.

Reação/Sólido	% Acidez ¹	% Conversão	Ganho de conversão (p.p.)
STx-1-P0,5M1h	4,49 ± 0,48	95,51	25,72
STx-1-P0,5M2h	3,42 ± 0,07	96,58	26,79
STx-1-P0,5M3h	3,45 ± 0,15	96,55	26,76
STx-1-P0,5M4h	3,33 ± 0,22	96,67	26,88
STx-1-P1M1h	3,60 ± 0,27	96,43	26,64
STx-1-P1M2h	3,55 ± 0,16	96,45	26,66
STx-1-P1M3h	5,16 ± 0,27	94,84	25,05
STx-1-P1M4h	6,95 ± 0,41	93,05	23,26
STx-1-P2M1h	3,57 ± 0,40	96,43	26,64
STx-1-P2M2h	3,74 ± 0,17	96,26	26,47
STx-1-P2M3h	4,36 ± 0,29	95,64	25,85
STx-1-P2M4h	5,97 ± 0,30	94,03	24,24
STx-1-P4M1h	4,14 ± 0,10	95,86	26,07
STx-1-P4M2h	4,52 ± 0,30	95,48	25,69
STx-1-P4M3h	6,02 ± 0,35	93,98	24,19
STx-1-P4M4h	8,77 ± 0,18	91,23	21,44
STx1	29,08 ± 0,30	70,92	1,13
Branco*	30,21 ± 0,36	69,79	-

* Branco corresponde à conversão térmica (ausência de catalisador). ¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCS Ca-5a-40.

A diminuição da atividade catalítica devido a maiores tempos de ativação se deve possivelmente a uma maior lixiviação de espécies de alumínio e magnésio e consequente formação de sílica, como observado pelas técnicas de

XRD e FTIR (**Figuras 17 e 18**). O comportamento observado na **Tabela 4** também pode ter influência da diminuição da densidade de sítios ácidos, como mostrado na **Figura 22**.

Dentre as amostras avaliadas na **Tabela 4** o sólido STx1-P0,5M2h apresentou a maior conversão do ácido láurico a laurato de metila. Devido ao baixo tempo de ativação e pequenas diferenças na atividade catalítica, a amostra STx1-P0,5M2h foi escolhida como catalisador para a esterificação dos ácidos láurico, esteárico, oleico e dos ácidos que compõe o Tall Oil.

4.2. ATIVAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO CLORÍDRICO, NÍTRICO E SULFÚRICO

Para verificar a importância relativa do ácido empregado no processo de ativação e do efeito da presença do ânion fosfato na atividade catalítica da amostra STx1-P0,5M2h, o argilomineral STx1 foi submetido à ativação com outros três ácidos minerais: clorídrico, nítrico e sulfúrico. A temperatura e o tempo empregado para estas sínteses foram os mesmos para a obtenção da amostra STx1-P0,5M2h, porém a razão entre a quantidade de montmorilonita e o volume de solução de ácido foram ajustados com o objetivo de se obter o mesmo pH empregado no preparo do catalisador com ácido fosfórico (ácido clorídrico 0,14 mol.L⁻¹ com razão 1:10,57; ácido nítrico 0,14 mol.L⁻¹ e razão de 1:10,15 e ácido sulfúrico 0,06 mol.L⁻¹ com razão de 1:10, amostras nomeadas como STx1-Cl0,14M2h, STx1-N0,14M2h e STx1-S0,06M2h, respectivamente).

Os difratogramas de raios X e espectros de FTIR das amostras de STx1 ativadas com diferentes ácidos são mostrados nas **Figuras 25 e 26**, respectivamente.

Verifica-se que os difratogramas das amostras de STx1 ativadas com os diferentes ácidos (**Figura 25**) apresentam perfis semelhantes, indicando semelhanças estruturais, com exceção da amostra ativada com ácido sulfúrico (STx1-S0,06M2h, **Figura 25e**), a qual apresenta o pico basal bem definido, o que indica a manutenção do empilhamento das lamelas da montmorilonita ao longo do eixo basal.

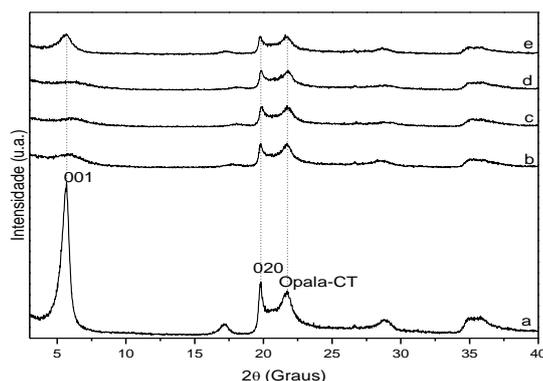


FIGURA 25. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X MONTMORILONITA STx1 (a), AMOSTRAS ATIVADAS COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO STx1-P0,5M2h (b), CLORÍDRICO STx1-Cl0,14M2h (c), NÍTRICO STx1-N0,14M2h (d), E SULFÚRICO STx1-S0,06M2h (e). MATERIAIS OBTIDOS SOB AS MESMAS CONDIÇÕES DE pH, TEMPO E TEMPERATURA DA AMOSTRA STx1-P0,5M2h.

De maneira geral os diferentes materiais obtidos pelo processo de ativação ácida apresentam espectros de FTIR (**Figura 26b-e**) com perfis muito semelhantes. As bandas em 915; 840; 626 e 524 cm^{-1} , as quais se devem a vibrações dos cátions octaédricos (Al^{3+} e Mg^{2+}) e proporcionam monitoramento da extensão da lixiviação destas espécies nos materiais, apresentam intensidades relativamente semelhantes indica o efeito do pH. A amostra ativada com ácido clorídrico apresentou menor intensidade para as bandas anteriormente descritas, isso se deve possivelmente às características do ácido que é o mais forte entre os outros empregados neste estudo, acarretando em uma maior lixiviação das espécies octaédricas da estrutura da montmorilonita.

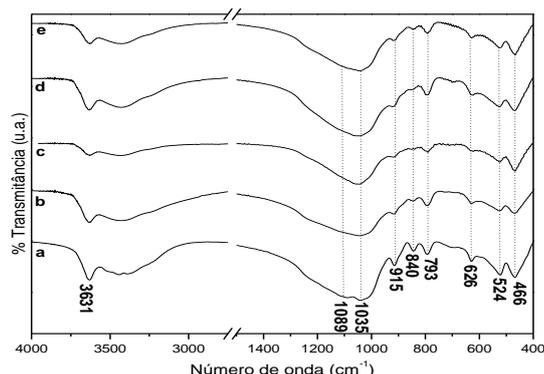


FIGURA 26. ESPECTROS DE FTIR PARA A MONTMORILONITA STx1 (a), AMOSTRAS ATIVADAS COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO STx1-P0,5M2h (b), CLORÍDRICO STx1-Cl0,14M2h (c), NÍTRICO STx1-N0,14M2h (d), E SULFÚRICO STx1-S0,06M2h (e). MATERIAIS OBTIDOS SOB AS MESMAS CONDIÇÕES DE pH, TEMPO E TEMPERATURA DA AMOSTRA STx1-P0,5M2h.

A **Tabela 5** mostra as propriedades texturais e ácidas dos materiais obtidos pela ativação da STx1 com os diferentes ácidos.

TABELA 5. PROPRIEDADES TEXTURAIS E ÁCIDAS DAS AMOSTRAS DE MONTMORILONITA STx1 ATIVADAS COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO, CLORÍDRICO, NÍTRICO E SULFÚRICO, SOB MESMAS CONDIÇÕES DE pH.

Amostra	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Raio médio de poro (Å)	Acidez ^a (µeq.g ⁻¹)	Força ácida ^a (mV)
STx1	50,03	0,117	50,28	231	52
STx1-P0,5M2h	84,31	0,151	17,30	392	359
STx1-Cl0,14M2h	79,48	0,166	22,29	271	329
STx1-N0,14M2h	85,16	0,127	17,28	315	443
STx1-S0,06M2h	83,38	0,128	17,51	483	435

^a propriedade determinada por titulação potenciométrica da n-butilamina

As amostras ativadas com os diferentes ácidos apresentam áreas superficiais relativamente próximas entre si, porém maiores do que do precursor STx1. Isso se deve a uma maior desordem estrutural e lixiviação de espécies octaédricas da estrutura da STx1, como verificado pelas técnicas de XRD e FTIR (**Figuras 25 e 26**, respectivamente). Este resultado indica que a propriedade de área superficial possivelmente é dependente do pH empregado na ativação da montmorilonita, pois para os resultados do estudo da ativação da STx1 apenas com ácido fosfórico (**Figura 20 e Tabela 3**) onde o pH variou, foram observados diferentes valores de área superficial, quando comparadas com as amostras ativadas com o mesmo tempo.

Em relação à propriedade de volume de poro, a amostra STx1-Cl0,14M2h apresenta um valor mais elevado, isso se deve possivelmente ao fato de que este material exibiu maior lixiviação de espécies octaédricas, como verificado pela técnica de FTIR (**Figura 26**, espectro **c**), consequentemente foram criados poros de maior volume em comparação aos outros materiais descritos na **Tabela 5**.

A diferença mais significativa entre as propriedades texturais avaliadas dos diferentes materiais se encontra para o raio médio de poro, onde o material ativado com ácido clorídrico (STx1-Cl0,14M2h) apresenta maior valor (22,29 Å), sendo que para as outras amostras os valores desta propriedade estão próximos. O valor do raio médio de poro das amostras ativadas é menor que do precursor, devido possivelmente ao fato que este apresenta maior ordem estrutural e de empilhamento das lamelas gerando poros com maior raio além de colapsos nas estruturas dos poros causados pela ativação ácida.

Para a propriedade de densidade de acidez determinada pela técnica de titulação potenciométrica com n-butilamina a ordem crescente desta propriedade nos materiais foi: STx1-S0,06M2h > STx1-P0,5M2h > STx1-N0,14M2h > STx1-Cl0,14M2h. A acidez de Lewis em argilominerais é associada à exposição dos

cátions octaédricos (Fe^{3+} , Al^{3+} e Mg^{2+}) nas bordas dos cristais do argilomineral [67, 82], portanto se a tendência citada anteriormente possuir contribuição significativa da acidez de Lewis, o comportamento observado possivelmente se deve à capacidade de cada ácido em colapsar com maior ou menor intensidade as bordas dos cristais da montmorilonita, expondo estes sítios ácidos.

Quanto à propriedade de força dos sítios ácidos foi observada a seguinte tendência: $\text{STx1-N0,14M2h} \approx \text{STx1-S0,06M2h} > \text{STx1-P0,5M2h} > \text{STx1-Cl0,14M2h}$. Baseado no fato que parte da acidez na montmorilonita se deva a cátions Al^{3+} e Mg^{2+} circundados com menor coordenação que são capazes de suportar, assim formando centros ácidos nas bordas cristalinas [82], acredita-se que exista uma relação direta entre a força dos oxiácidos empregados na ativação com a intensidade de quebra de ligações e/ou exposição dos cátions Al^{3+} e Mg^{2+} da montmorilonita presentes nas bordas dos cristais. Para o comportamento obtido experimentalmente acredita-se hipoteticamente que conforme é aumentada a força do oxiácido aumenta-se a suscetibilidade dos componentes ativos das bordas se tornarem centros com maior força ácida. Esta tendência não se aplica ao hidrácido HCl, evidenciando um efeito sinérgico entre o elemento central do ânion do ácido com os átomos de oxigênio circundantes.

Outra hipótese a ser considerada é o fato de que os ânions provenientes dos ácidos podem estar coordenados a sítios metálicos na matriz montmorilonita, e quanto maior a eletronegatividade do átomo central do ânion, maior é o deslocamento dos elétrons de valência dos cátions, conseqüentemente os sítios de Lewis tornam-se mais ácidos por efeito indutivo. Considerando que a ordem crescente de eletronegatividade de Linus Pauling dos átomos ($\text{N} - 3,04 > \text{S} - 2,58 > \text{P} - 2,19$), as amostras ativadas com estes ácidos apresentaram a mesma ordem em relação à força dos sítios ácidos, porém esta regra não se aplica ao hidrácido HCl [134], novamente evidenciando um efeito sinérgico como o descrito para a primeira consideração feita a respeito da força ácida nos materiais.

A respeito das considerações descritas anteriormente ficam evidentes as contribuições do ácido utilizado na ativação dos materiais baseados na ativação da montmorilonita no que diz respeito a propriedades estruturais, texturais e ácidas.

A **Figura 27** mostra micrografias eletrônicas da montmorilonita antes e após as ativações discutidas anteriormente.

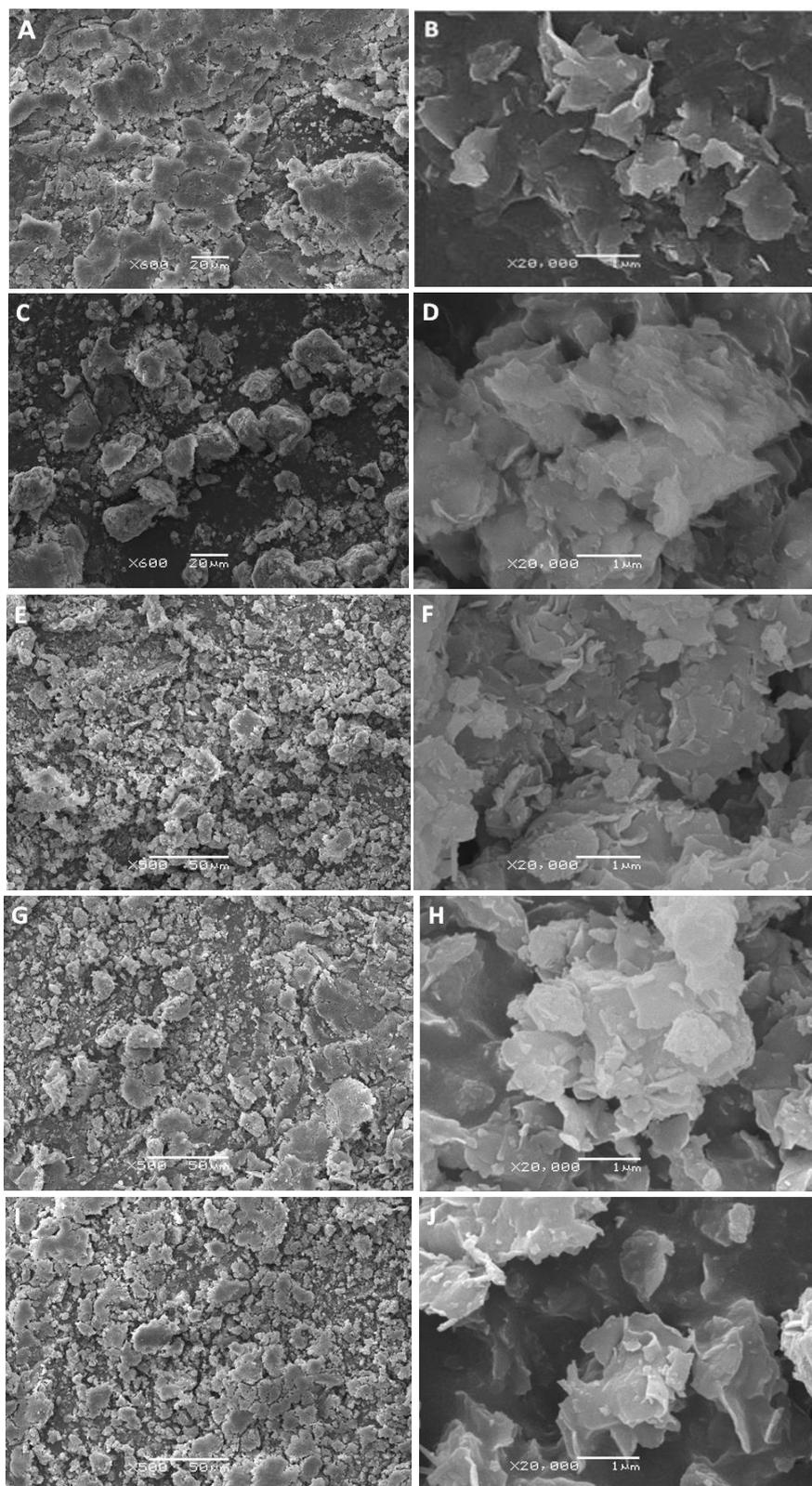


FIGURA 27. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B), STx1-P0,5M2h (C,D), STx1-ClO,14M2h (E,F), STx1-N0,14M2h (G,H) e STx1-S0,06M2h (I,J).

De maneira geral em todas micrografias das amostras ativadas com os diferentes ácidos (**Figura 27C-J**) é observado maior desagregação e redução do tamanho das partículas em comparação ao precursor STx1 (**Figura 27A e B**), o

que possivelmente contribuiu para uma maior área superficial nas amostras ativadas, refletindo nas medidas de área superficial observadas na **Tabela 5**.

Foram realizados mapeamentos dos elementos constituintes dos ânions dos diferentes ácidos empregados na ativação da montmorilonita pela técnica de EDS. A **Figura 28** mostra a análise qualitativa do elemento fósforo, cloro, nitrogênio e enxofre das amostras STx1-P0,5M2h, STx1-Cl0,14M2h, STx1-N0,14M2h e STx1-S0,06M2h, respectivamente. A quantificação dos elementos nas amostras supracitados e suas composições em função da porcentagem de átomos são mostradas na **Tabela 6**.

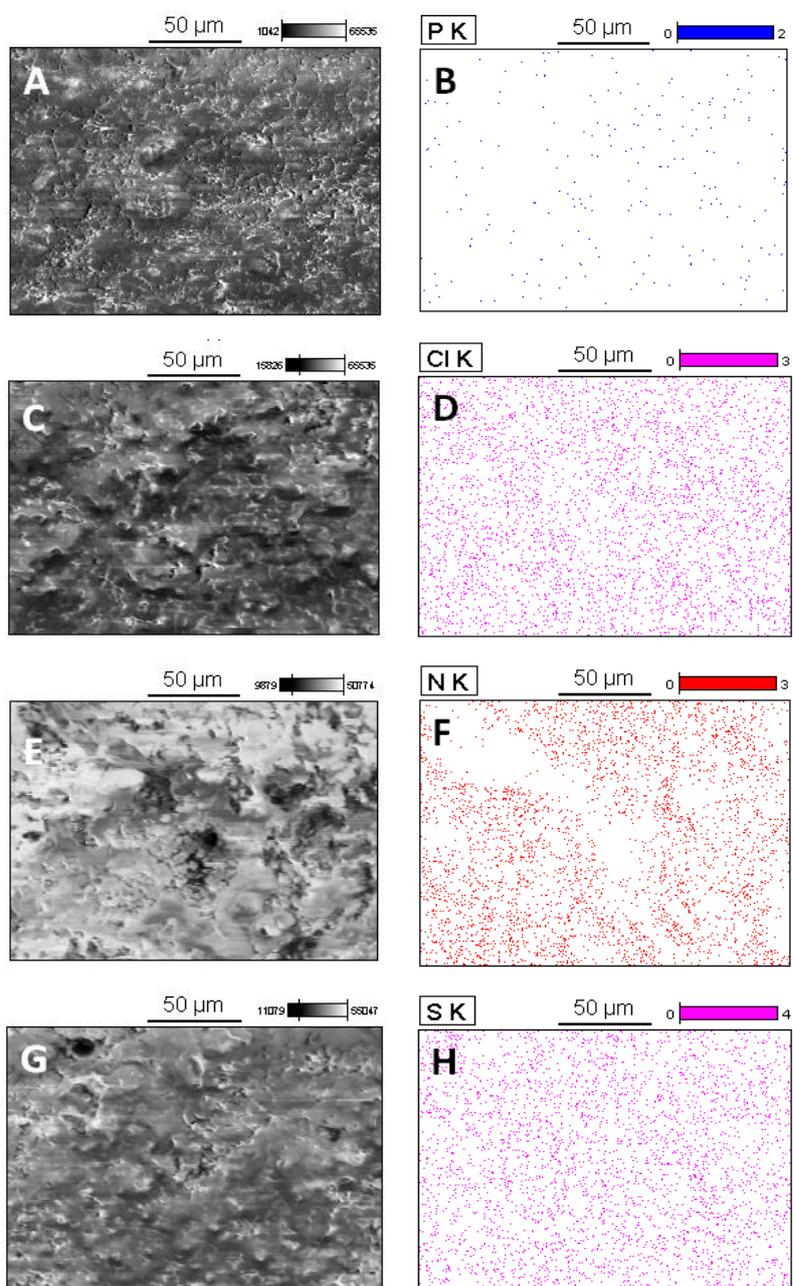


FIGURA 28. MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS FÓSFORO, CLORO, NITROGÊNIO E ENXOFRE PELA TÉCNICA DE EDS DAS AMOSTRAS STx1-P0,5M2h (A-B), STx1-Cl0,14M2h (C-D), STx1-N0,14M2h (E-F) e STx1-S0,06M2h (G-H).

TABELA 6. COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS BASEADAS NA ATIVAÇÃO ÁCIDA DA MONTMORILONITA COM DIFERENTES ÁCIDOS (% ÁTOMO).

Amostra	Mg/Si	Al/Si	P/Si	Cl/Si	N/Si	S/Si
STx1-P0,5M2h	0,04	0,20	$4,96 \times 10^{-3}$	-	-	-
STx1-Cl0,14M2h	0,03	0,17	-	$3,56 \times 10^{-3}$	-	-
STx1-N0,14M2h	0,02	0,18	-	-	0,24	-
STx1-S0,06M2h	0,02	0,17	-	-	-	0,01

Em todas as amostras foi verificada a presença do elemento que compõe o ânion do ácido utilizado na ativação ácida da montmorilonita, tanto pelo mapeamento qualitativo quanto pela quantificação dos elementos. Pela primeira caracterização (**Figura 28**) verifica-se em todos os casos que os elementos se apresentam bem dispersos por todas as áreas analisadas nos diferentes sólidos.

Os materiais foram testados como catalisadores na esterificação metílica do ácido láurico sob temperatura de 160 °C, usando razão molar de 12:1, 12% de catalisador e tempo de 2 h. Sob estas condições, conversões de $93,38 \pm 0,36$; $95,12 \pm 0,67$ e $94,85 \pm 0,31$ % do ácido láurico à laurato de metila foram obtidas com os materiais preparados com os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico, respectivamente. As conversões obtidas são próximas entre si, porém levemente inferiores à obtida com o catalisador STx1-P0,5M2h sob as mesmas condições experimentais (96,58%), indicando que a atividade catalítica desta classe de materiais possivelmente depende do tipo de ácido empregado na ativação.

A explicação para a ordem de conversão anteriormente descrita pode ser apoiada nas relações dos teores de Al/Si e Mg/Si, como determinado pela técnica de EDS (**Tabela 6**).

O material STx1-P0,5M2h apresentou as maiores razões Al/Si e Mg/Si indicando que a ativação com o ácido fosfórico proporcionou menor lixiviação dos cátions octaédricos da estrutura da montmorilonita, este comportamento possivelmente contribuiu para a maior conversão a laurato de metila quando do emprego deste material em comparação às conversões obtidos com os outros catalisadores, considerando que o alumínio e o magnésio sejam sítios cataliticamente ativos.

Pelas análises de composição em termos de porcentagem de átomos presentes em cada amostra (**Tabela 6**), verificam-se teores dos átomos componentes dos ânions dos diferentes ácidos utilizados nas ativações da montmorilonita. A presença das diferentes espécies sustenta as considerações feitas a respeito da força dos sítios ácidos anteriormente descritas.

O ácido fosfórico, sendo um ácido fraco possui um menor efeito na ativação da montmorilonita enquanto que o ácido sulfúrico ou clorídrico, sendo fortes, proporcionam uma maior remoção de silício e alumínio da estrutura do argilomineral [118].

Com os resultados obtidos neste estudo verifica-se que a atividade catalítica da montmorilonita ativada com diferentes ácidos minerais nas reações de esterificação investigadas depende do tipo de ácido utilizado na ativação, teor de alumínio na composição, e curiosamente da menor força dos sítios ácidos, pois o material STx1-P0,5M2h apresentou a menor força dos sítios ácidos (em comparação aos materiais baseados na ativação com oxiácidos).

Para os diferentes materiais avaliados nesta etapa do trabalho a área superficial não deve ser levada em consideração, pois os valores obtidos para os diferentes materiais se encontram próximos.

Foram realizados estudos para a ativação da montmorilonita STx1 com os ácidos citados anteriormente (exceto HCl) em condições mais agressivas (concentração de 4 mol.L⁻¹), mantendo a proporção 1:4 (massa de argilomineral : volume de solução), não houve controle do pH das misturas. Os difratogramas de raios X e espectros de FTIR são mostrados nas **Figuras 29** e **30** respectivamente. A atribuição dos espectros é descrita na **Tabela 2**.

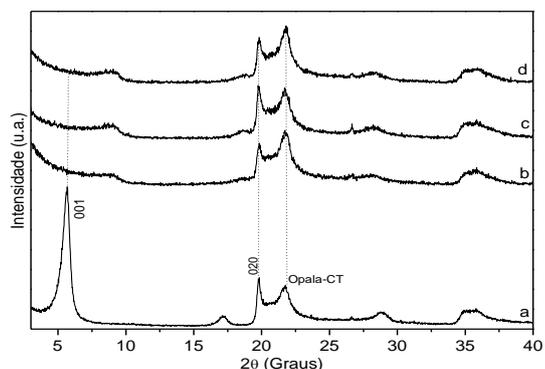


FIGURA 29. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X MONTMORILONITA STx1 (a), AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO STx1-P4M2h (b), NÍTRICO STx1-N4M2h (c), E SULFÚRICO STx1-S4M2h (d).

Para as amostras ativadas nas condições anteriormente descritas foram obtidos difratogramas de raios X similares entre si (**Figura 29**), onde a ativação nas condições empregadas conduziu a materiais praticamente amorfos, mantendo uma pequena fração da cristalinidade original da montmorilonita STx1.

As diferenças mais significativas nos espectros de FTIR (**Figura 30**) das amostras ativadas com os diferentes ácidos em relação ao precursor foram o

desaparecimento quase que completo da deformação Al-Mg-OH em 840 cm^{-1} e a diminuição significativa da intensidade de vibrações Al-O em 626 e 524 cm^{-1} [130]. Os resultados estão de acordo com a lixiviação de ambas as espécies (Al e Mg) da estrutura original do argilomineral, como demonstrado na **Tabela 7**, a qual apresenta a composição química de cada amostra determinada pela técnica de EDS, assim como a razão Al/Si. Dados a respeito da razão Mg/Si não são mostrados devido ao fato de que em todas as amostras não foram detectados teores do elemento magnésio nas condições de análise empregadas.

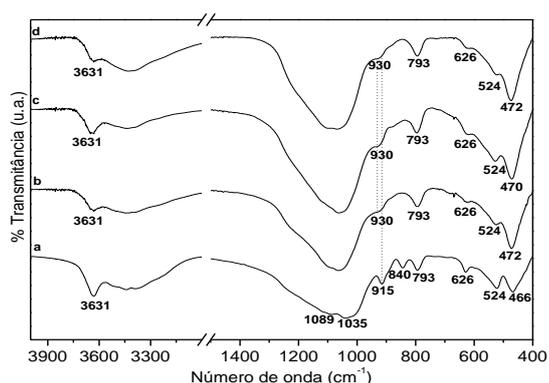


FIGURA 30. ESPECTROS DE FTIR PARA A MONTMORILONITA STx1 (a), AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO STx1-P4M2h (b), NÍTRICO STx1-N4M2h (c), E SULFÚRICO STx1-S4M2h (d).

TABELA 7. COMPOSIÇÃO (% ÁTOMO) DAS AMOSTRAS BASEADAS NA ATIVAÇÃO ÁCIDA DA MONTMORILONITA COM DIFERENTES ÁCIDOS NA CONCENTRAÇÃO DE 4 mol.L^{-1} .

Amostra	Al/Si	P/Si	N/Si	S/Si*
STx1-P4M2h	0,027	$1,65 \times 10^{-3}$	-	-
STx1-N0,4M2h	0,111	-	0,14	-
STx1-S4M2h	0,070	-	-	-

*O elemento enxofre não foi detectado nas condições de análise empregadas.

Outra diferença nos espectros de FTIR é o alargamento e intensificação das bandas em $1330\text{-}950$ e 466 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao aumento na quantidade relativa de sílica formada pela lixiviação dos metais da estrutura do argilomineral. Adicionalmente, a banda em 930 cm^{-1} suporta a evidência da existência de sítios ácidos de Brönsted na estrutura dos materiais ativados. Vale destacar que esta banda não foi verificada nos espectros das amostras ativadas com o ácido fosfórico em diferentes condições de concentração (exceto a presença de pequenos ombros de vibrações nas amostras ativadas com concentração de 4 mol.L^{-1} – **Figura 18**) e nem para as amostras ativadas com os diferentes ácidos sob mesmo pH (**Figura 26**).

Os elementos fósforo e nitrogênio foram detectados pela técnica de EDS na composição química dos materiais STx1-P4M2h e STx1-N4M2h,

respectivamente, onde assim como as amostras ativadas sob o mesmo pH com os diferentes ácidos, possivelmente houve a incorporação de fosfato e nitrato na estrutura dos materiais, como resultado da ativação, conduzindo à formação de sítios de Brønsted alocados em poros formados pela lixiviação ácida do precursor STx1 e na superfície dos cristais lamelares.

A **Figura 31** mostra espectros de FTIR após adsorção de piridina gasosa das amostras anteriormente discutidas. As atribuições das bandas são mostradas na **Tabela 8**.

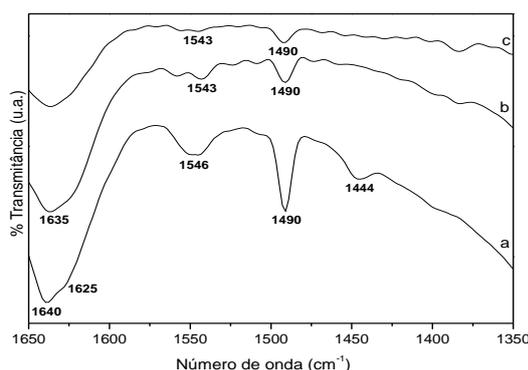


FIGURA 31. ESPECTROS DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO STx1-P4M2h (a), NÍTRICO STx1-N4M2h (b), E SULFÚRICO STx1-S4M2h (c).

TABELA 8. ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE FTIR DA PIRIDINA SORVIDA [42].

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
~1577 e 1440	Piridina fisissorvida
~1440 e 1590	Piridina ligada por hidrogênio
~1450, 1490, 1590 e 1620	Piridina ligada a sítios ácidos de Lewis
~1607	Piridina coordenada pelos elétrons π-aromáticos
~1540 e 1640	Cátion piridínio ligado a sítios ácidos de Brønsted

Em todos os espectros mostrados na **Figura 31** são verificadas bandas largas e de baixa intensidade na região de 1635 cm⁻¹ atribuídas a vibrações O-H de flexão de moléculas de água fisissorvidas [130]. Os picos em 1490 e 1625 cm⁻¹ são atribuídos a piridina ligada a sítios ácidos de Lewis, enquanto que o pico em 1540 cm⁻¹ se deve ao cátion piridínio ligado a sítios ácidos de Brønsted. O espectro da amostra STx1-P4M2h (**Figura 31a**) é melhor resolvido em comparação as outras duas amostras, onde os picos para sítios de Lewis apresentam maior intensidade, implicando em uma maior concentração destes sítios na estrutura do material.

A **Figura 32** mostra micrografias eletrônicas da montmorilonita antes e após ativações com os diferentes ácidos.

Em geral, a ativação ácida reduziu o tamanho médio de partícula em

relação ao precursor STx1, tal observação é particularmente evidente para as amostras STx1-P4M2h e STx1-S4M2h (**Figuras 32 C,D e G,H**), porém em todas as condições de ativação estudadas, a morfologia básica do precursor foi mantida.

A **Tabela 9** mostra as propriedades texturais dos materiais descritos anteriormente. Em relação a estas propriedades, verifica-se aumento da área superficial específica da montmorilonita devido a ativação ácida, este fato se deve parcialmente à perda da estrutura cristalina, como mostrado pela técnicas de XRD (**Figura 29**) e SEM (**Figura 32**), onde se observa claramente uma redução no tamanho de partícula em todos os casos.

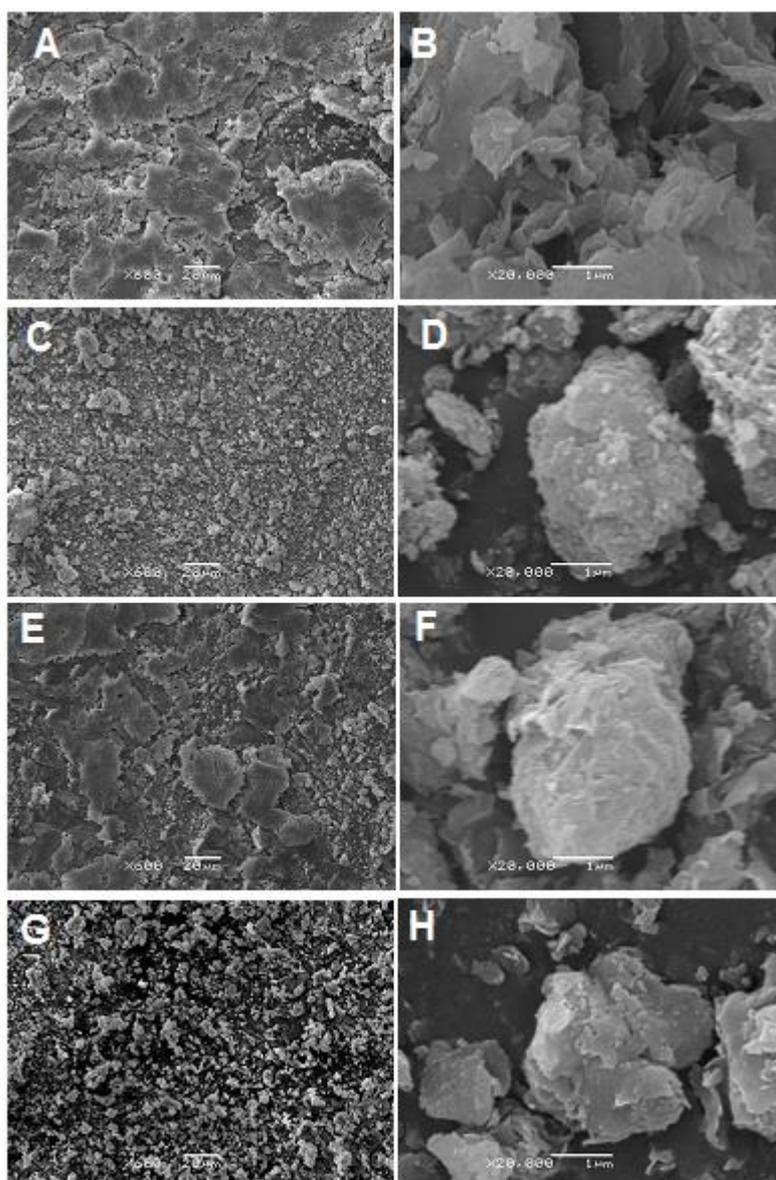


FIGURA 32. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B), STx1-P4M2h (C,D), STx1-N4M2h (E,F) E STx1-S4M2h (G,H).

TABELA 9. PROPRIEDADES TEXTURAIS E ÁCIDAS DAS AMOSTRAS DE MONTMORILONITA STx1 ATIVADAS COM OS ÁCIDOS FOSFÓRICO, CLORÍDRICO, NÍTRICO E SULFÚRICO COM CONCENTRAÇÃO DE 4 mol.L⁻¹.

Amostra	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Raio médio de poro (Å)	Acidez (μmol.g ⁻¹) ^a
STx-1	50,03	0,117	50,28	253
STx1-P4M2h	174,20	0,186	28,16	371
Stx1-N4M2h	87,24	0,148	39,93	602
STx1-S4M2h	97,34	0,201	41,30	122

^a acidez determinada pela sorção de piridina

A maior área superficial da montmorilonita STx1 foi obtida pela ativação com o ácido fosfórico, a qual correspondeu a 174,20 m².g⁻¹ para o sólido STx1-P4M2h. Contrastando com este resultado, os materiais STx1-N4M2h e STx1-S4M2h apresentaram áreas superficiais de 87,24 e 97,34 m².g⁻¹, respectivamente. Estes resultados mostram claramente o efeito da força e da concentração dos ácidos nas propriedades texturais, pois quando a ativação se dá no mesmo pH, os valores das propriedades texturais se encontram muito próximas (**Tabela 5**).

Baseado em análises de TGA das amostras de montmorilonita ativadas com ácidos submetidas a sorção de piridina (**Tabela 9**), o material STx1-N4M2h apresentou maior teor de sítios ácidos (602 μmol.g⁻¹) comparada às amostras STx1-P4M2h (371 μmol.g⁻¹) e STx1-S4M2h (122 μmol.g⁻¹).

A **Figura 33** mostra um possível mecanismo para a formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis nos materiais. As considerações realizadas neste mecanismo são aplicadas à todas as amostras ativadas com os ácidos sob as diferentes condições experimentais avaliadas neste trabalho.

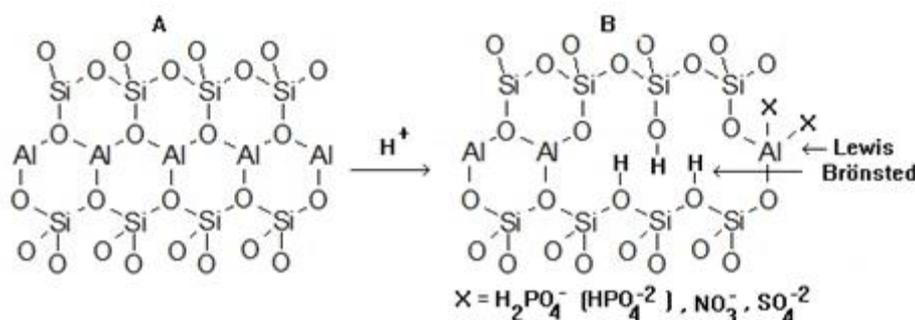


FIGURA 33. FORMAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE BRÖNSTED E LEWIS, APÓS O TRATAMENTO ÁCIDO DA MONTMORILONITA (ADAPTADO DA REFERÊNCIA [135]). A=MONTMORILONITA IN-NATURA; B=MONTMORILONITA ATIVADA COM ÁCIDO.

Os materiais ativados com os diferentes ácidos sob diferentes condições de pH (concentrações de 4 mol.L⁻¹) foram testados como catalisadores, e a **Tabela 10** mostra a conversão do ácido láurico a laurato de metila empregando

os materiais STx1-P4M2h, STx1-N4M2h e STx1-S4M2h no meio reacional.

Todos os sólidos apresentaram ser cataliticamente ativos nas condições experimentais estudadas, pois as conversões quando do emprego dos materiais no meio reacional foram superiores às obtidas quando da reação sem a presença destes (branco de reação), nos experimentos conduzidos sob as mesmas condições experimentais. A única exceção ao comportamento observado se deve a Reação 10 (**Tabela 10**), onde o branco de reação correspondente (Branco 1) conduziu a uma conversão levemente superior à obtida quando o sólido STx1-N4M2h foi adicionado a mistura da reação.

TABELA 10. RESULTADOS PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES BASEADOS NA ATIVAÇÃO DA MONTMORILONITA (STx-1) COM ÁCIDO FOSFÓRICO (STx1-P4M2H), NÍTRICO (STx1-N4M2H) E SULFÚRICO (STx1-S4M2H). CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RAZÃO MOLAR 12:1 (METANOL: ÁCIDO LÁURICO), 12% DE CATALISADOR, TEMPERATURA DE 160 °C E TEMPO DE 2 h.

Ensaio	Condições experimentais			Resultados (titulação)		Ganho de conversão (p.p.)
	Catalisador	RM	CAT	% Acidez ¹	% Conversão	
Branco 1	*	6:1	0	20,77 ± 1,00	79,23	-
Branco 2	*	12:1	0	30,21 ± 0,36	69,79	-
Branco 3	*	60:1	0	67,36 ± 0,24	32,64	-
Branco 4	STx1	6:1	12	15,69 ± 0,54	82,30	3,07
Branco 5	STx1	12:1	12	29,08 ± 0,30	70,92	1,13
Reação 1	STx1-P4M2H	6:1	8	11,10 ± 0,86	88,90	9,67
Reação 2	STx1-P4M2H	12:1	8	9,54 ± 0,29	90,46	20,67
Reação 3	STx1-P4M2H	60:1	8	20,87 ± 0,38	79,53	12,17
Reação 4	STx1-P4M2H	6:1	12	11,45 ± 1,72	88,55	9,32
Reação 5	STx1-P4M2H	12:1	12	8,77 ± 0,18	91,23	21,44
Reação 6	STx1-P4M2H	60:1	12	14,85 ± 0,21	85,15	46,89
Reação 7	STx1-N4M2H	6:1	8	12,30 ± 0,95	87,70	8,47
Reação 8	STx1-N4M2H	12:1	8	6,92 ± 0,79	93,08	23,29
Reação 9	STx1-N4M2H	60:1	8	12,20 ± 1,38	87,80	55,23
Reação 10	STx1-N4M2H	6:1	12	23,96 ± 0,82	76,04	-3,19
Reação 11	STx1-N4M2H	12:1	12	10,27 ± 0,30	89,73	19,94
Reação 12	STx1-N4M2H	60:1	12	17,49 ± 1,28	82,51	49,87
Reação 13	STx1-S4M2H	6:1	8	10,30 ± 1,31	88,70	9,47
Reação 14	STx1-S4M2H	12:1	8	8,36 ± 0,60	91,64	21,85
Reação 15	STx1-S4M2H	60:1	8	16,90 ± 0,45	83,10	50,46
Reação 16	STx1-S4M2H	6:1	12	10,90 ± 0,91	89,10	9,87
Reação 17	STx1-S4M2H	12:1	12	10,30 ± 0,91	89,70	19,91
Reação 18	STx1-S4M2H	60:1	12	12,35 ± 0,54	87,65	54,92
Reação 2 ^a	STx1-P4M2H	12:1	12	11,05 ± 0,80	88,95	19,61
Reação 2 ^b	STx1-P4M2H	12:1	12	9,50 ± 0,64	90,50	20,71
Reação 8 ^a	STx1-N4M2H	12:1	8	11,68 ± 0,28	88,32	18,53
Reação 8 ^b	STx1-N4M2H	12:1	8	9,18 ± 0,34	90,82	21,03
Reação 14 ^a	STx1-S4M2H	12:1	8	9,37 ± 0,29	90,63	20,84
Reação 14 ^b	STx1-S4M2H	12:1	8	11,22 ± 0,70	88,78	18,99

T = temperatura em °C; *RM* = razão molar álcool:ácido láurico; *CAT* = teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; * = ausência de catalisador. ¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCS Ca-5a-40. ^a e ^b segundo e terceiro ciclos de uso do catalisador.

A atividade catalítica da STx1 in-natura é desprezível nas condições

experimentais analisadas (Branco 4 e 5), quando as conversões são comparadas aos Branco 1 e 2, o ganho de conversão não é significativo. Isto indica que o precursor dos diferentes catalisadores não apresenta atividade catalítica na esterificação de ácidos graxos com metanol, nas condições aplicadas neste trabalho.

Em geral, o teor de catalisador não apresenta efeito positivo na conversão do ácido láurico a laurato de metila, isso se deve possivelmente a saturação dos sítios ativos e a dificuldade em que os cristais finos do argilomineral são dispersos no meio reacional. Para o material ativado com ácido nítrico, maiores teores de catalisador conduziram a menores conversões, particularmente em baixas razões molares. Por outro lado, o uso de razão molar 60:1 proporcionou aumento da conversão em relação aos experimentos conduzidos sob razões molares de 6:1 e 12:1. Este efeito é mais pronunciado na ausência de catalisador, e se deve possivelmente ao efeito de diluição do ácido láurico no álcool. Como apenas três condições de razão molar foram avaliadas neste estudo, a razão molar de 12:1 pode não ser a condição ideal. Contudo, sob as condições descritas neste estudo, maiores conversões são obtidas sob esta razão molar com todos os catalisadores avaliados.

O uso do catalisador STx1-N4M2h na Reação 8 (razão molar 12:1 e 8% de catalisador) conduziu a maior conversão, como reportado na **Tabela 10**, com 93,08% do ácido láurico sendo convertido a laurato de metila. Apesar de sua baixa área superficial, esta amostra apresentou maior acidez (**Tabela 9**) e maior teor de alumínio em comparação às outras amostras (**Tabela 7**), estas considerações possivelmente justificam o melhor desempenho catalítico em relação às outras amostras.

Com os catalisadores STx1-P4M2h e STx1-S4M2h foram obtidas conversões a laurato de metila de 91,23 (Reação 5) e 91,64 (Reação 14) pontos percentuais, respectivamente, indicando que ambos catalisadores possuem atividade catalítica praticamente equivalentes, dentro das condições experimentais empregadas.

O maior ganho de conversão foi de 55,16 p.p. o qual foi obtido quando do emprego do catalisador STx1-N4M2h na Reação 9. Neste caso, a razão molar foi de 60:1 (álcool:ácido graxo) e o teor de catalisador de 8% em relação a massa seca do ácido graxo. Com o resultado obtido, a diluição do ácido graxo

possivelmente foi superada pelo efeito catalítico observado.

Os materiais foram usados em três ciclos de usos consecutivos, os resultados são mostrados na **Figura 34**. Foi observada uma pequena redução da atividade catalítica devido aos processos de recuperação e reciclo dos catalisadores sólidos. Os experimentos foram conduzidos com os materiais STx1-P4M2h, STx1-N4M2h e STx1-S4M2h, sob as condições identificadas na **Tabela 10** como Reações 5, 8 e 14, respectivamente.

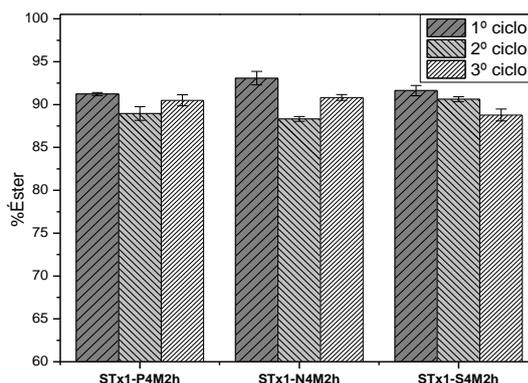


FIGURA 34. REUSO DOS CATALISADORES STx1-P4M2h, STx1-N4M2h E STx1-S4M2h EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL.

Em geral, maiores conversões foram obtidas no primeiro ciclo de uso, porém a perda da atividade nos ciclos subsequentes está próximo ao desvio das medidas (erro experimental) nos segundo e terceiros ciclos de uso. Em qualquer caso analisado as conversões obtidas até no terceiro ciclo de uso são significativamente superior a aqueles obtidos e avaliados nas reações controle (brancos de reação) descritos na **Tabela 10**, indicando que os materiais obtidos a partir da ativação ácida da montmorilonita nas condições estudadas são capazes de ser reutilizados independentemente do tipo de ácido empregado na ativação.

4.3. CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR STx1-P0,5M2H

Devido ao fato de que a amostra STx1-P0,5M2h apresentou o melhor desempenho catalítico em um estudo prévio em reações de esterificação metílica do ácido láurico, a seguir serão apresentadas caracterizações complementares às já discutidas para esta amostra.

A **Figura 35** mostra espectros de ^{29}Si e ^{27}Al -MASNMR do precursor STx1

e da amostra ativada com ácido fosfórico (STx1-P0,5M2h).

Para o espectro de ^{29}Si -MASNMR da montmorilonita STx-1 (**Figura 35a**), verificam-se sinais em $\delta = -92,6$ e $-109,1$ ppm, sendo que o primeiro pico, bem definido e fino indica sítios tetraédricos de silício bem organizados na folha tetraédrica e sem a presença de substituintes de alumínio, sítios Si(OAl). Para o segundo pico é atribuído à presença de impurezas de sílica [136-139], corroborando com o que foi observado pelas técnicas de XRD e FTIR desta amostra (**Figuras 17 e 18**).

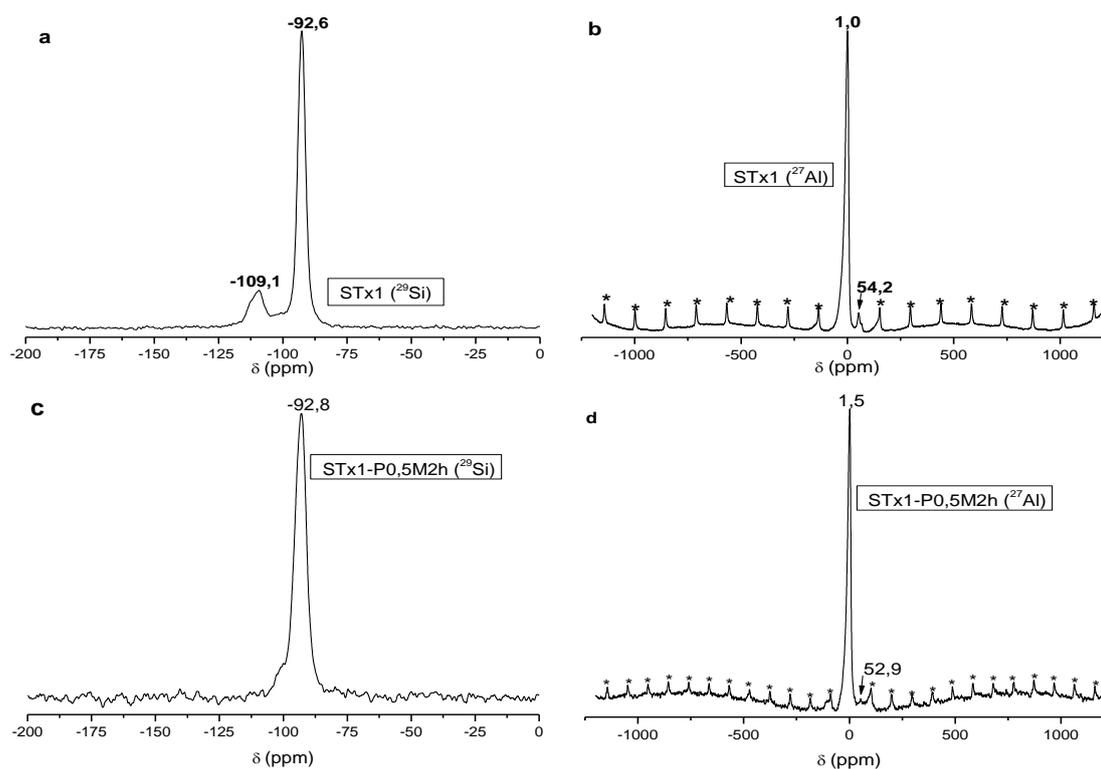


FIGURA 35. ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al -MASNMR DA MONTMORILONITA, STx1 (a E b) E PARA A AMOSTRA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO, STx1-P0,5M2h (c E d). *INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDE BANDS).

No espectro de ^{27}Al -MASNMR da montmorilonita (**Figura 35b**) são verificados dois sinais em 1,0 e 54,2 ppm, os quais possivelmente se referem a sítios octaédricos (Al^{VI}) e tetraédricos (Al^{IV}) de alumínio na estrutura da montmorilonita, respectivamente [139].

Para o espectro de ^{29}Si -MASNMR da amostra ativada com ácido fosfórico (STx1-P0,5M2h – **Figura 35c**) o pico em $-92,8$ ppm, característico do precursor STx1 para sítios de silício bem organizados na folha tetraédrica é mantido. É verificado um sinal largo entre $-10,6$ e -98 ppm, onde para melhor visualização desta região, o espectro foi ampliado e é mostrado na **Figura 36a**. Na região mostrada encontram-se sinais referentes a grupamento silanol, $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e

sítios Si(1Al), em -101,1 e -104,5 ppm, respectivamente [138-140].

A formação de grupamentos silanol (-101,1 ppm) devido à ativação ácida em aluminossilicatos e sua caracterização pela técnica de MASNMR é conhecida e relatada na literatura [141]. A presença deste sítio possivelmente contribuiu para uma maior acidez no material em comparação ao precursor STx1, como verificado pela técnica de titulação potenciométrica (**Figura 22**).

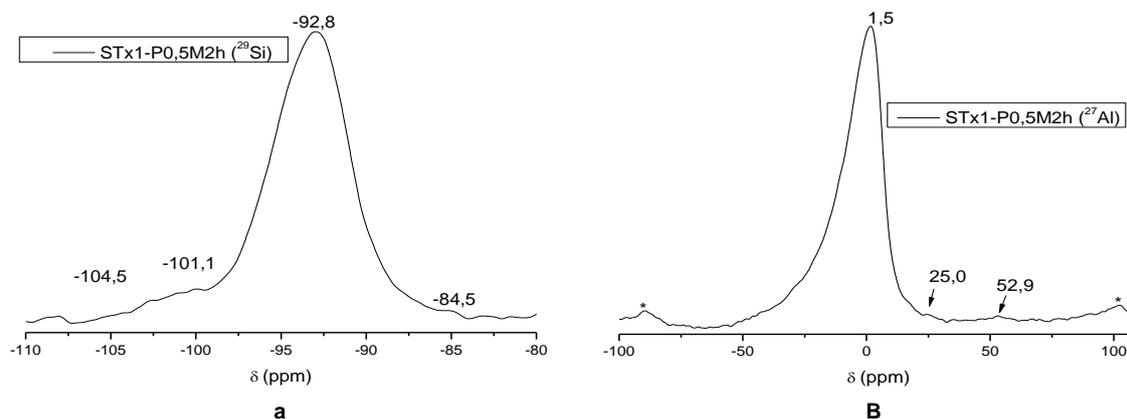


FIGURA 36. AMPLIAÇÕES DOS ESPECTROS DE ^{29}Si (a) E ^{27}Al -MASNMR (b) DA MONTMORILONITA STx1 ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO (STx1-P0,5M2h). *INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDE BANDS).

A presença de unidades Si(1Al), sinal em -104,5 ppm, no espectro de ^{29}Si -MASNMR (**Figura 35a**), se deve possivelmente à decomposição do argilomineral devido ao ataque ácido, onde os átomos de Al lixiviados da estrutura da montmorilonita são aprisionados na estrutura tridimensional da sílica construída pela reorganização das folhas tetraédricas nas bordas dos cristais, esta reorganização não é uniforme, e as estruturas formadas apresentam diferentes morfologias, o que faz com que os sinais no espectro de ^{29}Si -MASNMR da amostra ativada se apresentem largos. Vale destacar ainda que o sinal em -104,5 ppm não está presente no espectro do precursor STx1.

O espectro de ^{27}Al -MASNMR da amostra STx1-P0,5M2h (**Figura 35d**) apresenta um sinal intenso e bem definido em 1,5 ppm para sítios octaédricos de alumínio, este quando comparado com o sinal do precursor STx1 (1,0 ppm) se apresenta com perfil muito semelhante e levemente deslocado, onde se acredita que a estrutura do ambiente destes sítios sofreu pouca alteração devido ao tratamento ácido nas condições empregadas.

A **Figura 36b** mostra uma ampliação do espectro anteriormente discutido. É possível verificar um sinal de baixa intensidade e que não se deve a bandas laterais em 52,9 ppm, a este é atribuído possivelmente a presença de alumínio

tetraédrico (Al^{IV}) em uma rede tridimensional de sílica, este sítio também é verificado no precursor STx1 (**Figura 35b**), onde se apresenta mais intenso, levemente deslocado e melhor definido [138, 140, 142]. Na amostra ativada, a espécie Al^{IV} possivelmente está aprisionada na rede tridimensional de sílica, como verificado no espectro de ^{29}Si -MASNMR, sinal em -104,5 ppm. Ainda é verificado um sinal de baixa intensidade no espectro de ^{27}Al -MASNMR em 25,0 ppm ao qual é atribuído possivelmente a presença de alumínio penta coordenado (Al^{V}) [143].

Devido a possível formação de sítios de alumínio tetraédrico na amostra STx1-P0,5M2h como verificado pelos sinais em 52,9 e -104,5 ppm, nos espectros de ^{27}Al e ^{29}Si -MASNMR, respectivamente, acredita-se que esta espécie confira uma maior acidez ao sólido obtido pela ativação ácida em comparação ao precursor, pois em estudos semelhantes descritos na literatura, foi verificado que menores números de coordenação no alumínio favorecem uma maior acidez que a coordenação octaédrica [144].

A formação dos sítios Al^{IV} e Al^{V} é baseado no mecanismo reportado na literatura o qual descreve a ocorrência da remoção de um par de íons Al^{3+} octaédricos, resultando na perda de dois grupamentos hidroxila para a montmorilonita, a qual libera um íon Al^{3+} do par com coordenação tetraédrica [88, 140].

Pelos espectros de ^{27}Al e ^{29}Si -MASNMR das amostras anteriormente discutidas, verifica-se que a estrutura básica da montmorilonita é significativamente preservada, nas condições empregadas do procedimento de ativação ácida, entretanto as principais diferenças estão na possível formação de grupamentos silanol e sítios Si(1Al) na amostra ativada, estes que são sítios ácidos de Brönsted e Lewis, respectivamente, e que possivelmente contribuem para a atividade catalítica deste material frente à reações de esterificação, como verificado no teste da **Tabela 4**.

A **Figura 37** mostra o espectro de ^{31}P -MASNMR do material STx1-P0,5M2h.

Não foram verificados sinais ou ombros de ressonância referentes à presença de fosfato de alumínio ou fases silicoaluminofosfatos (SAPO) [139]. O sinal identificado no espectro, compreendendo a região entre -22 a 14 ppm se devem possivelmente a presença de sítios de pirofosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) e ortofosfato (PO_4^{3-}) [145]. Com este resultado verifica-se a hipótese de que o ânion proveniente

do ácido contribua para as propriedades ácidas, como discutidas anteriormente.

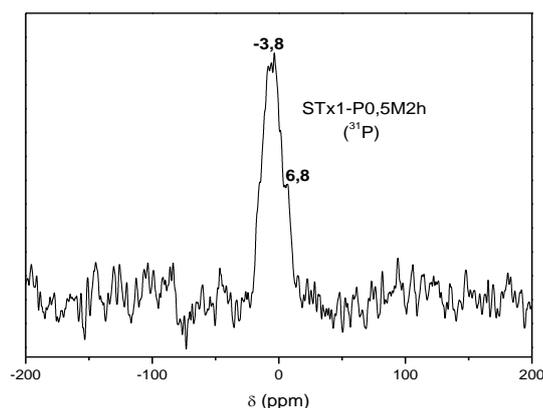


FIGURA 37. ESPECTRO DE ^{31}P -MASNMR DA AMOSTRA STx1-P0,5M2h.

Foram realizadas caracterizações no precursor STx1 e na amostra STx1-P0,5M2h quanto à presença de sítios ácidos de Lewis e Brönsted, pela técnica de FTIR utilizando como molécula sonda a piridina, os espectros são mostrados na **Figura 38**, a atribuição das vibrações são mostradas na **Tabela 8**.

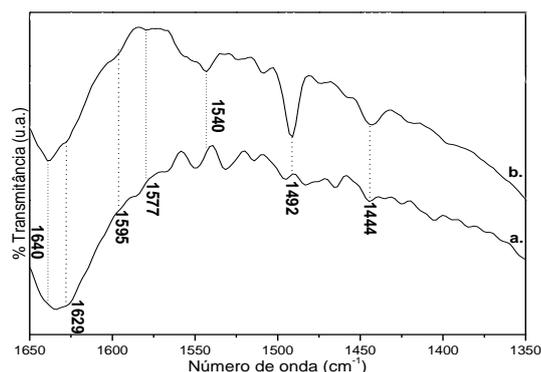


FIGURA 38. ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA MONTMORILONITA STx1 (a) E AMOSTRA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO STx1-P0,5M2h (b).

Pelo espectro da piridina adsorvida no argilomineral montmorilonita STx1 (**Figura 38a**) não são verificadas bandas pronunciadas referentes à sítios ácidos, é observado apenas a vibração em 1444 cm^{-1} referente a piridina fisissorvida no material, enquanto que para a amostra ativada com ácido (STx1-P0,5M2h) são verificadas vibrações da piridina relacionadas aos sítios ácidos de Lewis (L) e Brönsted (B) em 1490 (L) ; 1590 (L) ; 1629 (L) ; 1540 (B) e $1640\text{ cm}^{-1}\text{ (B)}$. A presença destes sítios corroboram com as observações realizadas para as técnicas de ^{27}Al e ^{29}Si -MASNMR. A acidez das amostras STx1 e STx1-P0,5M2h foram avaliadas quantitativamente e quanto a força dos sítios, os resultados obtidos são mostrados na **Tabela 11**.

TABELA 11. PROPRIEDADES ÁCIDAS DA MONTMORILONITA STx1 E AMOSTRA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO (STx1-P0,5M2H).

Amostra	Acidez (μmol piridina/g)	Acidez (μeq n-butilamina/g)	Força ácida (mV)
STx-1	253	231	52
STx1-P0,5M2h	392	345	359

Pelas técnicas utilizadas na quantificação dos sítios ácidos verifica-se que o processo de ativação com o ácido fosfórico conferiu acidez significativamente maior à montmorilonita, passando de 253 para 392 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (piridina/massa de amostra) pela técnica de sorção de piridina e de 231 para 345 $\mu\text{eq.g}^{-1}$ (n-butilamina/massa de amostra) pela técnica de titulação potenciométrica. O aumento significativo da acidez da montmorilonita corrobora com as observações qualitativas verificadas na identificação de sítios ácidos pelas técnicas de ^{27}Al e ^{29}Si -MASNMR (**Figura 36**) e de FTIR (**Figura 38**).

A maior acidez no material STx1-P0,5M2h em relação ao precursor STx1 se deve possivelmente aos sítios de alumínio tetra e pentacoordenados (sítios ácidos de Lewis) e grupamentos silanol (sítios ácidos de Brønsted), como verificados pelas técnicas de ^{29}Si e ^{27}Al -MASNMR (**Figura 36**). Na literatura é relatado, para zeólitas desaluminizadas, a existência de um efeito sinérgico entre sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, acarretando em uma alta acidez nos materiais resultantes de processos de lixiviação de alumínio ^[146], acredita-se que as mesmas considerações possam ser atribuídas para as propriedades ácidas do material STx1-P0,5M2h.

4.4. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO O CATALISADOR STX1-P0,5M2H

4.4.1. Esterificação Metélica do Ácido Láurico

Foi realizado um estudo detalhado para verificar os efeitos das variáveis que influenciam a reação de esterificação utilizando o catalisador STx1-P0,5M2h. As variáveis avaliadas são a razão molar, temperatura e teor de catalisador (**Tabela 12**).

O efeito da presença do catalisador é claramente demonstrado nos

ganhos de conversão relativos aos brancos, os quais correspondem às conversões térmicas na ausência do catalisador. As melhores conversões foram obtidas com maiores temperaturas. Quando a temperatura é mantida em 160 °C e o teor de catalisador é reduzido de 12% (Reação 22) para 8% (Reação 18), a conversão é levemente afetada. Isto também é aplicado à razão molar de 6:1 (Reações 16 e 20).

TABELA 12. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO O CATALISADOR MMT-PO₄0,5M2h E EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL.

Ensaio	Condições Experimentais			Resultados (titulação)		Ganho de conversão (p.p.)
	T	RM	CAT	% Acidez ¹	% Conversão	
Branco 6*	140	6:1	0	31,10 ± 0,98	68,90	-
Branco 7*	160	6:1	0	20,77 ± 1,00	79,23	-
Branco 8*	150	9:1	0	31,56 ± 0,93	68,44	-
Branco 9*	140	12:1	0	29,75 ± 0,25	70,25	-
Branco 10*	160	12:1	0	30,21 ± 0,36	69,79	-
Reação 15	140 (-)	6:1 (-)	8 (-)	6,92 ± 0,25	93,08	24,18
Reação 16	160 (+)	6:1 (-)	8 (-)	5,99 ± 0,44	94,01	14,78
Reação 17	140 (-)	12:1 (+)	8 (-)	13,54 ± 0,58	86,46	16,21
Reação 18	160 (+)	12:1 (+)	8 (-)	3,78 ± 0,04	96,22	26,43
Reação 19	140 (-)	6:1 (-)	12 (+)	5,82 ± 0,20	94,18	25,28
Reação 20	160 (+)	6:1 (-)	12 (+)	7,11 ± 0,54	92,89	13,66
Reação 21	140 (-)	12:1 (+)	12 (+)	5,62 ± 0,56	94,61	24,36
Reação 22	160 (+)	12:1 (+)	12 (+)	3,42 ± 0,07	96,58	26,79
Reação 23	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	4,96 ± 0,51	95,04	26,60
Reação 24	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	4,63 ± 0,31	95,37	26,93
Reação 25	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	4,29 ± 0,46	95,70	27,26

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t ₈ x D.P.
Média global	93,50	0,49	1,13
Temperatura (T)	2,84	1,14	2,63
Razão Molar (RM)	-0,07	1,14	2,63
% Catalisador (CAT)	2,12	1,14	2,63
T x RM	3,02	1,14	2,63
T x CAT	-2,50	1,14	2,63
RM x CAT	2,13	1,14	2,63
T x RM x CAT	-1,39	1,14	2,63

T = temperatura em °C; RM = razão molar álcool:ácido láurico; CAT= teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; os símbolos +, - e 0 representam o maior, menor e ponto central do planejamento fatorial; * = ausência de catalisador. t₈ – ponto de probabilidade da distribuição t com u = 8 graus de liberdade e 95% de confiança = 2,306. ¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCs Ca-5a-40.

Para a melhor visualização do planejamento fatorial, os efeitos primários das variáveis analisadas e suas interações secundárias e terciárias são mostrados na **Tabela 12**. Por comparação a diferença entre o efeito da variável e seu respectivo valor t₈ x D.P. (desvio padrão), todos os efeitos mostraram ser estatisticamente significantes, pois todas as diferenças foram diferentes de zero.

As variáveis que contribuíram para maiores conversões do ácido láurico à laurato de metila são a temperatura (2,84 p.p.) e o teor de catalisador (2,12 p.p.). Os efeitos de interação de segunda ordem que apresentam a mesma tendência são TxRM (3,02 p.p.) e RMxCAT (2,13 p.p.). O efeito de interação de terceira

ordem TxRMxCAT (-1,39 p.p.) é estatisticamente significativa mas seu valor é próximo ao desvio padrão do modelo, indicando que este não contribui para maiores conversões. Portanto, os efeitos de interação mais significativos do planejamento fatorial são os de segunda ordem.

O desempenho catalítico do material STx1-P0,5M2h em função do tempo é mostrado na **Figura 39**.

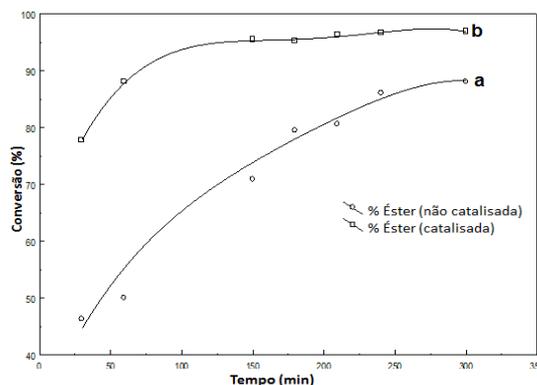


FIGURA 39. CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO À LAURATO DE METILA EM FUNÇÃO DO TEMPO. CONVERSÃO TÉRMICA (a) E UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-P0,5M2h (b).

Em toda a faixa de tempo estudada as reações catalisadas (**Figura 39b**) apresentam maiores conversões em comparação às reações sem a presença do catalisador (**Figura 39a**). O máximo de conversão obtido para as reações catalisadas é de 96,86% com o tempo de 300 minutos de reação (5 horas), porém considerando os desvios observados esta conversão é muito próxima à 96,58% de éster obtido com duas horas de reação. Pela curva das reações catalisadas (**Figura 39b**) verifica-se que o tempo ótimo de reação é de 120 minutos, onde foram obtidos 96,58% de laurato de metila.

4.4.2. Esterificação Metílica do Ácido Esteárico

Resultados a respeito de reações de esterificação metílica do ácido esteárico e os efeitos da variação da temperatura, razão molar e quantidade de catalisador são mostrados na **Tabela 13**.

Todos os efeitos apresentados pela **Tabela 13** são estatisticamente significativos, pois a diferença entre o valor de efeito com $t_{\alpha} \times D.P.$ são diferentes de zero.

Os efeitos das variáveis temperatura, razão molar e teor de catalisador para a esterificação metílica do ácido esteárico foram de 10,20; -0,66 e 5,56 p.p., respectivamente. Assim como para a esterificação do ácido láurico com metanol, as variáveis que contribuíram para maiores conversões a estearato de metila foram a temperatura e quantidade de catalisador. O único efeito de segunda ordem que contribuiu positivamente foi o aumento simultâneo da temperatura e da razão molar (0,72 p.p.). O aumento em conjunto das três variáveis apresentou efeito positivo (4,96 p.p.).

TABELA 13. PLANEJAMENTO FATORIAL (2^3) PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-P0,5M2h E EFEITOS CALCULADOS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL.

Ensaio	Condições experimentais			Resultados (titulação)		Ganho de conversão (p.p.)
	T	RM	CAT	% Acidez	% Conversão	
Branco 11*	140	6:1	0	38,69 ± 0,36	61,61	-
Branco 12*	160	6:1	0	19,40 ± 0,52	80,60	-
Branco 13*	150	9:1	0	34,67 ± 0,20	65,33	-
Branco 14*	140	12:1	0	46,19 ± 0,37	53,81	-
Branco 15*	160	12:1	0	27,86 ± 0,72	72,14	-
Reação 26	140 (-)	6:1 (-)	8 (-)	25,91 ± 0,67	74,09	12,48
Reação 27	160 (+)	6:1 (-)	8 (-)	7,45 ± 0,40	92,55	11,95
Reação 28	140 (-)	12:1 (+)	8 (-)	18,10 ± 0,25	81,90	28,09
Reação 29	160 (+)	12:1 (+)	8 (-)	8,10 ± 0,55	91,90	19,76
Reação 30	140 (-)	6:1 (-)	12 (+)	7,14 ± 0,45	92,86	31,25
Reação 31	160 (+)	6:1 (-)	12 (+)	6,64 ± 0,61	93,36	12,76
Reação 32	140 (-)	12:1 (+)	12 (+)	17,69 ± 0,20	82,31	28,50
Reação 33	160 (+)	12:1 (+)	12 (+)	5,87 ± 0,58	94,13	21,99
Reação 34	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	7,02 ± 0,58	92,98	27,65
Reação 35	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	6,88 ± 0,46	93,12	27,79
Reação 36	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	6,69 ± 0,31	93,31	27,98

Fator	Efeito	Desvio Padrão	$t_{\alpha} \times D.P.$
Média global	89,32	1,35	3,11
Temperatura (T)	10,20	3,17	7,31
Razão molar (RM)	-0,66	3,17	7,31
% Catalisador (CAT)	5,56	3,17	7,31
T x RM	0,72	3,17	7,31
T x CAT	-4,04	3,17	7,31
RM x CAT	-4,24	3,17	7,31
T x RM x CAT	4,96	3,17	7,31

*T = temperatura em °C; RM = razão molar álcool:ácido láurico; CAT = teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; os símbolos +, - e 0 representam o maior, menor e ponto central do planejamento fatorial; * = ausência de catalisador. t_{α} - ponto de probabilidade da distribuição t com $u = 8$ graus de liberdade e 95% de confiança = 2,306. ¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCS Ca-5a-40.*

A Reação 33 (**Tabela 13**) resultou na maior conversão do ácido esteárico a estearato de metila (94,13%). Para isso, as condições reacionais envolveram a temperatura de 160 °C, razão molar de 12:1 e 12% de catalisador, e estas mesmas condições também conduziram à maior conversão do ácido láurico à laurato de metila (**Tabela 12**).

4.4.3. Esterificação Metílica dos Ácidos Graxos do Tall Oil e do Ácido Oleico

A **Tabela 14** mostra a diminuição no número de acidez como resultado da esterificação dos ácidos graxos do tall oil e do ácido oleico comercial. Os efeitos da variação da temperatura, razão molar e teor de catalisador são mostrados na **Tabela 15**.

TABELA 14. PLANEJAMENTOS FATORIAIS 2^3 PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE MISTURAS COMPLEXAS DE ÁCIDOS GRAXOS UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-P0,5M2h.

Ensaio	Condições experimentais			Resultados (titulação)	
	T	MR	CAT	% Diminuição da acidez	Desvio Padrão
Ácidos graxos do tall oil					
Branco 16*	140	6:1	0	56,34	0,68
Branco 17*	160	6:1	0	75,23	0,60
Branco 18*	150	9:1	0	65,45	0,54
Branco 19*	140	12:1	0	49,11	0,41
Branco 20*	160	12:1	0	69,90	1,12
Reação 37	140 (-)	6:1 (-)	8 (-)	75,29	0,29
Reação 38	160 (+)	6:1 (-)	8 (-)	85,72	0,27
Reação 39	140 (-)	12:1 (+)	8 (-)	75,06	0,61
Reação 40	160 (+)	12:1 (+)	8 (-)	89,50	0,67
Reação 41	140 (-)	6:1 (-)	12 (+)	75,99	0,75
Reação 42	160 (+)	6:1 (-)	12 (+)	87,52	0,67
Reação 43	140 (-)	12:1 (+)	12 (+)	78,12	0,45
Reação 44	160 (+)	12:1 (+)	12 (+)	93,45	0,43
Reação 45	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	80,34	0,21
Reação 46	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	79,93	0,23
Reação 47	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	81,44	0,77
Ácido oleico comercial					
Branco 21*	140	6:1	0	62,17	2,35
Branco 22*	160	6:1	0	81,35	1,19
Branco 23*	150	9:1	0	60,48	1,04
Branco 24*	140	12:1	0	75,59	1,14
Branco 25*	160	12:1	0	73,32	1,25
Reação 48	140 (-)	6:1 (-)	8 (-)	82,58	1,10
Reação 49	160 (+)	6:1 (-)	8 (-)	91,34	1,07
Reação 50	140 (-)	12:1 (+)	8 (-)	81,04	1,05
Reação 51	160 (+)	12:1 (+)	8 (-)	93,15	0,45
Reação 52	140 (-)	6:1 (-)	12 (+)	84,38	0,81
Reação 53	160 (+)	6:1 (-)	12 (+)	90,43	0,61
Reação 54	140 (-)	12:1 (+)	12 (+)	84,48	0,73
Reação 55	160 (+)	12:1 (+)	12 (+)	94,11	0,18
Reação 56	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	91,64	0,30
Reação 57	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	90,66	0,45
Reação 58	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	92,06	0,60

*T = temperatura em °C; RM = razão molar álcool:ácido láurico; CAT = teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; os símbolos +, - e 0 representam o maior, menor e ponto central do planejamento fatorial; * = ausência de catalisador. ¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCS Ca-5a-40.*

Todas as variáveis apresentaram efeito significativo na esterificação metílica dos ácidos que compõe o tall oil. Os efeitos de primeira ordem foram de 12,93; 2,90 e 2,38 p.p. para a temperatura de reação, razão molar e teor de catalisador, respectivamente. A temperatura possui o maior efeito isolado. Os efeitos de segunda ordem também se mostraram significantes e demonstraram contribuição positiva ao sistema, enquanto que o efeito de interação de terceira ordem tem efeito próximo a zero, indicando pouca significância estatística.

TABELA 15. EFEITOS CALCULADOS DOS PLANEJAMENTOS FATORIAIS 2³ DA **TABELA 14.**

Fator	Efeito	Desvio Padrão	t ₈ xD.P.
Ácidos graxos do tall oil			
Média global	82,03	0,55	1,27
Temperatura (T)	12,93	1,29	2,97
Razão molar (RM)	2,90	1,29	2,97
% Catalisador (CAT)	2,38	1,29	2,97
T x RM	1,95	1,29	2,97
T x CAT	0,50	1,29	2,97
RM x CAT	1,13	1,29	2,97
T x RM x CAT	-0,05	1,29	2,97
Ácido oleico comercial			
Média global	88,72	0,98	2,26
Temperatura (T)	9,14	2,31	5,33
Razão molar (MR)	1,01	2,31	5,33
% Catalisador (CAT)	1,32	2,31	5,33
T x RM	1,73	2,31	5,33
T x CAT	-1,30	2,31	5,33
RM x CAT	0,88	2,31	5,33
T x RM x CAT	0,06	2,31	5,33

t₈ – ponto de probabilidade da distribuição t com u = 8 graus de liberdade e 95% de confiança = 2,306.

A maior conversão dos ácidos graxos do tall oil a ésteres metílicos ocorreu sob temperatura de 160 °C, razão molar 12:1 e teor de catalisador de 12%, nestas condições obteve-se 93,45% de abaixamento da acidez (Reação 44). Vale destacar novamente que sob as mesmas condições experimentais foram obtidas as maiores conversões do laurato e estearato de metila.

A atividade catalítica do material STx1-P0,5M2h também foi avaliada em reações de esterificação metílica do ácido oleico comercial.

Análises por cromatografia gasosa realizadas no grupo de pesquisa mostraram que este ácido comercial consiste em uma mistura complexa dos ácidos mirístico, palmítico, linoleico e oleico (dados não mostrados). Como nos casos anteriores, um planejamento fatorial foi construído para investigar o desempenho catalítico do catalisador STx1-P0,5M2h na esterificação metílica destes ácidos graxos, os resultados são mostrados na **Tabela 14**. Novamente, os efeitos de primeira ordem, sendo estes a temperatura, razão molar e teor de catalisador, mostraram efeitos positivos de 9,14; 1,01 e 1,32 p.p., respectivamente, com a temperatura fornecendo o efeito mais significativo. O aumento simultâneo de duas variáveis, como no caso das interações binárias TxRM e TxCAT, possuem uma contribuição positiva conduzindo a maiores conversões dos ácidos graxos a ésteres metílicos, mas a interação das três variáveis não apresentou efeito significativo frente a conversão dos ácidos.

4.4.4. Experimentos e Avaliação do Reuso do Catalisador STX1-P0,5M2h em

Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico

O reuso do catalisador STx1-P0,5M2h foi avaliado em quatro ciclos consecutivos de reação, nos quais três são ciclos de reuso. A quantidade de massa recuperada em cada ciclo uso foi avaliada, considerando que perdas podem ocorrer durante a recuperação do catalisador sólido no meio reacional, por centrifugação durante processos de lavagem com etanol/hexano e secagem.

A esterificação do ácido láurico com metanol foi conduzida sob as mesmas condições da Reação 22 (**Tabela 12**), devido ao fato que estas conduziram à maior conversão à laurato de metila no planejamento fatorial.

Os resultados obtidos nos experimentos de reuso do catalisador são mostrados na **Tabela 16**, assim como a quantidade recuperada de catalisador e medidas de área superficial. A **Figura 40** demonstra graficamente as conversões obtidas nos ciclos de reuso.

TABELA 16. REUSO DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL.

Reação	Titulação		Catalisador recuperado (%)	Área superficial (m ² .g ⁻¹)
	% Acidez	% Conversão		
Reação 22 – 1º uso	4,49 ± 0,37	96,58	99,47	79,83
Reação 22 – 2º uso	5,35 ± 0,28	94,65	96,43	75,59
Reação 22 – 3º uso	3,66 ± 0,23	96,34	99,71	62,23
Reação 22 – 4º uso	3,40 ± 0,02	96,60	97,41	60,88

Não foram observadas perdas de massa significativas nos quatro ciclos consecutivos de reação (**Tabela 16**). Verifica-se queda de conversão no segundo ciclo de reação, enquanto que no terceiro e quarto ciclos a conversão observada apresenta aumento, este comportamento é diferente ao apresentado por outros sistemas catalíticos reportados na literatura, onde a atividade catalítica diminui conforme o catalisador é reutilizado [147, 148].

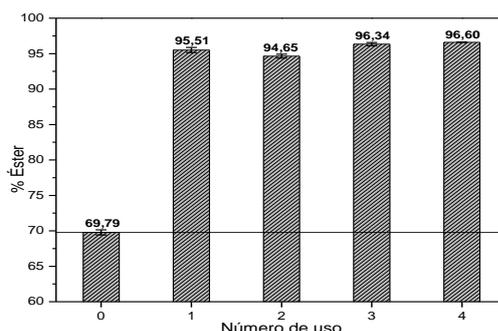


FIGURA 40. REUSO DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL.

A eventual lixiviação de espécies cataliticamente ativas do STx1-P0,5M2h para a fase de metanol também foi investigada. Foi realizado um teste que consistiu em deixar o catalisador em contato com o metanol sob as mesmas condições empregadas para a esterificação do ácido láurico (Reação 22). Estas são: razão molar 12:1, 12% de catalisador e 2 h sob 160 °C na ausência de ácido graxo. Após este teste, o catalisador foi submetido a um ciclo de reação normal, conduzindo à conversão de $94,65\% \pm 0,34$. Este valor é praticamente idêntico ao obtido no segundo ciclo consecutivo de reação, indicando que o metanol não é capaz de lixiviar teores significativos de espécies cataliticamente ativas da superfície do catalisador. O material submetido a este teste foi caracterizado após o teste supracitado pela técnica de XRD (**Figura 41**).

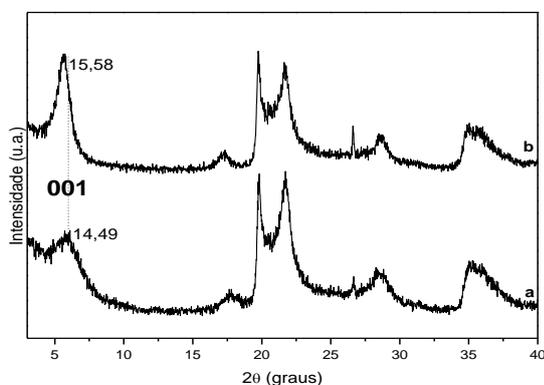


FIGURA 41. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h ANTES (a) E APÓS TESTE DE LIXIVIAÇÃO EM METANOL (b).

Observam-se perfis de difração muito semelhantes nas amostras antes e após o teste de suspensão em metanol (**Figura 41**). As diferenças principais estão no aumento de intensidade e leve deslocamento do pico basal (001) para a amostra após o teste. Isso se deve possivelmente a reestruturação do material devido as condições empregadas.

A **Figura 42** mostra imagens de mapeamentos do elemento fósforo técnica de EDS, enquanto que na **Figura 43** são mostrados os espectros de ^{27}Al e ^{29}Si do material antes e após teste de lixiviação em metanol. A presença do elemento fósforo já foi identificada e discutida para o catalisador antes do teste (**Figuras 28 e 37, e Tabela 6**).

Com as caracterizações por XRD e EDS, **Figuras 41 e 42**, respectivamente, verifica-se que o catalisador STx1-P0,5M2h não sofre modificações substanciais devido as condições experimentais em que a mistura catalisador e metanol são submetidas.

Verifica-se nos espectros de ^{27}Al -MASNMR do catalisador antes e após suspensão em metanol, **Figura 43a e b**, respectivamente, que o sinal em $\sim 1,5$ ppm para sítios octaédricos de alumínio^[138] não sofre mudanças substanciais, indicando a manutenção deste sítio após suspensão em metanol.

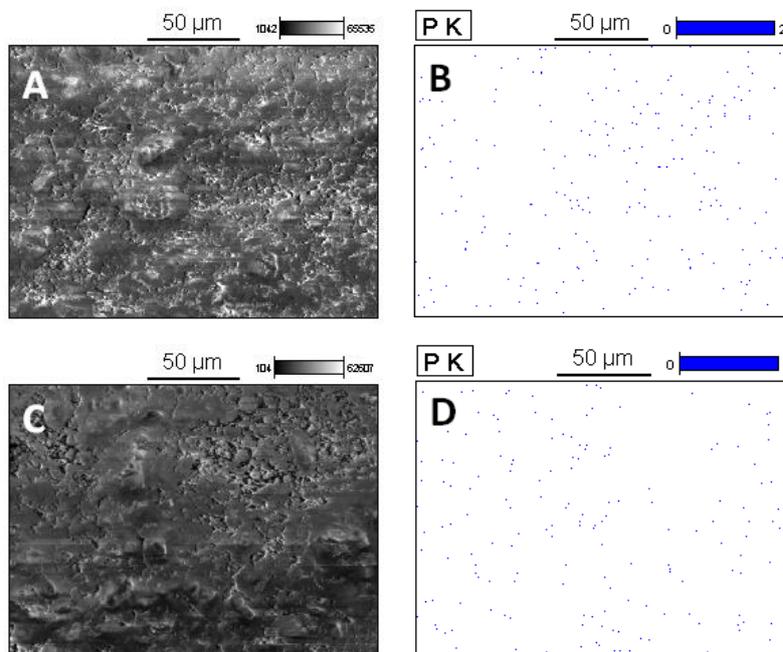


FIGURA 42. MAPEAMENTO DO ELEMENTO FÓSFORO PELA TÉCNICA DE EDS DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h ANTES (A-B) E APÓS REFLUXO EM METANOL (C-D).

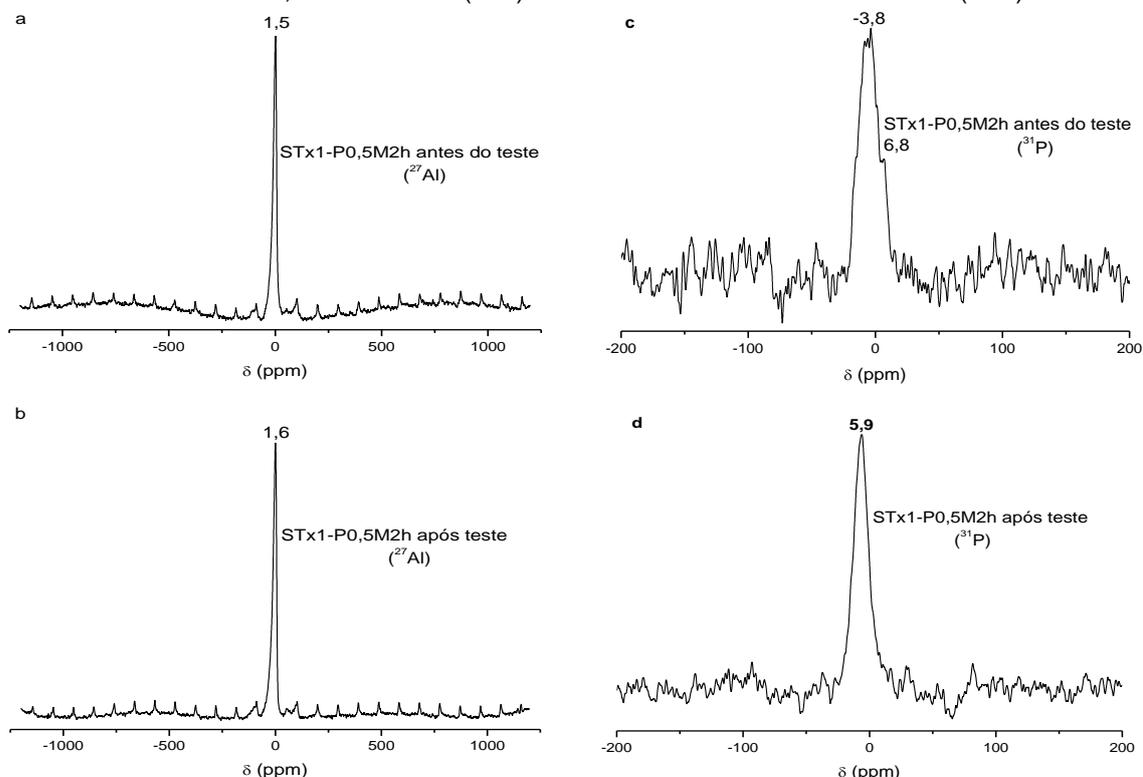


FIGURA 43. ESPECTROS DE ^{27}Al E ^{31}P -MASNMR DA AMOSTRA STx1-P0,5M2h ANTES (a e c) E APÓS SUSPENSÃO EM METANOL (b e d) SOB MESMAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO (RM= 12:1, T=160 °C e %CAT= 12). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDE BANDS).

No espectro de ^{31}P -MASRNMNMR do catalisador após processo de suspensão (**Figura 43d**) é verificado um sinal mais fino, melhor definido e deslocado em comparação ao catalisador antes da suspensão (**Figura 43c**), a este evento sugere-se que tenha ocorrido a conversão/reestruturação de espécies de fosfato (ortofosfato e pirofosfato) ^[145], as fórmulas estruturais destas espécies de fosfato são mostradas na **Figura 44**.

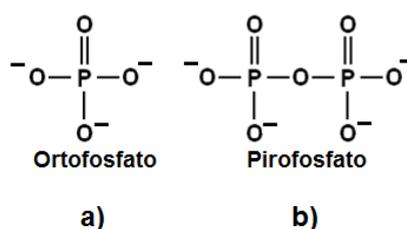


FIGURA 44. REPRESENTAÇÃO DAS FÓRMULAS ESTRUTURAIS DO ORTOFOSFATO a) E PIROFOSFATO b).

A permanência de espécies de fosfato no material mesmo após a suspensão em metanol é apoiada pela caracterização com a técnica de EDS, pelo mapeamento do elemento fósforo nas duas situações avaliadas (**Figura 42 b e d**), onde este elemento foi identificado nos dois casos. Essa é uma evidência da provável não lixiviação do fósforo do catalisador após o uso.

Como a conversão à laurato de metila quando da aplicação do catalisador após suspensão em metanol (94,65%) é idêntico à conversão obtida no segundo ciclo de uso do material (94,65%), onde no estudo dos ciclos de reuso do catalisador (**Tabela 16**) foi observada leve queda em relação ao primeiro ciclo de uso (96,58%), tal comportamento possivelmente tem contribuição da conversão de sítios baseados em fosfato, devido às condições do meio reacional na presença do metanol, como observado pelo teste da suspensão do catalisador e pela técnica de ^{31}P -MASNMR (**Figura 43 c e d**).

A **Figura 45** mostra micrografias eletrônicas do catalisador antes e após refluxo em metanol.

Pelas micrografias eletrônicas mostradas na **Figura 45**, observa-se que após o refluxo em metanol o material STx1-P0,5M2h apresenta cristais similares ao material antes do refluxo porém as condições de tratamento levam a um aumento da ordem estrutural, como apontam as medidas de difração de raios X (**Figura 41**), no qual se observa uma intensificação e afinamento do primeiro pico basal da montmorilonita.

A **Figura 46** mostra os difratogramas de raios X enquanto que a **Figura 47**

mostra os espectros de FTIR da montmorilonita original e do catalisador STx1-P0,5M2h antes e após ciclos de reuso em que o catalisador foi submetido na esterificação metílica do ácido láurico.

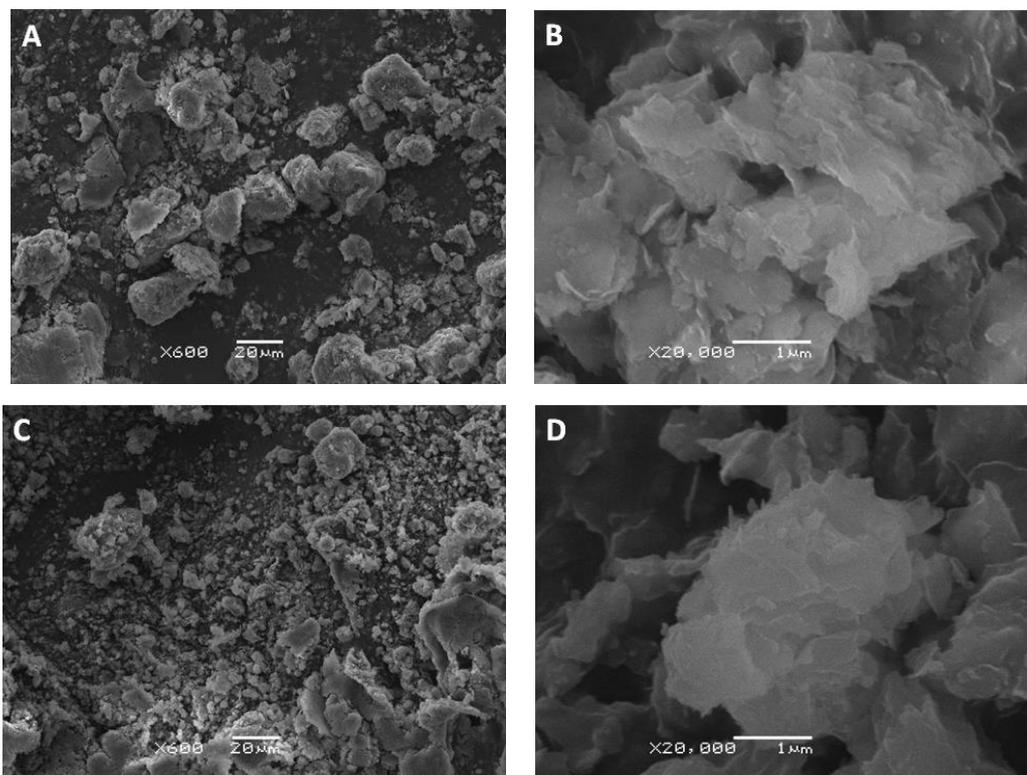


FIGURA 45. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h ANTES (A,B) E APÓS (C,D) TESTE DE REFLUXO EM METANOL.

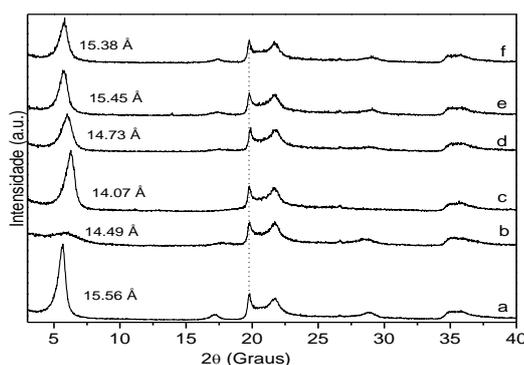


FIGURA 46. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MONTMORILONITA STx1 (a), STx1-P0,5M2h ANTES (b) E APÓS USO EM QUARTO CICLOS CONSECUTIVOS DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO (c-f).

Para os difratogramas de raios X da **Figura 46** o pico basal após cada ciclo de uso se tornou mais intenso, melhor definido e levemente deslocado para um maior espaçamento basal. Portanto, os efeitos da temperatura e pressão durante a reação conduziram a uma reorganização do material sólido, aumentando sua ordem estrutural ao longo do eixo basal e/ou tamanho de cristal. A pressão exercida pelo metanol sob as condições usadas para a conversão do

ácido láurico foram de aproximadamente 9 bar, a qual possivelmente contribuiu para o efeito observado. Um comportamento similar já foi descrito na literatura para outros tipos de argilominerais como a haloisita, sob condições experimentais similares [149] e também observado quando a amostra foi tratada somente com metanol (**Figura 41**).

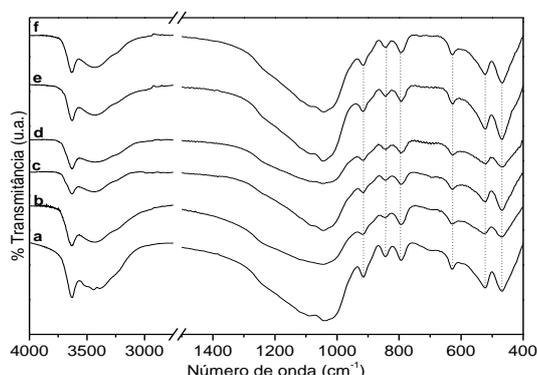


FIGURA 47. ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1 (a), STx1-P0,5M2h ANTES (b) E APÓS USO EM QUARTO CICLOS CONSECUTIVOS DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO (c-f).

Nos espectros de FTIR (**Figura 47**) do catalisador STx1-P0,5M2h antes e após quatro ciclos de uso na esterificação do ácido láurico, verificam-se bandas referentes a vibrações Si-Al-O, Al-O, Al-Mg e Al-O-Al em 254, 626, 840 e 915 cm^{-1} , estas não apresentam qualquer decréscimo significativo na intensidade, sugerindo que não ocorre lixiviação substancial destas espécies devido às condições experimentais aplicadas nas reações de esterificação.

A **Figura 48** mostra as micrografias eletrônicas do catalisador antes e após utilização nos diferentes ciclos de reação de esterificação metálica do ácido láurico. Todas foram geradas na mesma ampliação para facilitar a visualização.

A primeira inspeção visual mostra que os cristais são reduzidos em tamanho como esperado, pois o precursor STx1 e o catalisador foram submetidos à estresse mecânico durante sua preparação e uso. Pela análise das micrografias da **Figura 48** pode ser visto claramente que tanto o processo de ativação quanto os ciclos de uso como catalisador não interferem na morfologia original do cristal e característica do precursor STx1, como evidenciado pelas técnicas de XRD e FTIR (**Figura 46 e 47**).

A presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted no catalisador sólido foi avaliada por FTIR utilizando a piridina como molécula sonda. O espectro do precursor, assim como para o catalisador STx1-P0,5M2h antes e após uso em quatro ciclos consecutivos de catálise, são mostrados na **Figura 49**.

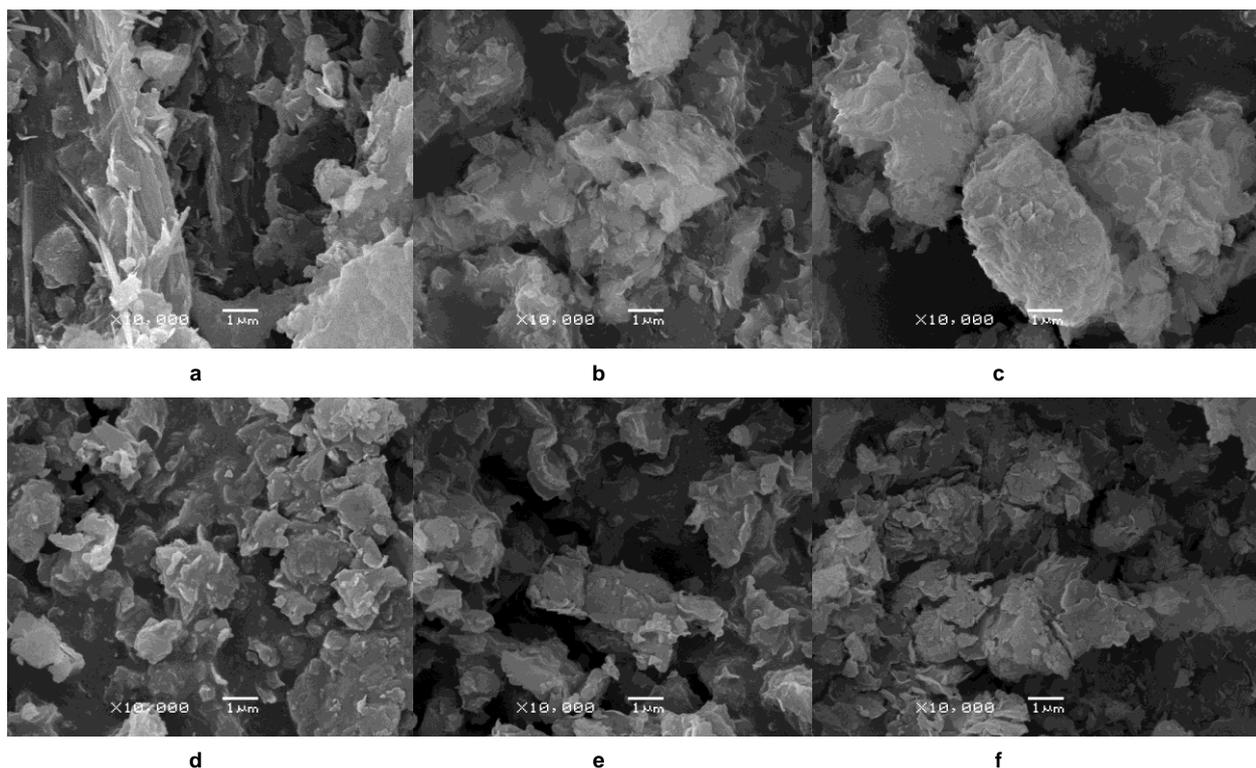


FIGURA 48. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) PARA A MONTMORILONITA STx-1 (a) E STx-1-P0.5M2h ANTES (b) E APÓS QUATRO CICLOS DE USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÁLICA DO ÁCIDO LÁURICO (c-f).

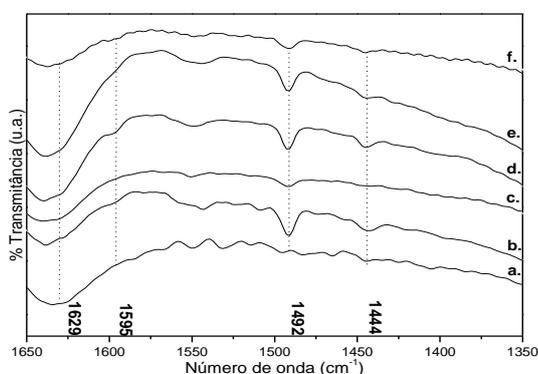


FIGURA 49. ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS AMOSTRAS STx1 (a), STx1-P0,5M2h ANTES (b) E APÓS CICLOS DE USO COMO CATALISADOR (c-f).

O espectro das moléculas de piridina adsorvidas na amostra STx1 (**Figura 49a**) não demonstra a presença pronunciada de sítios ácidos no material. Contudo, nos espectros da montmorilonita ativada com ácido antes de ser utilizada como catalisador (**Figura 49b**) e após ciclos de reuso consecutivos (**Figura 49c-f**), são observadas as bandas a seguir: em 1444 cm^{-1} para piridina ligada por ligação de hidrogênio; em 1492 , 1595 e 1629 cm^{-1} para a piridina ligada à sítios ácidos de Lewis; e em 1641 cm^{-1} para o íon piridínio ligado à sítios ácidos

de Brønsted ^[42]. A análise quantitativa destes sítios ácidos é improvável pela limitação da técnica de FTIR. Contudo, vale destacar a manutenção dos sítios verificados no catalisador mesmo após quatro ciclos consecutivos de uso.

A acidez dos materiais foi determinada quantitativamente pelas técnicas de TGA/DTA (quantificação da piridina sorvida no catalisador) e titulação potenciométrica com n-butilamina, os resultados obtidos são mostrados na **Tabela 17**.

TABELA 17. PROPRIEDADES ÁCIDAS DA MONTMORILONITA STx1 E DO CATALISADOR STx1-P0,5M2h ANTES E APÓS USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO.

Amostra	Acidez (μmol piridina/g)	Acidez (μeq n-butilamina/g)	Força ácida (mV)
STx-1	253	231	52
STx1-P0,5M2h	392	345	354
Reação 22 – 1 ciclo	191	182	421
Reação 22 – 2 ciclo	266	275	369
Reação 22 – 3 ciclo	285	272	396
Reação 22 – 4 ciclo	238	229	316

Analisando os valores de acidez do catalisador antes e após ciclos de uso em reações de esterificação pelas duas técnicas, observa-se queda seguida de aumento nesta propriedade conforme o catalisador é utilizado em ciclos consecutivos. Vale destacar que se comparando a acidez do segundo com o terceiro e quarto ciclos de uso, os valores encontram-se próximos.

Acredita-se que no primeiro ciclo de uso os prótons hidratados presentes na região interlamelar do material (como discutido para a técnica de XRD – **Figura 46**) e sítios de íons baseados em fosfato (espectro de ³¹P-MASNMR – **Figura 43**) atuem como sítios catalíticos e sejam consumidos/modificados, contribuindo com a diminuição da acidez no material. O aumento da acidez após o segundo ciclo pode ser justificado pela reestruturação do material, como verificado pela técnica de XRD (**Figura 46**), isso possivelmente fez com que sítios ácidos de Lewis estejam mais disponíveis para interações com a piridina e n-butilamina, as quais identificam e quantificam os sítios ácidos nos materiais, consequentemente estes também estão mais suscetíveis para atuarem como sítios catalíticos na reação de esterificação do ácido láurico.

As considerações feitas anteriormente valem para os ciclos de uso subsequentes, onde o material possivelmente não sofre alterações estruturais e manteve suas características acerca dos sítios ácidos ativos. Como resposta às estabilizações estruturais e dos sítios ativos no catalisador, maiores conversões à laurato de metila foram obtidas conforme o material foi reutilizado em reações de

esterificação do ácido láurico.

Além do comportamento anteriormente citado, a atuação catalítica do material conforme sua reutilização se deve possivelmente a desorção de espécies cataliticamente ativas do material STx1-P0,5M2h, como discutido para os testes de suspensão em metanol e utilização deste após o teste em ciclo de uso sem a presença do catalisador. Esse evento fez com que o catalisador perdesse parte de sua atividade catalítica a qual foi melhorada a partir do segundo ciclo de catálise devido à reestruturação do material/aumento de cristalinidade e da estabilização das espécies ativas.

Na avaliação da força dos sítios ácidos a montmorilonita STx1 apresentou potencial inicial (E_i) de 52mV, este valor evidencia sítios ácidos fortes ($0 \text{ mV} < E_i < 100 \text{ mV}$). Após ativação ácida, o material STx1-P0,5M2h, demonstrou um aumento de aproximadamente sete vezes na força ácida da montmorilonita, E_i de 359 mV, este valor indica a presença de sítios ácidos muito fortes ($E_i > 100 \text{ mV}$). O potencial inicial do catalisador após ciclos de uso consecutivos apresenta aumento e queda, entretanto a força dos sítios é superior à do precursor mesmo após o quarto ciclo de uso.

4.4.5. Avaliação da Presença de Água em Reações de Esterificação com o Catalisador STx1-P0,5M2h

Foram realizados experimentos para verificar a influência de diferentes teores de água na reação de esterificação metílica do ácido láurico utilizando o catalisador MMT-P0,5M2h. As condições experimentais empregadas foram razão molar 12:1, 12% de catalisador, temperatura de 160 °C e teores de água de 0,05; 1; 5 e 10%, valores determinados em relação à massa de ácido láurico. A **Tabela 18** mostra as conversões à laurato de metila obtidas neste estudo.

TABELA 18. EXPERIMENTOS DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO COM ADIÇÃO DE ÁGUA.

Experimento	Teor de água (%)	Titulação	
		Acidez	Conversão
RW – 01	0,05	4,41 ± 0,31	95,59
RW – 02	1	4,49 ± 0,20	95,51
RW – 03	5	5,29 ± 0,10	94,71
RW – 04	10	9,37 ± 0,52	90,63

As conversões obtidas quando estão presentes até 5% de água são próximas à obtida na Reação 22 (**Tabela 12**) e para aquela obtida no estudo do reuso do catalisador (**Tabela 16**). A diferença principal se encontra quando da adição de 10% de água, onde houve diminuição significativa da conversão à laurato de metila.

Os resultados obtidos demonstram que nas condições estudadas o catalisador pode ser utilizado com teor de água de até 5%. As moléculas de água presentes no meio reacional possivelmente são sorvidas pelo catalisador. Aparentemente os sítios ativos do catalisador não são bloqueados pela presença da água e nem o equilíbrio da reação de esterificação é deslocado para a regeneração os reagentes, acima do teor aproximado de 5%, a água possivelmente hidrolisa o éster e/ou bloqueia os sítios ativos do material.

Com este estudo verificou-se a possibilidade da utilização de material graxo de baixa qualidade contendo teores significativos de água, para a produção de ésteres metílicos, sem comprometer a desempenho do catalisador.

4.4.6. Reações de Esterificação Etilica dos Ácidos Láurico e Esteárico Utilizando o Catalisador STx1-P0,5M2h

Foram realizados testes da aplicação do catalisador STx1-P0,5M2h em reações de esterificação etílica dos ácidos láurico e esteárico sob condições de temperatura, razão molar e teor de catalisador de 160 °C, 12:1 (etanol:ácido) e 12%, respectivamente. As conversões são mostradas na **Tabela 19**.

Para os dois ácidos testados, o catalisador STx1-P0,5M2h se mostrou ativo, conduzindo a maiores conversões dos ácidos a ésteres se comparado com as reações sem a presença do material no meio reacional (brancos de reação). As conversões a laurato de etila são menores em comparação àquelas obtidas em reações de esterificação dos mesmos ácidos, porém com o metanol (96,58 e 94,13%). Esses comportamentos se devem possivelmente à menor reatividade do etanol [150, 151].

No teste de esterificação do ácido láurico o ganho de conversão obtido foi de 40,90 p.p. enquanto que no caso do ácido esteárico o ganho foi de 6,11 p.p..

Maiores conversões a ésteres para os dois ácidos graxos testados podem ser obtidas analisando os efeitos das variáveis temperatura, razão molar e teor de catalisador através de planejamentos fatoriais 2³, os quais não foram realizados até o momento de redação deste trabalho.

TABELA 19. CONVERSÕES A LAURATO E ESTEARATO DE ETILA EMPREGANDO O CATALISADOR STx1-P0,5M2h. T = 160 °C, RM = 12:1 E %CAT = 12%.

Ensaio	Ácido	Acidez ¹	Conversão (p.p.)
Branco – 26	Láurico	53,45 ± 0,26	43,64
Reação – 59	Láurico	15,46 ± 0,22	84,54
Branco – 27	Estearico	27,86 ± 0,72	27,14
Reação – 60	Estearico	21,75 ± 0,61	78,25

¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCS Ca-5a-40.

4.4.7. Montmorilonita SWy2 Ativada com Ácido Fosfórico

A montmorilonita SWy2 foi ativada com o ácido fosfórico em condições semelhantes às amostras baseadas na montmorilonita STx1, ou seja, concentrações de 0,5 a 2 mol.L⁻¹ e tempos de 1 a 4 horas.

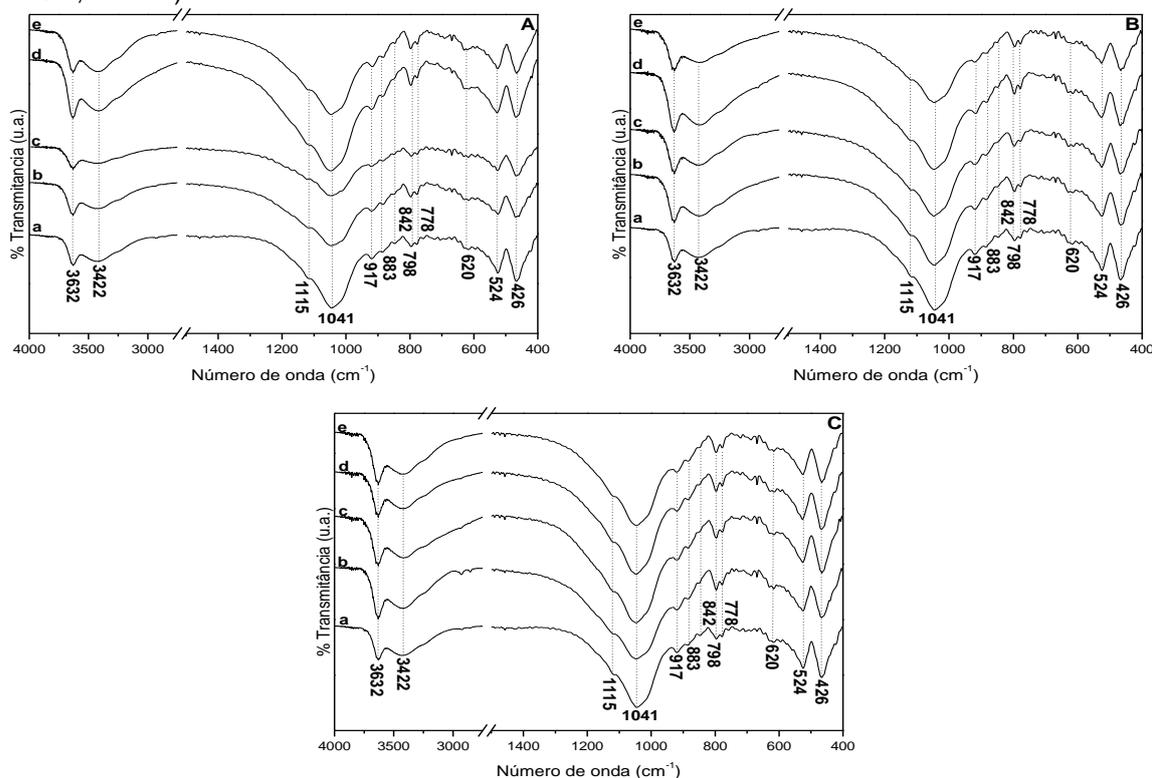
A **Figura 50** mostra espectros de FTIR, enquanto que a atribuição dos espectros é demonstrada na **Tabela 20**.

TABELA 20. INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA SWy2 ANTES E APÓS ATIVAÇÕES COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPOS DE REAÇÃO [129, 130].

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
~3632	O-H, estiramento de grupamentos hidroxila estruturais (lamelas)
~3422	O-H, estiramento de moléculas de água devido hidratação
~1115	Si-O, estiramento relacionado à presença de cristobalita
~1041	Si-O, estiramento no plano
~917	Al-Al-OH, deformação
~883	Al-Fe-OH, deformação
~842	Al-Mg-OH, deformação
~798	Impurezas de cristobalita
~778	Presença de quartzo
~620	Al-O e Si-O fora do plano e impurezas de cristobalita
~524	Al-O-Si, deformação
~466	Si-O-Si, deformação

Analisando os espectros de FTIR das amostras obtidas a partir do precursor SWy2 (**Figura 50**), verifica-se que vibrações Si–O–Si (466; 1041 e 1115 cm⁻¹) tornam-se relativamente mais intensas e largas conforme se empregou condições mais agressivas de ativação (maior concentração de ácido e tempo de reação).

FIGURA 50. ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA SWy2 ANTES (a) E APÓS ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO E TEMPO (b-e). A = H₃PO₄ 0,5 mol.L⁻¹; B = H₃PO₄ 1 mol.L⁻¹; C = H₃PO₄ 2 mol.L⁻¹; (b = 1 h, c = 2 h, d = 3 h, e = 4 h).



Ao contrário das amostras obtidas a partir do precursor STx1 ativadas sob mesmas condições experimentais que o argilomineral SWy2, verifica-se para àquelas obtidas a partir deste último, que as vibrações em 524; 620; 840 e 915 cm⁻¹ não apresentaram a mesma tendência de diminuição de intensidade, indicando que possivelmente a lixiviação de espécies de Al e Mg ocorre com menor intensidade. Análises estruturais pela técnica de XRD poderiam proporcionar um maior esclarecimento do comportamento apresentado pela técnica de FTIR, porém tal caracterização não foi realizada até o momento de confecção deste trabalho.

A **Tabela 21** sumariza a composição química e mineralógica dos argilominerais STx1 e SWy2 determinada pela análise semi-quantitativa por XRD, dados fornecidos pela The Clay Minerals Society ^[126].

A partir dos dados mostrados na **Tabela 21**, observa-se que o precursor SWy2 se apresenta com maior teor de esmectita (montmorilonita) que a STx1.

A menor tendência na lixiviação de espécies octaédricas no argilomineral SWy2 em comparação ao precursor STx1 se deve possivelmente ao maior e menor teores de Al e Mg, respectivamente, na SWy2. É conhecido que o Al

apresenta maior dificuldade em ser lixiviado frente a ativação ácida, em comparação ao Mg [79], o comportamento observado e descrito pela técnica de FTIR possivelmente é justificado por esta tendência, sendo que o precursor STx1 apresenta maior teor de Mg relativo.

TABELA 21. ANÁLISES SEMI-QUANTITATIVAS POR XRD, MOSTRANDO A MINERALOGIA E IMPUREZAS DETECTADAS NOS ARGILOMINERAIS MONTMORILONITA STx1 E SWy2 FORNECIDOS PELA THE CLAY MINERALS SOCIETY [126]. COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DESTES ARGILOMINERAIS TAMBÉM SÃO MOSTRADAS.

Argilomineral	Mineralogia	Impurezas detectadas	Composição
STx1	~67% esmectita 30% opala-CT 3% quartzo + feldspato + caulinita + talco	Opala-CT, quartzo, caulinita, feldspato, talco	$(Ca_{0,27}Na_{0,04}K_{0,01})[Al_{2,41}Fe^{(III)}_{0,09}Mg_{0,71}Ti_{0,03}][Si_{8,00}]O_{20}(OH)_4$
SWy2	~75% esmectita 8% quartzo 16% feldspato 1% gesso + mica e/ou ilita + caulinita e/ou clorita	Quartzo, feldspato, mica e/ou ilita, calcita, hematita, caulinita e/ou clorita	$(Ca_{0,12}Na_{0,32}K_{0,05})[Al_{3,01}Fe^{(III)}_{0,41}Mn_{0,01}Mg_{0,54}Ti_{0,02}][Si_{7,98}Al_{0,02}]O_{20}(OH)_4$

A **Figura 51** mostra micrografias eletrônicas dos precursores STx1 e SWy2.

Pelas micrografias eletrônicas dos precursores STx1 e SWy2 (**Figura 51**), verifica-se que esta última apresenta seus cristais com tamanhos maiores e distribuição de forma mais regular (**Figura 51C-D**), em comparação ao precursor STx1 (**Figura 51A-B**), estas características podem ter influenciado nas propriedades dos materiais ativados com ácido a partir destes precursores.

As amostras ativadas com ácido fosfórico baseados no precursor SWy2 foram testados, assim como os materiais provenientes da montmorilonita STx1, em reações de esterificação metílica do ácido láurico, em condições reacionais de razão molar 12:1, temperatura de 160 °C e teor de catalisador de 12%. Os resultados para a aplicação dos diferentes sólidos são mostrados na **Tabela 22** e graficamente na **Figura 52**.

O argilomineral SWy2 in-natura apresenta maior atividade catalítica que o precursor STx1, onde foram obtidos 74,05 e 70,92% de laurato de metila, respectivamente, sendo que para o primeiro material o maior teor de éster obtido é atribuído a sua maior teor de esmectita (**Tabela 21**) [126].

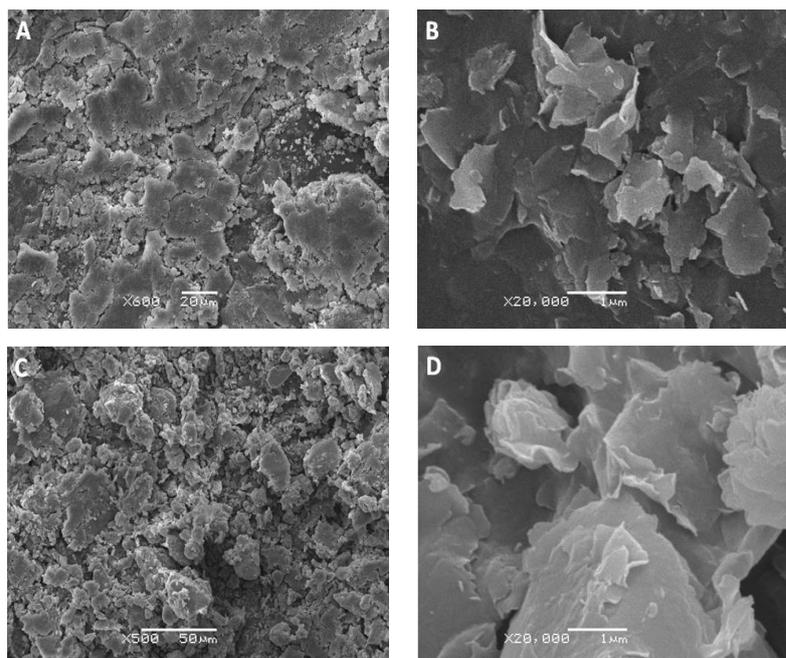


FIGURA 51. MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (SEM) EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MONTMORILONITA STx1 (A,B) e SWy2 (C,D).

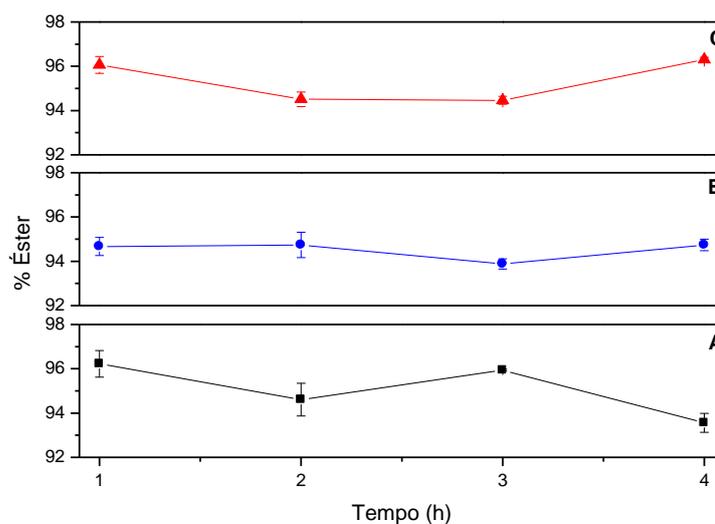


FIGURA 52. CONVERSÕES DO LAURATO DE METILA UTILIZANDO A MONTMORILONITA SWy2 ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO, AS REAÇÕES FORAM REALIZADAS SOB TEMPERATURA DE 160 °C, RM 12:1 E 12% DE CATALISADOR. (CONCENTRAÇÕES A = 0,5; B = 1 E C = 2 mol.L⁻¹).

A maior conversão a laurato de metila foi obtida quando da aplicação do sólido SWy2-P-2M4h, o qual foi ativado com solução de ácido fosfórico na concentração 2 mol.L⁻¹ e tempo de 4 horas, com este material foram obtidos 96,30 % de éster, conduzindo a um ganho de conversão de 26,51 p.p. em relação ao branco de reação, enquanto que quando o precursor foi ativado sob as condições mais brandas, com o material SWy2-P0,5M1h foram obtidos 96,22% de éster. As conversões obtidas com estes dois materiais são praticamente as mesmas

quando considerados os desvios das medidas de suas acidez, porém vale destacar o último material, pois para a obtenção deste foram empregadas menores concentração de ácido e tempo de reação, o que implica em um menor custo final e maior facilidade de preparação do catalisador em comparação ao material SWy2-P2M4h.

TABELA 22. RESULTADOS PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES BASEADOS NA ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO DA MONTMORILONITA (SWy2). CONDIÇÕES DE REAÇÃO: RAZÃO MOLAR 12:1 (METANOL: ÁCIDO LÁURICO), 12% DE CATALISADOR, TEMPERATURA DE 160 °C E TEMPO DE 2 h.

Reação/Sólido	% Acidez ¹	% Conversão	Ganho de conversão (p.p.)
SWy2-P0,5M1h	3,48 ± 0,60	96,22	26,43
SWy2-P0,5M2h	5,39 ± 0,74	94,61	24,82
SWy2-P0,5M3h	4,06 ± 0,04	95,94	25,16
SWy2-P0,5M4h	6,44 ± 0,43	93,56	23,77
SWy2-P1M1h	5,33 ± 0,41	94,67	24,88
SWy2-P1M2h	5,26 ± 0,57	94,74	24,95
SWy2-P1M3h	6,12 ± 0,23	93,88	24,09
SWy2-P1M4h	5,26 ± 0,26	94,74	24,95
SWy2-P2M1h	3,91 ± 0,38	96,06	26,27
SWy2-P2M2h	5,49 ± 0,33	94,51	24,72
SWy2-P2M3h	5,54 ± 0,18	94,46	24,67
SWy2-P2M4h	3,70 ± 0,11	96,30	26,51
SWy2	25,95 ± 0,13	74,05	4,26
Branco*	30,21 ± 0,36	69,79	-

* Branco corresponde à conversão térmica (ausência de catalisador). ¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCS Ca-5a-40.

Pela **Figura 52** verifica-se que de maneira geral conforme se aumentou o tempo de ativação da montmorilonita SWy2 foram obtidos maiores conversões a laurato de metila, com exceção das ativações com concentração de ácido de 0,5 mol.L⁻¹. Este comportamento é distinto ao mostrado pelas amostras baseadas na montmorilonita STx1 (**Tabela 12**), onde maiores concentração de ácido e tempo de reação tenderam a conferir menor atividade catalítica aos materiais. Este comportamento se deve possivelmente a maior pureza do precursor e menor lixiviação de espécies de alumínio no precursor SWy2, como verificado pela técnica de FTIR (**Figura 50**).

Com os resultados de aplicação dos materiais ativados com ácido fosfórico baseados no argilomineral SWy2 em reações de esterificação do ácido láurico, verificou-se a possibilidade da utilização de argilominerais como a montmorilonita extraídos de diferentes fontes.

4.5. CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR COMERCIAL BASEADO NA ATIVAÇÃO ÁCIDA DA MONTMORILONITA (K-10)

O catalisador K-10 é produzido em larga escala a partir da ativação ácida da montmorilonita, conduzindo a um material altamente contaminado com outros minerais e disponível comercialmente [152-154]. A **Figura 53** mostra o difratograma de raios X do catalisador K-10, enquanto que a **Figura 54** mostra o seu espectro de FTIR.

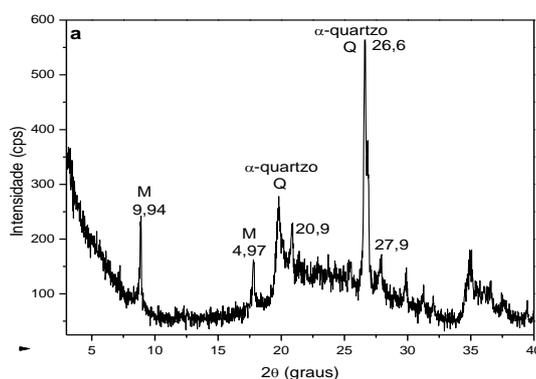


FIGURA 53. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CATALISADOR K-10. M E Q REFLEXÕES DA MOSCOVITA E QUARTZO, RESPECTIVAMENTE.

O difratograma de raios X do catalisador K-10 (**Figura 53**) não apresenta reflexões basais características da estrutura da montmorilonita, somente picos indicados por Q e M, que atestam a presença de impurezas de quartzo e muscovita, respectivamente [155, 156].

A estrutura da montmorilonita é praticamente destruída devido às condições de produção do catalisador K-10, resultando em um sólido com teor considerável de minerais acessórios, ao contrário do que ocorreu na síntese dos materiais baseados na ativação com ácido fosfórico nas condições empregadas e discutidas anteriormente (**Figura 17**).

As vibrações observadas no espectro de FTIR do sólido K-10 (**Figura 54**) são semelhantes às dos materiais obtidos a partir da ativação ácida da montmorilonita STx1 e SWy2 com o ácido fosfórico (**Figuras 18 e 50 e Tabelas 2,20**). Vibrações em 3628 e 3440 cm^{-1} se devem a estiramentos O-H de grupamentos hidroxila estruturais e de moléculas de água de hidratação, respectivamente; vibrações Si-O em 1045 cm^{-1} ; deformação Al-Al-OH em 915 cm^{-1} ; impurezas de sílica livre em 793 cm^{-1} e 690 cm^{-1} (como verificado pela técnica

de XRD – **Figura 53**); 615 cm^{-1} para o acoplamento Al-O e Si-O fora do plano; 526 e 468 cm^{-1} deformações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente [129].

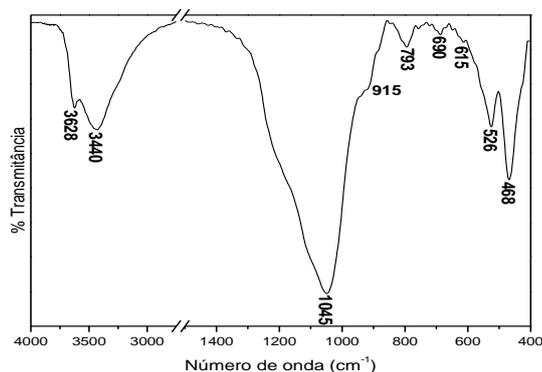


FIGURA 54. ESPECTRO DE FTIR DO CATALISADOR K-10.

A presença de sítios ácidos no catalisador K-10 foi avaliada qualitativamente pela análise do espectro de FTIR para a piridina sorvida no material (**Figura 55**) e quantitativamente por TGA/DTG pela análise da quantidade de piridina sorvida, e pela titulação potenciométrica com n-butilamina. A atribuição do espectro de FTIR da piridina sorvida no catalisador K-10 é mostrada na **Tabela 8**.

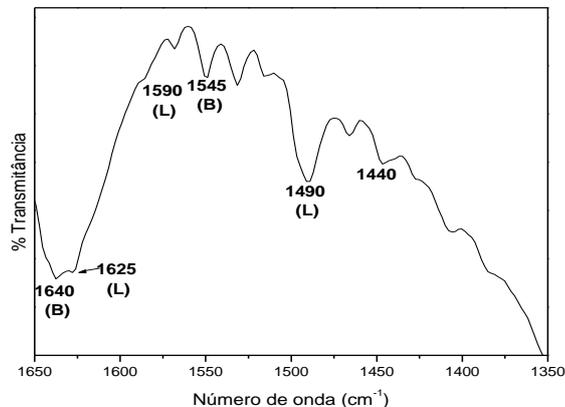


FIGURA 55. ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA AMOSTRA K-10.

A amostra K-10 apresenta no espectro de FTIR da piridina sorvida picos de vibrações bem definidos referentes a sítios ácidos de Lewis (1440 ; 1490 ; 1590 e 1626 cm^{-1}) e Brönsted (1545 e 1640 cm^{-1}). A banda em 1440 cm^{-1} indica piridina sorvida. As vibrações observadas para este material estão de acordo com relatos da literatura [42].

O material K-10 apresenta propriedades texturais como área superficial de $268,40\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, volume de poro de $0,353\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e poros com raio médio de $17,39\text{ \AA}$. Estes dados estão de acordo com especificações do produtor [157].

Pela análise da diferença de massa entre a amostra com e sem piridina sorvida pela técnica de TGA foi verificado um teor de $219 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (piridina/massa de catalisador), enquanto que pela técnica de titulação potenciométrica a quantidade de sítios ácidos foi de $278 \mu\text{eq.g}^{-1}$ (n-butilamina/massa de catalisador). O potencial inicial do catalisador K-10 é de 309 mV, o qual indica a presença de sítios ácidos muito fortes.

A **Figura 56** mostra a isoterma de adsorção/desorção de nitrogênio do catalisador K-10. O perfil da curva é muito semelhante ao reportado na literatura, onde a curva e a histerese são do tipo IV e H3, respectivamente, de acordo com as classificações da IUPAC e relatos da literatura [75, 131, 158]. A abertura da curva na pressão relativa próxima à 0,4 indica a presença de pequenos mesoporos no adsorbato [75, 131]. Já a histerese verificada caracteriza partículas em forma de placas dando origem a poros em forma de fendas [130], também indicando a presença de mesoporosidade [128].

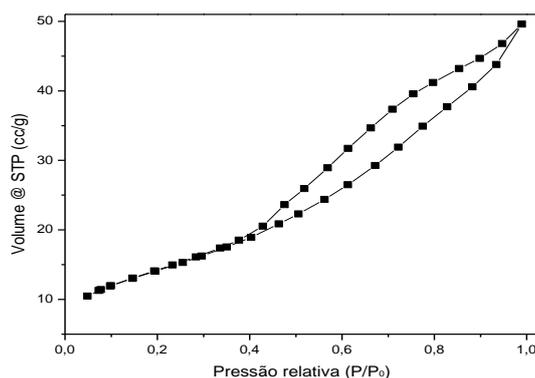


FIGURA 56. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO PARA O CATALISADOR K-10.

4.5.1. Reações de Esterificação Utilizando o Catalisador K-10

A **Tabela 23** mostra gráficos em forma de cubo com as condições experimentais de planejamentos fatoriais 2^3 juntamente com as conversões a ésteres metílicos dos ácidos láurico, esteárico e oleico, obtidas nas diferentes condições experimentais de reação empregando o catalisador K-10. Também são mostrados os efeitos das variáveis analisadas e as condições experimentais onde foram obtidos os melhores resultados a partir de planejamentos fatoriais.

Em todas as reações de esterificação dos diferentes ácidos em que o

material K-10 foi aplicado como catalisador as conversões com a presença do sólido foram consideravelmente superiores aos brancos de reações obtidos nas mesmas condições experimentais (valores para os brancos de reações estão descritos nas **Tabelas 12, 13 e 14**).

Para as reações de esterificação dos ácidos láurico, esteárico e oleico foram obtidos até 96,44 (Reação 59); 97,17 (Reação 61) e 96,63% (Reação 63) de ésteres metílicos, respectivamente, estas conversões quando comparadas aos brancos demonstram ganhos de conversão de 26,65; 25,03 e 15,28 p.p., respectivamente.

Em todos os casos mostrados pela **Tabela 23** os efeitos das variáveis são estatisticamente significativos, pois a diferença entre os valores dos efeitos e o valor $t_{\alpha} \times D.P.$ são diferentes de zero.

Para o planejamento fatorial das reações de esterificação metílica do ácido láurico são observadas contribuições positivas na conversão quando do aumento das variáveis razão molar (0,81) e teor de catalisador (0,99), contrariamente ao efeito apresentado pela variável temperatura que foi de -0,22 p.p., cujo valor está próximo do desvio. O efeito de segunda ordem que contribui para maiores conversões a Laurato de metila é a interação entre a temperatura e a razão molar, outras interações de segunda e terceira ordem não apresentam efeitos positivos.

Se os resultados obtidos no planejamento fatorial das reações de esterificação metílica do ácido láurico fossem submetidos a um modelo matemático linear, 96,114% dos resultados seriam explicados por este modelo (valor do coeficiente de determinação do modelo, verificado pela Análise de Variância, ANOVA), pois os resultados experimentais apresentariam um pequeno desvio em relação à curva prevista pelo modelo, ou seja, os dados previstos pelo modelo estão em boa concordância com os dados observados experimentalmente.

No planejamento fatorial para a esterificação do ácido esteárico com metanol, aumentos das variáveis temperatura, razão molar e teor de catalisador, isoladamente conduzem a maiores conversões, pois os efeitos obtidos para estas variáveis são positivos e de magnitude significativa. Os efeitos de segunda ordem apresentam valores negativos, porém o efeito de interação entre as três variáveis ($T \times R \times CAT$) é positivo, indicando que aumentos simultâneos nestas, conduzem

a maiores conversões a estearato de metila, nas condições avaliadas.

TABELA 23. RESULTADOS PARA PLANEJAMENTOS FATORIAIS 2^3 PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DOS ÁCIDOS LÁURICO, ESTEÁRICO E OLEICO, UTILIZANDO O CATALISADOR K-10.

Ácido Láurico																																							
Representação gráfica	Efeitos do planejamento fatorial																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Fator</th> <th>Efeito</th> <th>D.P.</th> <th>$t_8 \times D.P.$</th> <th>R^2 (ANOVA)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Média Global</td> <td>95,17</td> <td>0,10</td> <td>0,23</td> <td rowspan="8">0,96114 (96,114%)</td> </tr> <tr> <td>T</td> <td>-0,32</td> <td>0,24</td> <td>0,55</td> </tr> <tr> <td>RM</td> <td>0,81</td> <td>0,24</td> <td>0,55</td> </tr> <tr> <td>CAT</td> <td>0,99</td> <td>0,24</td> <td>0,55</td> </tr> <tr> <td>TxRM</td> <td>0,82</td> <td>0,24</td> <td>0,55</td> </tr> <tr> <td>TxCAT</td> <td>-0,72</td> <td>0,24</td> <td>0,55</td> </tr> <tr> <td>RMxCAT</td> <td>-0,96</td> <td>0,24</td> <td>0,55</td> </tr> <tr> <td>TxRMxCAT</td> <td>-0,72</td> <td>0,24</td> <td>0,55</td> </tr> </tbody> </table>	Fator	Efeito	D.P.	$t_8 \times D.P.$	R^2 (ANOVA)	Média Global	95,17	0,10	0,23	0,96114 (96,114%)	T	-0,32	0,24	0,55	RM	0,81	0,24	0,55	CAT	0,99	0,24	0,55	TxRM	0,82	0,24	0,55	TxCAT	-0,72	0,24	0,55	RMxCAT	-0,96	0,24	0,55	TxRMxCAT	-0,72	0,24	0,55
	Fator	Efeito	D.P.	$t_8 \times D.P.$	R^2 (ANOVA)																																		
	Média Global	95,17	0,10	0,23	0,96114 (96,114%)																																		
	T	-0,32	0,24	0,55																																			
	RM	0,81	0,24	0,55																																			
	CAT	0,99	0,24	0,55																																			
	TxRM	0,82	0,24	0,55																																			
	TxCAT	-0,72	0,24	0,55																																			
RMxCAT	-0,96	0,24	0,55																																				
TxRMxCAT	-0,72	0,24	0,55																																				
<p>Maior conversão: Reação 59 (96,44) Condições: T = 160, RM = 12:1 e CAT = 8% Ganho de conversão: 26,65 Maior ganho de conversão: Reação 60 (26,97 p.p.)</p>																																							
Ácido Esteárico																																							
Representação gráfica	Efeitos do planejamento fatorial																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Fator</th> <th>Efeito</th> <th>D.P.</th> <th>$t_8 \times D.P.$</th> <th>R^2 (ANOVA)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Média Global</td> <td>93,31</td> <td>0,66</td> <td>1,52</td> <td rowspan="8">0,95333 (95,333%)</td> </tr> <tr> <td>T</td> <td>6,21</td> <td>1,26</td> <td>2,91</td> </tr> <tr> <td>RM</td> <td>2,53</td> <td>1,26</td> <td>2,91</td> </tr> <tr> <td>CAT</td> <td>3,96</td> <td>1,26</td> <td>2,91</td> </tr> <tr> <td>TxRM</td> <td>-1,28</td> <td>1,26</td> <td>2,91</td> </tr> <tr> <td>TxCAT</td> <td>-4,94</td> <td>1,26</td> <td>2,91</td> </tr> <tr> <td>RMxCAT</td> <td>-2,6</td> <td>1,26</td> <td>2,91</td> </tr> <tr> <td>TxRMxCAT</td> <td>2,18</td> <td>1,26</td> <td>2,91</td> </tr> </tbody> </table>	Fator	Efeito	D.P.	$t_8 \times D.P.$	R^2 (ANOVA)	Média Global	93,31	0,66	1,52	0,95333 (95,333%)	T	6,21	1,26	2,91	RM	2,53	1,26	2,91	CAT	3,96	1,26	2,91	TxRM	-1,28	1,26	2,91	TxCAT	-4,94	1,26	2,91	RMxCAT	-2,6	1,26	2,91	TxRMxCAT	2,18	1,26	2,91
	Fator	Efeito	D.P.	$t_8 \times D.P.$	R^2 (ANOVA)																																		
	Média Global	93,31	0,66	1,52	0,95333 (95,333%)																																		
	T	6,21	1,26	2,91																																			
	RM	2,53	1,26	2,91																																			
	CAT	3,96	1,26	2,91																																			
	TxRM	-1,28	1,26	2,91																																			
	TxCAT	-4,94	1,26	2,91																																			
RMxCAT	-2,6	1,26	2,91																																				
TxRMxCAT	2,18	1,26	2,91																																				
<p>Maior conversão: Reação 61 (97,17) Condições: T = 160, RM = 12:1 e CAT = 8% Ganho de conversão: 25,03 Maior ganho de conversão: Reação 62 (39,78 p.p.)</p>																																							
Ácido Oleico																																							
Representação gráfica	Efeitos do planejamento fatorial																																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Fator</th> <th>Efeito</th> <th>D.P.</th> <th>$t_8 \times D.P.$</th> <th>R^2 (ANOVA)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Média Global</td> <td>93,99</td> <td>0,14</td> <td>0,32</td> <td rowspan="8">0,99094 (99,064%)</td> </tr> <tr> <td>T</td> <td>3,21</td> <td>0,33</td> <td>0,76</td> </tr> <tr> <td>RM</td> <td>-0,06</td> <td>0,33</td> <td>0,76</td> </tr> <tr> <td>CAT</td> <td>3,76</td> <td>0,33</td> <td>0,76</td> </tr> <tr> <td>TxRM</td> <td>0,44</td> <td>0,33</td> <td>0,76</td> </tr> <tr> <td>TxCAT</td> <td>-2,76</td> <td>0,33</td> <td>0,76</td> </tr> <tr> <td>RMxCAT</td> <td>-0,12</td> <td>0,33</td> <td>0,76</td> </tr> <tr> <td>TxRMxCAT</td> <td>-1,62</td> <td>0,33</td> <td>0,76</td> </tr> </tbody> </table>	Fator	Efeito	D.P.	$t_8 \times D.P.$	R^2 (ANOVA)	Média Global	93,99	0,14	0,32	0,99094 (99,064%)	T	3,21	0,33	0,76	RM	-0,06	0,33	0,76	CAT	3,76	0,33	0,76	TxRM	0,44	0,33	0,76	TxCAT	-2,76	0,33	0,76	RMxCAT	-0,12	0,33	0,76	TxRMxCAT	-1,62	0,33	0,76
	Fator	Efeito	D.P.	$t_8 \times D.P.$	R^2 (ANOVA)																																		
	Média Global	93,99	0,14	0,32	0,99094 (99,064%)																																		
	T	3,21	0,33	0,76																																			
	RM	-0,06	0,33	0,76																																			
	CAT	3,76	0,33	0,76																																			
	TxRM	0,44	0,33	0,76																																			
	TxCAT	-2,76	0,33	0,76																																			
RMxCAT	-0,12	0,33	0,76																																				
TxRMxCAT	-1,62	0,33	0,76																																				
<p>Maior conversão: Reação 63 (96,63) Condições: T = 160, RM = 6:1 e CAT = 12% Ganho de conversão: 15,28 p.p. Maior ganho de conversão: Reação 64 (35,53p.p.)</p>																																							

T = temperatura em °C; RM = razão molar álcool:ácido láurico; CAT = teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; os símbolos +, - e 0 representam o maior, menor e ponto central do planejamento fatorial; * = ausência de catalisador. t_8 – ponto de probabilidade da distribuição t com $u = 8$ graus de liberdade e 95% de confiança = 2,306.

Pela análise de variância dos dados experimentais observados, obteve-se R^2 com valor de (0,95333) onde 95,333% dos dados são explicados pelo modelo, indicando assim como para as reações de esterificação metílica do ácido láurico

uma boa concordância entre os dados previstos com os observados experimentalmente.

Para o planejamento fatorial das reações de esterificação metílica do ácido oleico comercial, as variáveis temperatura e teor de catalisador apresentam efeitos positivos, enquanto que a razão molar não mostra significância, pois seu valor de efeito é próximo a zero. Assim como no caso do planejamento fatorial das reações de esterificação do ácido láurico, o único efeito de interação entre duas variáveis que contribui positivamente é TxRM, enquanto que os outros efeitos de segunda e terceira ordem não favorecem maiores conversões do ácido oleico. O valor do coeficiente de determinação do modelo matemático obtido com os dados experimentais observados é de 0,99094, onde 99,094% dos dados são explicados pelo modelo. O resultado obtido para R^2 da ANOVA dos resultados da esterificação do ácido oleico é o melhor entre os dados observados para os ácidos láurico e esteárico.

O catalisador K-10 foi submetido a ensaios de reuso em reações de esterificação metílica do ácido láurico, nas condições da Reação 59 (**Tabela 23**), as conversões obtidas são mostradas na **Tabela 24**.

TABELA 24. REUSO DO CATALISADOR K-10 EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM METANOL.

Reação	Titulação		Catalisador recuperado (%)
	% Acidez	% Conversão	
Reação 59 – 1º uso	3,56 ± 0,28	96,44	100,04
Reação 59 – 2º uso	4,87 ± 0,06	95,13	125,10
Reação 59 – 3º uso	4,64 ± 0,21	95,36	101,98
Reação 59 – 4º uso	3,95 ± 0,21	96,05	86,76

O catalisador K-10 apresentou no segundo ciclo de uso queda na conversão em relação ao primeiro ciclo, porém a partir do terceiro ciclo ocorreu aumento de conversão. Este comportamento é semelhante ao apresentado pelo catalisador STx1-P0,5M2h (**Figura 40**).

Nas **Figuras 57** e **58** são mostrados os espectros de FTIR e difratogramas de raios X, respectivamente, do catalisador após os ciclos de reuso descritos na **Tabela 24**.

O espectro do catalisador após o primeiro ciclo de uso (**Figura 57b**) não apresenta diferenças substanciais em comparação ao catalisador antes do uso (**Figura 57a**), refletindo na manutenção da estrutura do material, como pode ser observado pelo difratograma de raios X destas amostras, mostrado pelas **Figuras**

58a e b, onde os padrões de difração dos materiais são semelhantes, porém, após o primeiro ciclo de uso o catalisador apresenta um pico largo e mal definido em $5,48^\circ$. É verificada ainda a manutenção do pico referente ao plano 020 da montmorilonita.

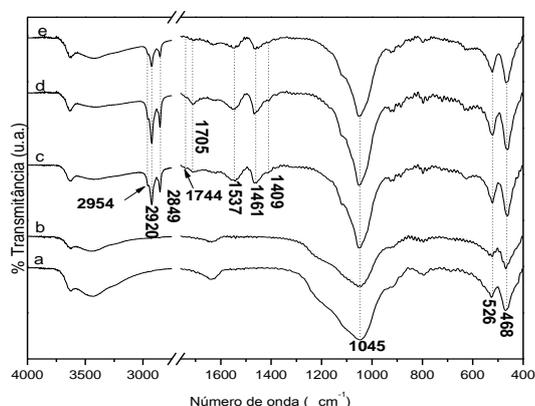


FIGURA 57. ESPECTROS DE FTIR PARA O CATALISADOR K-10 ANTES (a) E APÓS QUATRO CICLOS DE USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO (b-e).

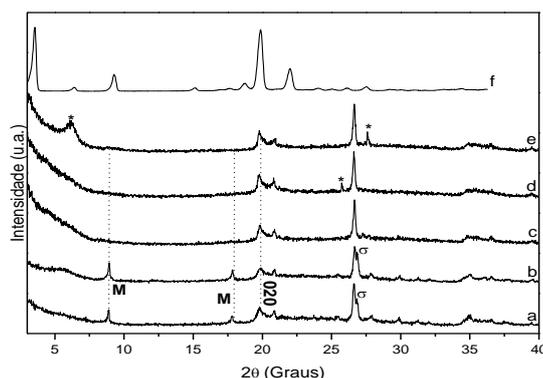


FIGURA 58. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA O CATALISADOR K-10 ANTES (a) E APÓS CICLOS DE USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO SEGUNDO CICLO DE USO (b-e). ÁCIDO LÁURICO (f).

Para os espectros de FTIR de ciclos de reuso subsequentes (**Figura 57c-e**) são verificados perfis semelhantes entre si, mas diferentes ao primeiro ciclo de uso. As bandas em 1045 (Si-O), 526 (Al-O-Si) e 468 cm^{-1} (Si-O-Si) ^[129] se apresentam mais finas e melhores definidas, indicando que o material possivelmente sofreu alterações estruturais. Outras diferenças observadas nos espectros supracitados em relação ao material sem ter sido utilizado e após o primeiro ciclo de uso são as presenças de vibrações na região entre $3000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, para melhor visualização destas bandas, esta região foi expandida e é mostrada na **Figura 59** e as atribuições das vibrações são mostradas na **Tabela 25**.

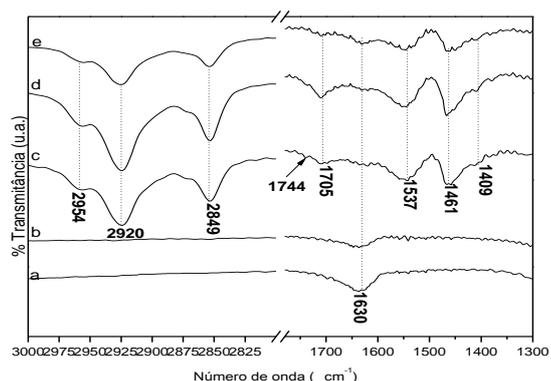


FIGURA 59. AMPLIAÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR PARA O CATALISADOR K-10 ANTES (a) E APÓS QUATRO CICLOS DE USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÁLICA DO ÁCIDO LÁURICO (b-e).

Após o segundo ciclo de catálise (**Figura 59 c-e**) a amostra K-10 apresenta bandas referentes a compostos orgânicos em 2954; 2920 e 2849 cm^{-1} para os estiramentos antissimétricos e simétricos do grupo CH_3 , e simétrico do grupamento CH_2 , respectivamente ^[159]. A vibração em 1461 cm^{-1} se refere a deformação angular de C-H em carbonos metilênicos. A banda em 1630 cm^{-1} de deformação OH da água ^[130] diminui consideravelmente de intensidade, indicando que o material possivelmente começou a apresentar ambiente interlamelar hidrofóbico (lipofílico). A ausência de pico com intensidade considerável em 1744 cm^{-1} para a presença de ácido carboxílico livre juntamente com vibrações do ânion carboxilato em 1537 e 1409 cm^{-1} sugerem a possível formação de alguma espécie de carboxilato metálico derivado do ácido láurico formado durante o processo de esterificação ao qual o catalisador foi submetido ^[160].

TABELA 25. ATRIBUIÇÕES DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DO CATALISADOR K-10 APÓS OS CICLOS DE USO ^[130, 159, 160].

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
2954	Estiramento antissimétrico de grupamentos CH_3
2920	Estiramento antissimétrico de grupamentos CH_3
2849	Estiramento simétrico de grupamentos CH_2
1744	Presença de ácido carboxílico
1705	Vibração C=O
1630	Deformação OH da água
1537	Vibração do ânion carboxilato
1461	Deformação angular de C-H em carbonos metilênicos
1409	Deformação axial do ânion carboxilato

Análises dos difratogramas de raios X (**Figura 58**) do segundo ao quarto ciclo de uso do catalisador K-10 mostram a formação de um pico largo abaixo de $7,5^\circ$ (em 2θ) e diminuição de intensidade dos picos característicos do argilomineral moscovita (M) após o primeiro ciclo de uso, desaparecendo completamente a partir do terceiro ciclo (**Figura 58c**), indicando a possível

formação de nova fase no material. Picos distintos ao mostrados no precursor são indicados por (*) nos difratogramas do terceiro e quarto ciclo de uso (**Figura 58d e e**), estes novos picos não correspondem a contaminações por ácido láurico (**Figura 58f**), e se devem possivelmente a formação de nova(s) fase(s), como descrito anteriormente.

O material K-10 consiste de uma mistura de óxidos, onde se acredita que os cátions que foram lixiviados durante os ciclos de uso consecutivos aos quais o material foi submetido, acarretando na possível formação de novas fases de carboxilatos, tais observações são coerentes com a análise pela técnica de FTIR (**Figuras 57 e 59**). Comportamentos semelhantes já foram verificados quando do emprego de óxidos metálicos como catalisadores em reações de esterificação do ácido láurico em condições experimentais semelhantes às empregadas neste trabalho ^[18].

Como mostrado na **Tabela 25**, no primeiro ciclo de catálise foram recuperados 100% de catalisador, e esta amostra não apresentou sinais de contaminação de espécies orgânicas pelas técnicas de FTIR e XRD, **Figuras 57 e 58**, respectivamente. Para o segundo ciclo de uso, foram recuperados 125,10% de material sólido, este excesso de massa de aproximadamente 25% é atribuído possivelmente a espécies baseadas na formação de nova fase cristalina no material, como discutido para o espectro de FTIR e difratograma de raios X desta amostra.

O teor de catalisador recuperado no terceiro ciclo foi de 101,98%, onde não foram verificadas variações significativas de massa e em seu espectro de FTIR, quando comparada ao segundo ciclo de uso. No quarto ciclo de uso a massa recuperada foi de 86,76%. A perda de massa neste último ciclo corrobora com a diminuição das bandas de compostos orgânicos em 2954; 2920; 2849 e 1461 cm^{-1} em seu espectro de FTIR (**Figura 59d**), em comparação ao segundo e terceiro ciclos de catálise.

As propriedades ácidas do catalisador K-10 antes e após ciclos de uso são mostradas na **Tabela 26**.

A densidade de sítios ácidos do catalisador K-10 aumenta até o terceiro ciclo de uso, e para o quarto ciclo verifica-se uma diminuição nesta propriedade em comparação ao terceiro ciclo de uso. O aumento na densidade de acidez no material após ter sido reutilizado pode ser relacionado com a presença de matéria

orgânica, como verificado pela técnica de FTIR destas amostras (**Figura 57**).

TABELA 26. PROPRIEDADES ÁCIDAS DO CATALISADOR K-10 ANTES E APÓS USO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÉLICA DO ÁCIDO LÁURICO.

Amostra	Acidez ($\mu\text{eq n-butilamina/g}$)	Força ácida (mV)
K-10	278	309
Reação 59 – 1 ciclo	438	412
Reação 59 – 2 ciclo	561	126
Reação 59 – 3 ciclo	872	54
Reação 59 – 4 ciclo	779	75

Em relação à força dos sítios ácidos, é observado um aumento após o primeiro ciclo de uso seguido de uma queda no segundo e terceiro ciclos, voltando a aumentar no quarto ciclo de uso, esse comportamento pode ser justificado pela possível formação de nova fase cristalina no material, como verificado pela técnica de FTIR e XRD (**Figuras 57 e 58**). É conhecido na literatura que lauratos metálicos apresentam boa atividade catalítica em reações de esterificação do ácido láurico ^[161], esta observação juntamente com a boa atividade catalítica do material após reuso reforça a possível formação destas espécies.

Foi realizado um planejamento fatorial para reações de esterificação etílica do ácido láurico utilizando como catalisador o sólido K-10. A **Tabela 27** demonstra os resultados obtidos e a **Tabela 28** sumariza os efeitos das variáveis analisadas e contém um gráfico em forma de cubo representando os resultados obtidos no planejamento fatorial.

Pelos efeitos das variáveis analisadas no planejamento fatorial mostrado na **Tabela 28**, observa-se que os efeitos de primeira ordem que contribuíram significativamente para maiores conversões a laurato de etila foram os aumentos na temperatura e no teor de catalisador, enquanto que a variável razão molar (álcool: ácido graxo) proporcionou valor de efeito próximo ao desvio padrão. Para o efeito do aumento na temperatura a contribuição para maiores conversões é verificado comparando-se as reações conduzidas sob 140 °C com as realizadas sob 160 °C, onde para esta última temperatura as conversões foram superiores. A mesma tendência é observada comparando-se as reações quando da aplicação de 8% de catalisador com aquelas quando estiveram presentes 12% de material sólido.

Os efeitos de segunda e terceira ordem foram significativos porém com menor magnitude em comparação aos efeitos de primeira ordem.

TABELA 27. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO O CATALISADOR K-10.

Ensaio	Condições experimentais			Resultados (titulação) **		Ganho de conversão
	T (°C)	RM	CAT	Acidez (%)	Conversão (%)	Pontos percentuais
Branco 26	140	6:1	*	50,15 ± 1,19	49,85	-
Branco 27	160	6:1	*	28,30 ± 0,47	71,70	-
Branco 28	150	9:1	*	47,88 ± 0,92	52,12	-
Branco 29	140	12:1	*	65,88 ± 0,94	34,12	-
Branco 30	160	12:1	*	53,36 ± 1,37	43,64	-
Reação 65	140 (-)	6:1 (-)	8 (-)	25,99 ± 0,49	74,01	24,16
Reação 66	160 (+)	6:1 (-)	8 (-)	14,13 ± 0,18	85,87	14,17
Reação 67	140 (-)	12:1 (+)	8 (-)	36,79 ± 0,18	63,21	29,09
Reação 68	160 (+)	12:1 (+)	8 (-)	21,97 ± 0,09	78,03	34,39
Reação 69	140 (-)	6:1 (-)	12 (+)	15,66 ± 0,39	84,34	34,49
Reação 70	160 (+)	6:1 (-)	12 (+)	6,09 ± 0,24	93,91	21,61
Reação 71	140 (-)	12:1 (+)	12 (+)	29,84 ± 0,08	70,16	36,04
Reação 72	160 (+)	12:1 (+)	12 (+)	4,94 ± 0,46	95,06	51,42
Reação 73	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	7,24 ± 0,07	92,76	40,64
Reação 74	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	6,84 ± 0,10	93,15	41,03
Reação 75	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	7,44 ± 0,14	92,56	40,44

*T = temperatura em °C; RM = razão molar álcool:ácido láurico; CAT= teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; os símbolos +, - e 0 representam o maior, menor e ponto central do planejamento fatorial; * = ausência de catalisador. t_{α} – ponto de probabilidade da distribuição t com $u = 8$ graus de liberdade e 95% de confiança = 2,306. ¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCs Ca-5a-40.*

Foi realizada a análise de variância, ANOVA, para o planejamento fatorial anteriormente citado. O valor para o coeficiente R^2 foi de 0,73084, onde 73,084% dos dados são explicados pelo modelo matemático, tal valor indica que os valores previstos pelo modelo estão significativamente distantes dos valores obtidos experimentalmente, isso se deve possivelmente ao alto valor de desvio padrão dos efeitos das variáveis analisadas no planejamento fatorial, indicando que podem haver erros experimentais no estudo realizado.

Vale destacar a conversão obtida na Reação 72, onde foram empregadas como condições experimentais temperatura de 160 °C, razão molar 12:1 e 12% de catalisador, nestas condições obteve-se 95,06% de laurato de etila. A boa conversão é surpreendente quando comparada ao emprego de outros catalisadores, pois o etanol geralmente conduz a menores conversões devido a um maior impedimento estérico, conduzindo a maiores dificuldades na aproximação com o grupo funcional do ácido carboxílico em comparação ao metanol [150, 151], sendo necessário maior tempo de reação para se obter boas conversões [162]. Este resultado demonstra a boa atividade catalítica do material frente a reações de esterificação.

4.5.2. Avaliação da Presença de Água em Reações de Esterificação com o catalisador K-10

TABELA 28. RESULTADOS PARA PLANEJAMENTOS FATORIAIS 2³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DOS ÁCIDOS LÁURICO, ESTEÁRICO E OLEICO, UTILIZANDO O CATALISADOR K-10.

Esterificação etílica do ácido láurico					
Representação gráfica	Efeitos do planejamento fatorial				
	Fator	Efeito	D.P.	t ₈ D.P.	
	Média Global	83,91	3,15	7,26	0,73084 (73,084%)
	T	15,29	7,39	17,04	
	RM	-7,92	7,39	17,04	
	CAT	10,59	7,39	17,04	
	TxRM	4,57	7,39	17,04	
	TxCAT	1,95	7,39	17,04	
	RMxCAT	1,40	7,39	17,04	
TxRMxCAT	3,09	7,39	17,04		
<p>Maior conversão: Reação 72 (95,06) Condições: T = 160, RM = 12:1 e CAT = 12% Ganho de conversão: 51,42 p.p.</p>					

T = temperatura em °C; RM = razão molar álcool:ácido láurico; CAT=teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; os símbolos +, - e 0 representam o maior, menor e ponto central do planejamento fatorial; * = ausência de catalisador. t₈ – ponto de probabilidade da distribuição t com 8 graus de liberdade e 95% de confiança = 2,306.

A **Tabela 29** mostra conversões a laurato de metila com o emprego do catalisador K-10 na presença de teores de água, as reações foram conduzidas nas mesmas condições experimentais que a Reação 59 (T = 160 °C, RM = 12:1 e %CAT = 8).

TABELA 29. EXPERIMENTOS DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO COM ADIÇÃO DE ÁGUA.

Experimento	Teor de água (%)	Titulação	
		Acidez	Conversão
RW – 05	0,05	3,58 ± 0,33	96,42
RW – 06	1	3,80 ± 0,44	96,20
RW – 07	5	4,46 ± 0,40	95,54
RW – 08	10	5,66 ± 0,43	94,34

Pelos resultados da **Tabela 29** verifica-se uma boa atividade catalítica do material até mesmo quando da presença de 10% de água no meio reacional.

O material K-10 se mostrou menos sensível à presença de água no meio reacional em comparação ao material STx1-P0,5M2h, pois nas mesmas condições reacionais este último catalisador se mostrou menos ativo cataliticamente. Por esta comparação acredita-se que o catalisador K-10 apresenta uma maior densidade de sítios ativos, onde a presença de 10% de água (teor em relação a massa de ácido graxo) causou uma diminuição em apenas 2,1 p.p. em relação a reação sem a presença de água, enquanto que esta diferença para o material STx1-P0,5M2h foi de 5,96 p.p..

Para o catalisador K-10, também é verificada por este estudo a possibilidade do emprego do material em materiais graxos de baixa qualidade contendo teores de água significativos.

4.6. TENTATIVA DE PILARIZAÇÃO DA MONTMORILONITA (STx1) COM ZIRCÔNIO

Nas **Figuras 60 e 61** são mostrados os difratogramas de raios X e os espectros de FTIR, respectivamente, do precursor STx1, montmorilonita saturada com íons sódio, amostra pilarizada com zircônio STx1-ZrO₂ e do óxido de zircônio ZrO₂.

Os picos (001, 003 e 020) são indexados no difratograma de raios X da montmorilonita (**Figura 60a**), de acordo com dados obtidos da literatura [125]. Para os difratogramas a-c, verificam-se dois picos na região entre 18-24° (em 2θ), sendo o primeiro referente ao plano (020) da montmorilonita, e um segundo pico em 21,8° (em 2θ), devido à presença da impureza Opala-CT (minerais como a cristobalita e tridimita) [126].

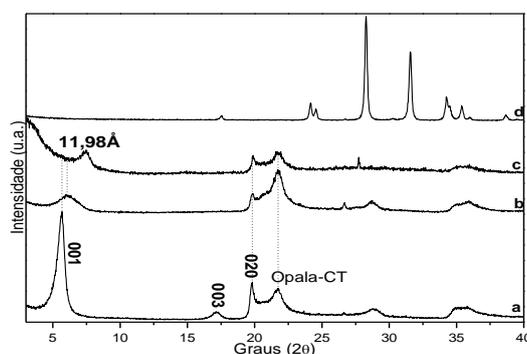


FIGURA 60. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MONTMORILONITA STx1 (a), MONTMORILONITA SATURADA COM CLORETO DE SÓDIO Na-STx1 (b), AMOSTRA PILARIZADA COM ZIRCÔNIO STx1-ZrO₂ (c) E ÓXIDO DE ZIRCÔNIO ZrO₂(d).

Para a amostra pilarizada (**Figura 60c**) o pico em 11,98 Å (7,38° em 2θ) possivelmente é uma reflexão múltipla do plano (00l) da montmorilonita, pois no difratograma desta amostra verifica-se um pico largo compreendendo a região entre 3 e 6,30° (em 2θ), o pico observado indica a manutenção do perfil lamelar do material após os processos de modificação empregados. Uma análise da região anteriormente citada, a partir de um ângulo inicial menor que 3° definiria

melhor a região analisada e o valor da distância basal poderiam ser atribuídos com maior confiança, pois é conhecida na literatura a intercalação/pilarização com espécies de zircônio compreendendo distâncias basais na faixa de 12,6-22,1Å em diferentes argilominerais, sintetizadas por procedimentos experimentais semelhantes ao empregado neste trabalho [117, 163].

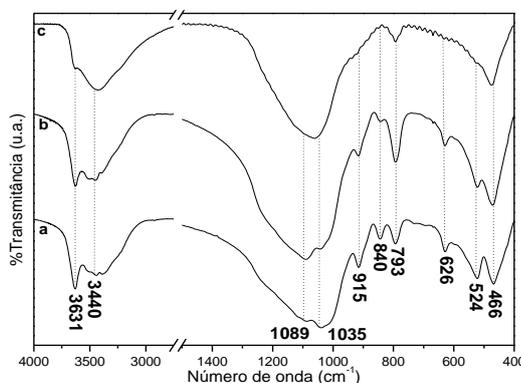


FIGURA 61. ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1 (a), MONTMORILONITA SATURADA COM CLORETO DE SÓDIO Na-STx1 (b), AMOSTRA PILARIZADA COM ZIRCÔNIO STx1-ZrO₂ (c) E ÓXIDO DE ZIRCÔNIO ZrO₂(d).

O difratograma do óxido de zircônio é mostrado na **Figura 60d**, com o objetivo de demonstrar a possível formação desta espécie devido aos processos envolvidos no procedimento empregado, sendo que no difratograma da amostra pilarizada (**Figura 60c**) não são observados picos característicos do óxido, indicando que etapas envolvidas na síntese do material conduziram à intercalação de espécies oligoméricas de zircônio (tetrâmeros/octâmeros), os quais são formados devido ao equilíbrio químico da solução aquosa do óxido de zircônio [95].

No espectro de FTIR da amostra pilarizada (**Figura 61c**) verifica-se que as vibrações características da montmorillonita (**Figura 61a e b**) em 524, 626, 840, 915 e 1035 cm⁻¹ diminuem drasticamente de intensidade após o processo de pilarização, sendo estas vibrações dos cátions octaédricos Al³⁺ e Mg²⁺, prevalecendo vibrações referentes a espécies Si-O em 466 e 1035 cm⁻¹. Isso indica que houve a lixiviação de alumínio e magnésio da estrutura do precursor montmorillonita, tal fato se deve ao pH ácido da solução pilarizante, onde a acidez da solução aumentou durante o refluxo tanto da solução pilarizante quanto da mistura desta com o argilomineral [95]. O pico em 793 cm⁻¹ em todos os espectros da **Figura 61** se refere à presença de impurezas de cristobalita, corroborando com a identificação desta espécie pela técnica de difração de raios X destas amostras (**Figura 60**). O pico desta fase torna-se mais intenso que o pico do

plano (020) da montmorilonita. O aumento no teor de cristobalita e derivados de sílica em relação à montmorilonita na amostra pilarizada também é monitorado pelo aumento considerável na intensidade do pico desta(s) espécie(s) no espectro de FTIR.

É conhecido na literatura que o efeito da presença de polioxições de zircônio intercalados na montmorilonita é monitorado por técnicas espectroscópicas em frequências na região de 100 cm^{-1} [164]. Foi realizada a tentativa de caracterizar o material pela técnica de espectroscopia de RAMAN (dados não mostrados), infelizmente com a radiação empregada e disponível no equipamento utilizado, o material apresentou o efeito de fosforescência, não sendo possível verificar picos de vibrações da espécie de interesse.

A **Tabela 30** mostra resultados a respeito de propriedades texturais e ácidas do precursor montmorilonita e da amostra pilarizada.

TABELA 30. PROPRIEDADES TEXTURAS E ÁCIDAS DAS AMOSTRAS STx1 E STx1-ZrO₂.

Amostra	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Sítios ácidos (μmol de piridina.g ⁻¹)	Sítios ácidos ^a (μmol de n-butilamina.g ⁻¹)	Potencial inicial ^a (mV)
STx1	50,03	0,117	219	231	52
STx1-ZrO ₂	232,40	0,139	145	180	252

^a Valores determinados pela técnica de titulação potenciométrica com n-butilamina.

A área superficial da montmorilonita passou de $50,03\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $232,40\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ devido ao processo de pilarização com espécies oligoméricas de zircônio, o valor está de acordo com relatos da literatura [95]. Esse aumento na área superficial se deve à manutenção do perfil lamelar da montmorilonita, juntamente com a formação de pilastras de zircônio em seu espaço interlamelar, como discutido para a técnica de XRD (**Figura 60**), as quais conferem um sistema poroso tridimensional [94, 95].

A propriedade de volume de poro também aumentou, passando de $0,117$ para $0,139\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, este aumento é atribuído às mesmas considerações feitas para a medida de área superficial, além da formação de um novo sistema de poros.

A **Figura 62** mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura da montmorilonita saturada com sódio (Na-STx1) e da amostra pilarizada (STx1-ZrO₂). Pelas micrografias verifica-se de maneira geral que o processo de pilarização da montmorilonita conduziu a um material com cristais menores e com maior regularidade na distribuição de tamanho, o que também contribuiu para a

maior área superficial.

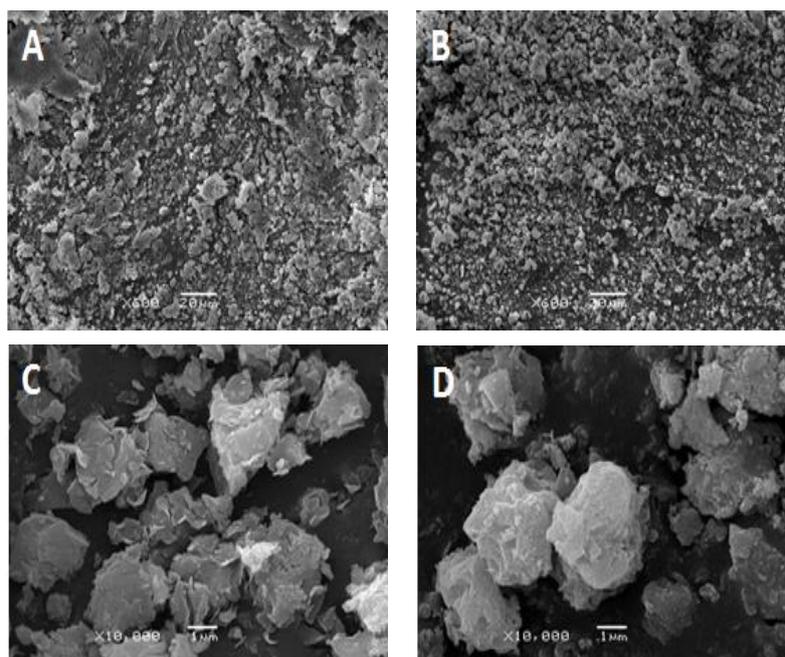


FIGURA 62. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) DAS AMOSTRAS: Na-STx1 (A,C) E STx1-ZrO₂ (B,D).

A morfologia do precursor STx1 foi preservada devido ao processo de pilarização, pois se comparando os perfis dos cristais do precursor (**Figura 62c**) com a amostra pilarizada (**Figura 62d**) verifica-se que estes são semelhantes, corroborando com a caracterização pela técnica de XRD, onde o pico do plano 020 foi mantido após o processo de pilarização, indicando que as alterações significativas possivelmente ocorreram no espaço interlamelar do argilomineral.

A **Figura 63** mostra o espectro de FTIR da amostra STx1-ZrO₂ após ser submetida ao tratamento de sorção de piridina para a avaliação qualitativa da presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. A **Tabela 8** mostra as atribuições das vibrações características da piridina. São verificadas vibrações em 1490 e 1590 cm⁻¹ referente à ligação da piridina a sítios ácidos de Lewis e em 1640 cm⁻¹ para a ligação do cátion piridínio a sítios ácidos de Brønsted [42]. A banda em 1550 cm⁻¹ indica a presença de sítios ácidos de Brønsted que se deve a grupamentos hidroxila ligados a cátions de zircônio e grupamentos hidroxila estruturais da montmorilonita [163]. A vibração em 1577 cm⁻¹ indica a presença de piridina fisissorvida, tal espécie não foi totalmente removida durante o procedimento de desorção da piridina fisicamente ligada [42].

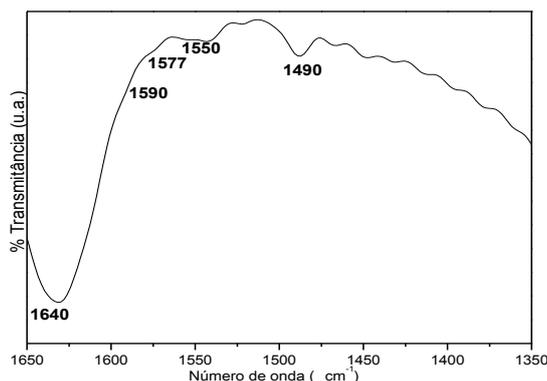


FIGURA 63. ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA AMOSTRA STx1-ZrO₂.

Os sítios ácidos de Lewis se devem possivelmente aos cátions de alumínio e magnésio remanescentes presentes na estrutura da montmorilonita e dos pilares constituídos por zircônio, a estes sua localização é atribuída no espaçamento interlamelar, como discutido pela técnica de XRD (**Figura 61**). Os sítios de Brønsted se devem a grupamentos hidroxila presentes nas estruturas da montmorilonita e das espécies oligoméricas de zircônio.

O precursor e a amostra pilarizada com zircônio foram caracterizados quanto à quantidade e força dos sítios ácidos. Para o precursor STx1 o potencial inicial é de 52 mV, indicando sítios ácidos fortes, enquanto que a amostra pilarizada (STx1-ZrO₂) apresenta potencial de 252 mV, tal valor se refere à sítios ácidos muito fortes. A diferença observada se deve possivelmente a alta acidez de espécies de zircônio intercaladas na matriz montmorilonita, juntamente com espécies de alumínio, magnésio e grupamentos hidroxila.

A amostra STx1 apresenta densidade de sítios ácidos de 231 $\mu\text{eq.g}^{-1}$ (n-butilamina: sólido), enquanto que para a amostra STx1-ZrO₂ o valor demonstrado para esta propriedade foi de 180 $\mu\text{eq.g}^{-1}$ (n-butilamina/sólido).

O número de sítios ácidos determinado pela adsorção de piridina quantificada pela técnica de TGA na amostra STx1-ZrO₂ foi de 145 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (piridina: massa de amostra), enquanto que o precursor STx1 apresenta valor de 219 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Os valores apresentados por este método são próximos aos obtidos pelo método de titulação potenciométrica com n-butilamina (180 e 145 μeq de n-butilamina/g de amostra).

A **Figura 64** mostra espectros de ²⁹Si e ²⁷Al-MASNMR do precursor da pilarização (STx1) e amostra pilarizada (STx1-ZrO₂). Os espectros de ²⁹Si e ²⁷Al-MASNMR da montmorilonita STx-1 (**Figura 64a**), já foram discutidos na ativação

ácida da montmorilonita (secção 4.3, **Figura 46**).

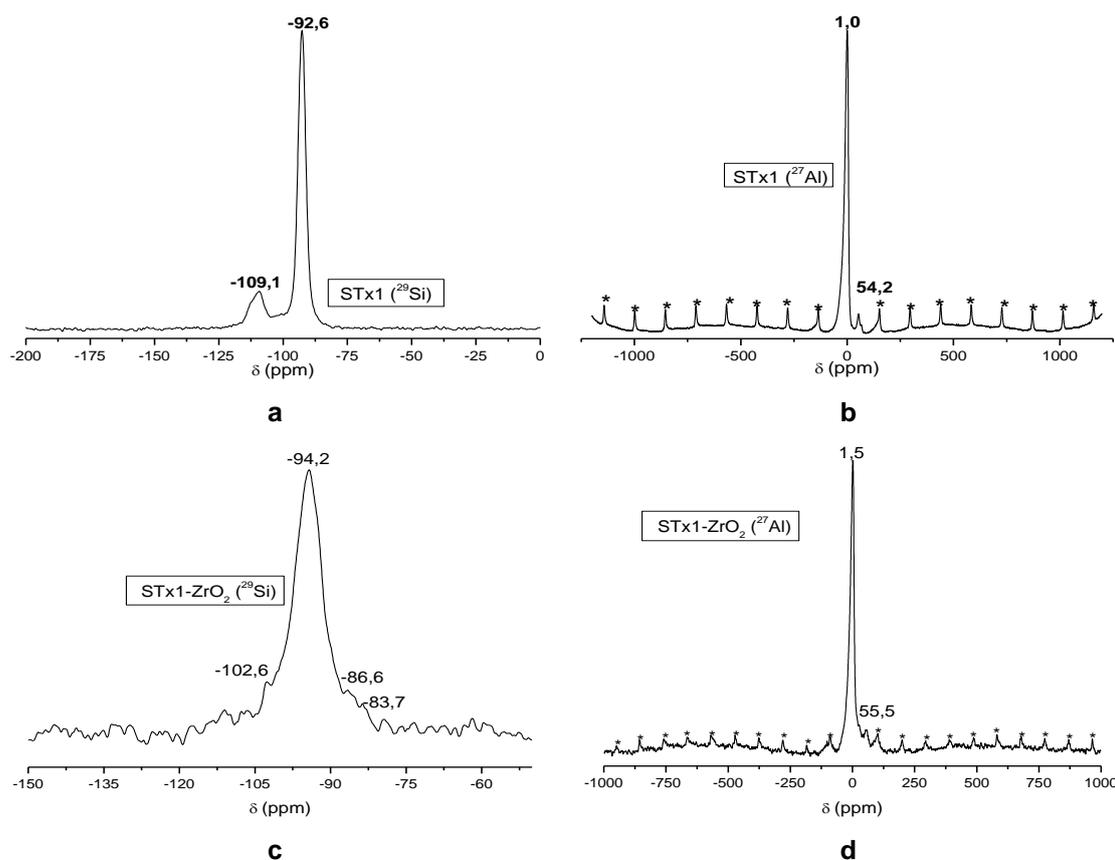


FIGURA 64. ESPECTROS DE ^{29}Si e ^{27}Al MASNMR DA MONTMORILONITA STx1 (a e b) E PARA A AMOSTRA PILARIZADA STx1-ZrO₂ (c e d). *INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDE BANDS).

Para a amostra STx1-ZrO₂ observa-se que o sinal no espectro de ^{29}Si -MASNMR (**Figura 64c**) em -92.6 ppm da montmorilonita é deslocado para -94,2 ppm e se apresenta mais largo, a este fato é atribuído que os sítios tetraédricos de silício sofrem uma leve distorção estrutural devido à interações com os pilares de polióxicações de zircônio. O sinal em δ =-102,6 ppm se deve à formação de unidades (SiO)₃SiOH [138], ou seja, a formação de grupamentos silanol, provenientes da hidroxilação da superfície de sílica da montmorilonita, devido ao pH ácido da solução pilarizante. A presença de grupamentos silanol contribui para o aparecimento do pico em 1640 cm⁻¹ no espectro da piridina adsorvida neste material (**Figura 63**).

O sinal em δ =-86,6 ppm ainda para a amostra STx1-ZrO₂, é atribuído à sítios Si(1Al) [138], o qual se deve possivelmente à pequenas alterações estruturais nas bordas dos cristais da montmorilonita, devido às condições experimentais em que o argilomineral foi submetido.

No espectro de ^{27}Al -MASNMR da STx1 (**Figura 64b**) são verificados dois

sinais em 1,0 e 54,2 ppm, referentes possivelmente a sítios octaédricos e tetraédricos de alumínio na estrutura da montmorilonita. Para a amostra pilarizada (**Figura 64d**) estes dois sinais estão presentes, porém sofrem um pequeno deslocamento para 1,6 e 55,5 ppm, respectivamente^[139].

Pelos pequenos deslocamentos apresentados pelos sinais referentes a estrutura básica da montmorilonita na amostra pilarizada para os ambientes químicos das espécies analisadas pelas técnicas de ²⁹Si e ²⁷Al-MASNMR juntamente com as análises estrutural (XRD) e morfológica (SEM) acredita-se que a estrutura das lamelas da montmorilonita não foram expressivamente alteradas nas condições experimentais empregadas neste trabalho no processo de pilarização com zircônio.

4.6.1. Reações de Esterificação Utilizando o Material STx1-ZrO₂ como Catalisador

A **Tabela 31** mostra resultados para conversões a ésteres metílicos de diferentes materiais graxos empregando o material STx1-ZrO₂ como catalisador.

TABELA 31. CONVERSÕES DOS ÁCIDOS LÁURICO, ESTEÁRICO, OLEICO E TALL OIL A ÉSTERES METÍLICOS UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-ZrO₂.

Reação	Ácido	T	RM	%CAT	% Acidez ¹	% Conversão	Ganho de conversão
Reação 76 ^a	Láurico	140	6:1	0	31,10 ± 0,98	68,90	-
Reação 77 ^a	Láurico	160	6:1	0	20,77 ± 1,00	79,23	-
Reação 78 ^a	Láurico	140	12:1	0	29,75 ± 0,25	70,25	-
Reação 79 ^a	Láurico	160	12:1	0	30,21 ± 0,36	69,79	-
Reação 80	Láurico	140	6:1	8	19,26 ± 0,30	80,74	11,84
Reação 81	Láurico	140	6:1	12	15,01 ± 0,47	84,99	16,09
Reação 82	Láurico	160	6:1	8	11,25 ± 0,55	88,75	9,52
Reação 83	Láurico	160	6:1	12	8,77 ± 0,36	91,23	12,00
Reação 84	Láurico	140	12:1	8	29,61 ± 0,64	70,39	0,25
Reação 85	Láurico	140	12:1	12	15,33 ± 0,33	84,64	14,39
Reação 86	Láurico	160	12:1	8	9,77 ± 0,55	90,21	20,42
Reação 87	Láurico	160	12:1	12	4,71 ± 0,38	95,29	25,50
Reação 88 ^{a,b}	Láurico	60	12:1	0	100,00 ± 0,12	0,00	-
Reação 89 ^b	Láurico	60	12:1	12	65,76 ± 0,04	34,24	34,24
Reação 90 ^a	Esteárico	140	6:1	0	38,69 ± 0,36	61,31	-
Reação 91 ^a	Esteárico	140	12:1	0	46,19 ± 0,36	50,84	-
Reação 92 ^a	Esteárico	160	6:1	0	19,40 ± 0,52	80,60	-
Reação 93 ^a	Esteárico	160	12:1	0	27,86 ± 0,72	72,14	-
Reação 94	Esteárico	140	6:1	8	33,33 ± 0,32	66,67	5,36
Reação 95	Esteárico	140	12:1	8	39,06 ± 0,74	60,94	10,10
Reação 96	Esteárico	160	6:1	8	13,50 ± 0,48	86,50	5,90
Reação 97	Esteárico	160	12:1	8	18,94 ± 0,29	81,06	8,92
Reação 98	Esteárico	140	6:1	12	19,84 ± 0,51	80,16	18,85
Reação 99 ^a	Oleico	160	6:1	0	-	81,35	-
Reação 100	Oleico	160	6:1	8	-	85,24	3,89
Reação 101 ^a	Tall Oil	160	12:1	0	-	69,90	-
Reação 102	Tall Oil	160	12:1	12	-	77,30	7,40

T = temperatura em °C; RM = razão molar álcool: material graxo; CAT = teor de catalisador em massa em relação ao material graxo; ^a = ausência de catalisador e ^b = reações conduzidas em sistema aberto. ¹A acidez corresponde a porcentagem de ácidos graxos presentes na amostra, determinado de acordo com a norma AOCS Ca-5a-40.

De maneira geral a montmorilonita pilarizada com zircônio se mostrou

ativa como catalisador em reações de esterificação metílica de diferentes fontes graxas, pois os teores de ésteres obtidos empregando o material STx1-ZrO₂ no meio reacional conduziu a maiores conversões quando comparadas com as reações que ocorreram sob as mesmas condições experimentais, porém sem a presença de catalisador (brancos de reações).

Para a esterificação metílica do ácido láurico (**Tabela 31** – Reações 76-87) foi realizado um estudo sistemático, onde se verificou o efeito das variáveis temperatura, razão molar e teor de catalisador, a **Figura 65** mostra graficamente os resultados destas reações.

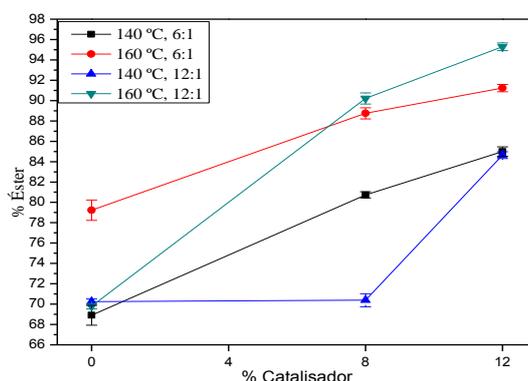


FIGURA 65. CONVERSÕES DO LAURATO DE METILA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR, TEMPERATURA E TEOR DE CATALISADOR (STx1-ZrO₂).

Não foram realizadas análises quimiométricas para os resultados obtidos na esterificação metílica do ácido láurico com o catalisador STx1-ZrO₂ devido à impossibilidade de realizar reações nas condições do ponto central (RM = 9:1, T = 150 °C e 10% de catalisador), pois o precursor STx1 do mesmo lote utilizado no desenvolvimento deste trabalho não está mais disponível no depósito da The Clay Minerals Society, conseqüentemente não foi possível reproduzir maiores quantidades de catalisador, desta maneira também não foram realizados estudos sistemáticos a respeito de reações de reuso.

Entre as variáveis avaliadas pelos resultados obtidos e mostrados na **Tabela 31** e pela **Figura 65**, foi observado de maneira geral que maiores teores de éster foram obtidos quando os valores das variáveis se encontram no nível superior. Foram obtidos 95,29% de laurato de metila em condições de temperatura de 160 °C, razão molar 12:1 e 12% de catalisador (Reação 87), sendo esta a condição ótima de reação para o catalisador STx1-ZrO₂, dentre as analisadas. Sob estas condições obteve-se as maiores conversões a laurato de metila com o catalisador STx1-P0,5M2h.

Para as reações de esterificação do ácido esteárico (**Tabela 31**, Reações 62-69 e **Figura 66**) maiores conversões foram obtidas com temperatura de 160 °C, porém ao contrário do comportamento mostrado pela esterificação metílica do ácido láurico a razão molar 6:1 conduziu a maior conversão considerando 8% de catalisador (Reação 96).

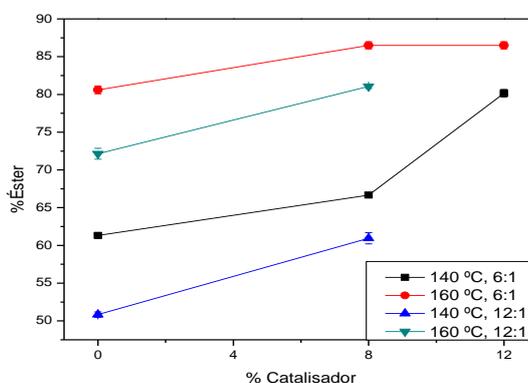


FIGURA 66. CONVERSÕES DO ESTEARATO DE METILA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR, TEMPERATURA E TEOR DE CATALISADOR (STx1-ZrO₂).

Não é possível atribuir conclusões mais detalhadas a respeito das variáveis que influenciam a reação de esterificação metílica do ácido esteárico, devido à indisponibilidade do precursor STx1, portanto sabe-se que o material empregado nas reações analisadas é ativo cataliticamente para esta reação orgânica.

Para as reações de esterificação metílica do ácido oleico comercial (**Tabela 31**, reações 99 e 100) o abaixamento da acidez quando da ausência de catalisador foi de 81,35% enquanto que para a reação empregando o material sólido esse abaixamento foi de 85,24%.

Foram realizadas ainda reações de esterificação metílica dos ácidos do Tall Oil, onde nas condições da Reação 102 (**Tabela 31**) obteve-se conversão de 77,30% à ésteres metílicos demonstrando um ganho de conversão de 7,40 p.p. em relação ao branco de reação (Reação 101).

4.7. TENTATIVA DE PILARIZAÇÃO NA MONTMORILONITA (SWy2) COM ZIRCÔNIO

Devido a indisponibilidade de obter o argilomineral STx1 da fonte

fornecedora, o procedimento empregado para a tentativa de pilarização com polióxicações de zircônio foi realizado no precursor SWy2, com o objetivo de verificar a reprodutibilidade do procedimento empregado com um precursor proveniente de uma fonte de extração diferente.

Para o argilomineral SWy2 a etapa de saturação com cátions Na^+ hidratados que precedeu o processo de pilarização na montmorilonita STx1 não foi realizada, pois de acordo com o fornecedor este argilomineral já se encontra na forma sódica.

Na **Tabela 21** já foi descrito a composição dos argilominerais STx1 e SWy2 determinadas pela análise semi-quantitativa por XRD, onde o precursor SWy2 apresenta maior pureza.

As **Figuras 67 e 68** mostram os difratogramas de raios X e espectros de FTIR do precursor (SWy2) e das amostras pilarizadas com zircônio (SWy2-ZrO₂ e STx1-ZrO₂), obtidas a partir da montmorilonita SWy2 e STx1, respectivamente.

Os picos de difração da montmorilonita SWy2 são indexados no difratograma de raios X (**Figura 67a**) [126, 165, 166]. Para a amostra pilarizada (SWy2-ZrO₂ – **Figura 67b**) é observado um pico largo abaixo de 5° (2 θ), para o qual é atribuído a inserção de polióxicações de zircônio no espaço interlamelar da montmorilonita, onde são feitas as mesmas considerações que para o material STx1-ZrO₂ descritas na secção 4.6. (**Figura 60**).

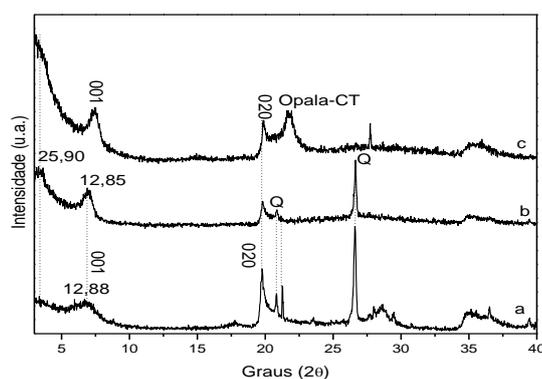


FIGURA 67. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA A MONTMORILONITA SWy2 (a), AMOSTRAS PILARIZADAS COM ZIRCÔNIO SWy2-ZrO₂ (b) e STx1-ZrO₂, (c).

Para fins de comparação, o difratograma da amostra pilarizada a partir do precursor STx1, é mostrado na **Figura 67c** (amostra STx1-ZrO₂). Comparando-se os difratogramas das duas amostras pilarizadas, porém com precursores oriundos de fontes de extração diferentes, verifica-se que os materiais apresentam perfis de difração de raios X muito semelhantes. Para ambas as amostras o pico

referente ao plano (020) da montmorilonita permanece após o processo de pilarização, sugerindo a manutenção da estrutura básica da montmorilonita.

Para os espectros de FTIR mostrados na **Figura 68** do precursor SWy2 antes (a) e após processo de pilarização (b), a atribuição das bandas observadas são descritas na **Tabela 20**. As bandas referentes à estrutura básica da montmorilonita SWy2 também são verificadas no material pilarizado (**Figura 68b**), sendo que vibrações de cátions Al^{3+} e Mg^{2+} apresentam intensidade menores em comparação ao espectro do precursor (**Figura 68a**), isso se deve ao pH ácido da solução pilarizante, onde possivelmente ocorre a lixiviação dos cátions octaédricos da montmorilonita, o mesmo comportamento foi observado para este processo utilizando o precursor STx1 (**Figura 61b**). A manutenção dos picos característicos da montmorilonita SWy2 indica que a estrutura básica da lamela do argilomineral foi mantida após o processo de pilarização nas condições empregadas. Assim como o material STx1-ZrO₂, não foi possível monitorar os polioxi-cátions de zircônio pelas técnicas de FTIR e espectroscopia RAMAN.

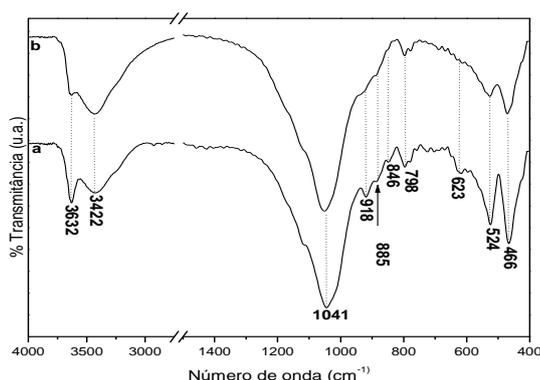


FIGURA 68. ESPECTROS DE FTIR PARA O PRECURSOR MONTMORILONITA SWy2 (a) E AMOSTRA PILARIZADA COM ZIRCÔNIO, SWy2-ZrO₂ (b).

O material SWy2-ZrO₂ foi caracterizado quanto às propriedades ácidas pela técnica de titulação potenciométrica com n-butilamina. A montmorilonita SWy2 apresenta potencial inicial de 45 mV enquanto que o material pilarizado com zircônio apresentou potencial de 57 mV, estes valores indicam sítios ácidos fortes nos dois casos [124]. Ao contrário do sólido STx1-ZrO₂ o material baseado na pilarização da montmorilonita SWy2 não conferiu um aumento significativo da força dos sítios ácidos.

A acidez dos materiais SWy2 e SWy2-ZrO₂ são de 225 e 424 $\mu\text{eq.g}^{-1}$ (n-butilamina/massa de sólido), respectivamente. Com o processo de pilarização obteve-se aproximadamente o dobro de sítios ácidos em comparação ao

precursor. Vale destacar ainda que o material pilarizado baseado na montmorilonita SWy2 apresenta densidade de sítios ácidos maior que a do material baseado no precursor STx1 ($180 \mu\text{eq.g}^{-1}$).

As diferenças em relação a propriedades ácidas dos dois materiais pilarizados avaliados podem ser identificadas pela análise dos espectros de FTIR da piridina (**Figura 69**), onde se verifica no material SWy2-ZrO₂ (**Figura 69a**) ausência de bandas pronunciadas em 1550 e 1577 cm⁻¹ para a sítio ácido de Brönsted e piridina fisissorvida, respectivamente. As vibrações em 1590 e 1640 cm⁻¹ referentes a sítios ácidos de Lewis e Brönsted se apresentam como ombros de vibração. A menor intensidade e a ausência de algumas vibrações no espectro da para a piridina na amostra SWy2-ZrO₂ em comparação a amostra STx1-ZrO₂ pode justificar a menor força dos sítios ácidos no material, como verificado pela técnica de titulação potenciométrica com n-butilamina, discutido anteriormente.

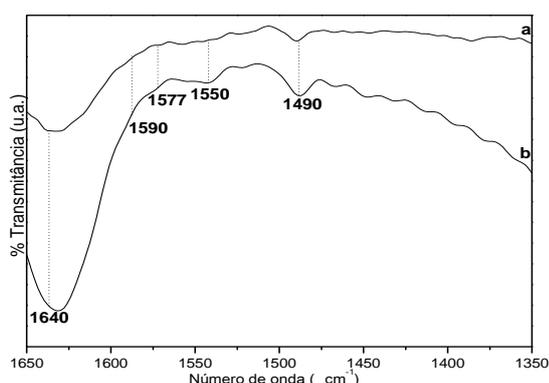


FIGURA 69. ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS AMOSTRAS (a) SWy2-ZrO₂ E (b) STx1-ZrO₂.

4.7.1. Reações de Esterificação Metílica de Ácidos Graxos Empregando o Catalisador SWy2-ZrO₂

A **Tabela 32** mostra as conversões a ésteres de diferentes fontes graxas. São mostrados ainda, a fim de comparação, resultados obtidos com o material STx1-ZrO₂, empregado como catalisador nas mesmas condições experimentais que a amostra SWy2-ZrO₂.

De modo geral o material SWy2-ZrO₂ se mostra cataliticamente ativo em reações de esterificação dos ácidos graxos utilizados. As conversões obtidas quando da presença deste material no meio reacional são significativamente

superiores às obtidas nos brancos de reação. Comparando-se as conversões do material pilarizado baseado no argilomineral SWy2 com o obtido a partir do precursor STx1, o primeiro apresentou em todos os casos avaliados conversões superiores em comparação a amostra STx1-ZrO₂. Vale destacar a conversão do ácido láurico a laurato de metila (Reação 104^c, **Tabela 32**), onde foram obtidos 97,84% de laurato de metila, conversão esta superior a todas reportadas para este ácido até o momento.

TABELA 32. CONVERSÕES DOS ÁCIDOS LÁURICO, ESTEÁRICO, OLEICO E TALL OIL A ÉSTERES METÍLICOS UTILIZANDO OS CATALISADORES STx1-ZrO₂ E SWy2-ZrO₂.

Reação	Ácido	T	RM	%CAT	Acidez	Conversão	Ganho de conversão
Reação 103 ^a	Láurico	160	12:1	0	30,21 ± 0,36	69,79	-
Reação 104 ^b	Láurico	160	12:1	12	4,71 ± 0,38	95,29	25,50
Reação 104 ^c	Láurico	160	12:1	12	2,16 ± 0,35	97,84	28,05
Reação 105 ^a	Esteárico	160	6:1	0	19,40 ± 0,52	80,60	-
Reação 106 ^b	Esteárico	160	6:1	8	13,50 ± 0,48	86,50	5,90
Reação 106 ^c	Esteárico	160	6:1	8	6,97 ± 0,25	93,03	12,43
Reação 107 ^a	Oleico	160	6:1	0	-	81,35 ± 1,19	-
Reação 108 ^b	Oleico	160	6:1	8	-	85,24 ± 0,29	3,89
Reação 108 ^c	Oleico	160	6:1	8	-	89,94 ± 0,39	8,59
Reação 109 ^a	Tall Oil	160	12:1	0	-	69,90 ± 1,12	-
Reação 110 ^b	Tall Oil	160	12:1	12	-	77,30 ± 0,79	7,40
Reação 110 ^c	Tall Oil	160	12:1	12	-	84,88 ± 0,36	14,98

T = temperatura em °C; RM = razão molar álcool: material graxo; CAT= teor de catalisador em massa em relação ao material graxo; ^a = ausência de catalisador, ^b e ^c = reações usando os catalisadores STx1-ZrO₂ e SWy2-ZrO₂, respectivamente.

A maior atividade catalítica do catalisador SWy2-ZrO₂ em comparação ao STx1-ZrO₂, se deve possivelmente à maior densidade de sítios ácidos (424 µeq .g⁻¹ e 145 µeq de n-butilamina/massa de sólido, respectivamente). A diferença encontrada para esta propriedade pode ser justificada pela análise das composições químicas dos dois precursores, sendo para a montmorilonita STx1 - [Al_{2,41}Fe^(III)_{0,09}Mg_{0,71}Ti_{0,03}][Si_{8,00}]O₂₀(OH)₄, e para SWy2 - [Al_{3,01}Fe^(III)_{0,41}Mn_{0,01}Mg_{0,54}Ti_{0,02}][Si_{7,98}Al_{0,02}]O₂₀(OH)₄. São verificadas substituições isomórficas de silício por alumínio na folha tetraédrica da amostra SWy2, sendo que a espécie Al^{IV} confere maior acidez ao material. Maiores conclusões serão realizadas futuramente após as análises de ²⁹Si e ²⁷Al-MASNMR [144].

4.8. TENTATIVA DE PILARIZAÇÃO DA MONTMORILONITA STx1 COM ZIRCÔNIO E ÍONS SULFATO

Pela técnica de XRD (**Figura 70**) analisou-se o padrão de difração de

raios X da montmorilonita STx-1 sem tratamento prévio (STx1), após suspensão em solução de cloreto de sódio (Na-STx1) seguida da suspensão do material resultante em solução de zircônio e íons sulfato com subsequente calcinação (STx1-ZrSO₄). Os picos da montmorilonita foram indexados e discutidos em seções anteriores.

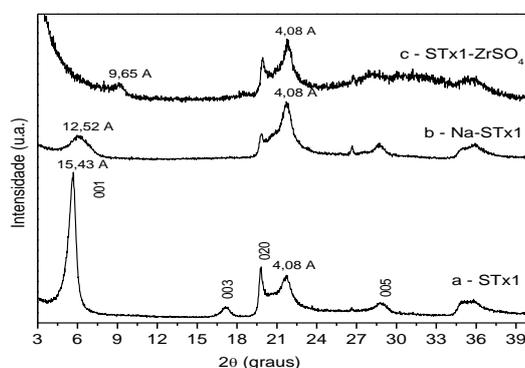


FIGURA 70. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA AMOSTRA STx1 (a), Na-STx1 (b) e STx1-ZrSO₄ (c).

Devido ao tratamento com solução de NaCl, a montmorilonita (STx1) (**Figura 70b**) passou a apresentar espaçamento basal de 12,52 Å e esta amostra (Na-STx1) foi utilizada como precursor na modificação com zircônio e sulfato. A amostra modificada com estes íons apresenta como diferença principal em relação às amostras precursoras, a presença de um pico de baixa intensidade em 9,65 Å na amostra STx1-ZrSO₄ (**Figura 70c**), para tal supõe-se que a presença de íons zircônio e sulfato na solução contribuíram para a formação de uma nova fase, isso já era esperado, pois é relatado na literatura que estes íons em solução conduzem à precipitação de diferentes compostos [95].

Para todas as amostras avaliadas, observa-se um pico em 4,08 Å, o qual pode ser atribuído à contaminação de opala (cristobalita/tridimita) [126]. Apesar do alto teor de zircônio (**Tabela 33**), não são observados picos relativos a nenhuma fase cristalina contendo esse elemento, demonstrando que o mesmo está incorporado à amostra em uma fase amorfa e provavelmente de uma forma homogênea, como comprovado pelo mapeamento da distribuição do zircônio na amostra, pela técnica de EDS (**Figura 71**). A região que aparentemente não apresenta zircônio trata-se de uma depressão, em que o zircônio não pode ser detectado pela limitação da técnica, que detecta preferencialmente o elemento em amostras planas.

As composições químicas das amostras Na-STx1 e STx1-ZrSO₄ foram

determinadas pela técnica de EDS, cujos resultados são apresentados na **Tabela 33**.

TABELA 33. RAZÕES ATÔMICAS ENTRE OS PRINCIPAIS ELEMENTOS CONSTITUINTES DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS O PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DO ZIRCÔNIO (MEDIDAS DE EDS).

Amostra	Si/Al	Si/Zr	Al/Zr	Zr/S
STx1	9,93	-	-	-
STx1-ZrSO ₄	10,55	1,92	5,50	4,56

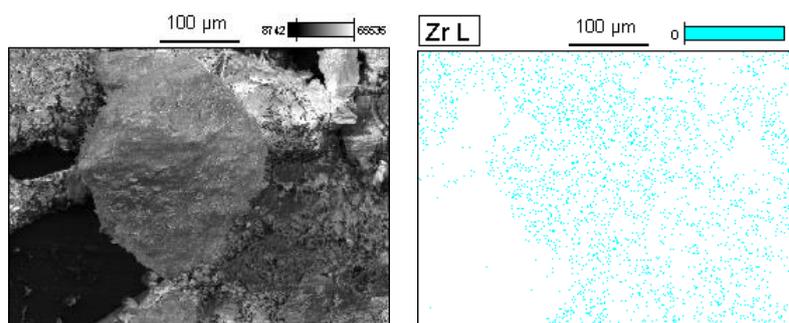


FIGURA 71. MAPEAMENTO DO ELEMENTO ZIRCÔNIO PELA TÉCNICA DE EDS DO MATERIAL STx1-ZrSO₄.

A **Figura 72** mostra os espectros de FTIR das amostras STx1 e STx1-ZrSO₄, sendo que para efeito de comparação, a primeira foi calcinada sob as mesmas condições que a amostra modificada com zircônio.

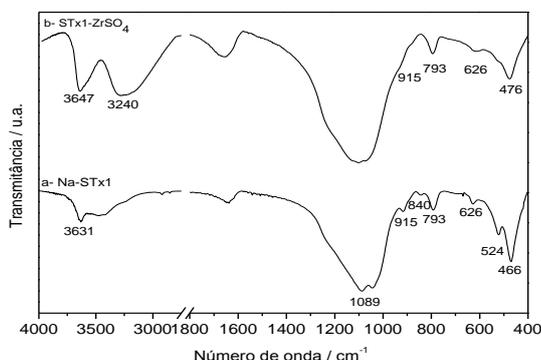


FIGURA 72. ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS Na-STx1 (a) e STx1-ZrSO₄ (b).

Para a amostra STx1-ZrSO₄ verifica-se a presença dos elementos zircônio e enxofre (**Tabela 33**), a identificação desta última corrobora com o alargamento da banda entre 850 à 1500 cm⁻¹ no espectro de FTIR desta amostra demonstrando a presença de íons sulfato no material.

A amostra de montmorilonita após troca pelo sódio apresenta uma razão atômica Si/Al de 9,93 enquanto que a amostra modificada apresenta esta razão atômica de 10,55, indicando que houve lixiviação de alumínio (além do magnésio)

possivelmente devido ao baixo pH empregado durante o processo de incorporação do zircônio.

O processo de lixívia é corroborado pela comparação dos espectros de FTIR (**Figura 72**) destes materiais, em que se verifica a diminuição das bandas referentes às vibrações Al-OH, Al-O e Si-Al-O em 915, 626 e 524 cm^{-1} , respectivamente, além da banda em 840 cm^{-1} , relativa à vibração do grupamento O-H ligado ao íon magnésio [129, 130]. Verifica-se ainda a ausência de cálcio na amostra Na-STx1 (dados não mostrados), demonstrando que o processo de troca catiônica pelo íon sódio foi eficiente.

Observa-se nos espectros do precursor Na-STx1 (**Figura 72a**) e da amostra tratada (STx1-ZrSO₄) (**Figura 72b**), que a principal diferença se situa na região de vibrações de grupamentos hidroxila (3800-2800 cm^{-1}), onde na amostra modificada observa-se um pico bem definido e intenso em 3647 cm^{-1} e uma banda larga em 3240 cm^{-1} . A presença destas bandas se deve possivelmente à presença de polioxicações de zircônio interagindo com a estrutura lixiviada da montmorilonita. São verificadas também vibrações características do precursor na amostra modificada (**Figura 72b**) em 1089, 793 e 476 cm^{-1} , as quais se devem às vibrações das ligações Si-O-Si e Si-O.

Uma segunda diferença apresentada pela amostra STx1-ZrSO₄ consiste em um alargamento da banda compreendendo 850 à 1500 cm^{-1} , isso se deve possivelmente à sobreposição de vibrações Si-O com vibrações do íon sulfato em torno de 1364 cm^{-1} [167].

As micrografias das amostras STx1, Na-STx1 e STx1-ZrSO₄, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, são mostradas na **Figura 73**.

Para a amostra STx1 (**Figura 73 a,b**) verifica-se que as partículas apresentam uma dispersão irregular de tamanhos e de morfologias. Este argilomineral após tratamento com solução de cloreto de sódio (**Figura 73 c,d**) apresenta cristais com tamanhos menores em relação ao precursor STx1 e distribuição de forma mais regular. Já para a amostra tratada com a solução de zircônio e sulfato (**Figura 73e,f**), verifica-se uma maior aglomeração das partículas e maior irregularidade na dispersão de tamanhos. Esse efeito se deve à desagregação dos cristais, devido ao efeito de interação da montmorilonita com as espécies de zircônio/sulfato além de agitação magnética.

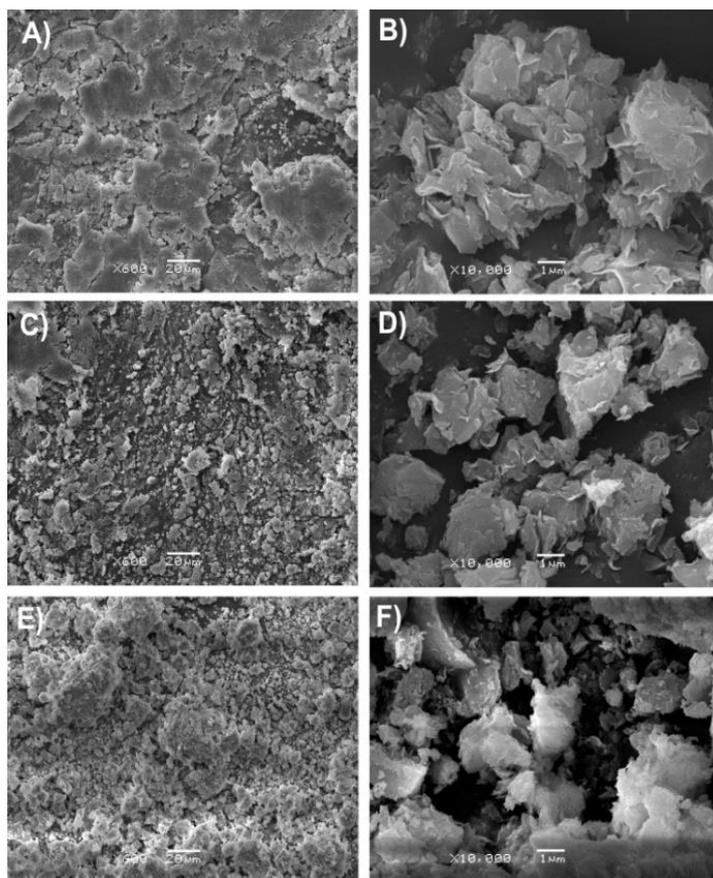


FIGURA 73. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) DAS AMOSTRAS: STx1 (A,B), Na-STx1 (C,D) e STx1-ZrSO₄ (E,F).

Pelo perfil de decomposição térmica do catalisador STx1-ZrSO₄ (**Figura 74**), observa-se que entre a temperatura ambiente e cerca de 150°C (pico endotérmico centrado em 60°C), ocorre o processo de desidratação da amostra. O material é estável até cerca de 500°C (pico endotérmico largo centrado em 630 °C), onde ocorre a desidroxilação e decomposição gradativa do material, obtendo-se os respectivos óxidos. O processo de desidroxilação demonstra que grande parte da estrutura da montmorilonita é preservada após a incorporação do zircônio e íons sulfato, o que seria esperado quando da lixívia de somente um baixo teor de íons alumínio da sua estrutura.

Os valores de área superficial específica e de volume de poro das amostras são mostrados na **Tabela 34**.

TABELA 34. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS STx1, Na-STx1 e STx1-ZrSO₄.

Amostra	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Raio médio de poro ^b (Å)
STx1	50,03	0,117	15,36
Na-STx1	77,95	0,154	22,09
STx1-ZrSO ₄	166,80	0,128	17,29

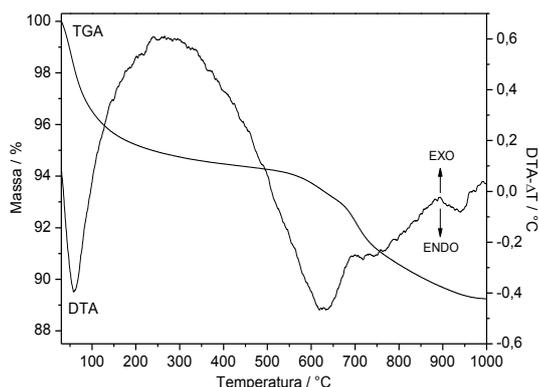


FIGURA 74. CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA E DTA) DA AMOSTRA STx1-ZrSO₄.

Verifica-se que a suspensão da montmorilonita em solução de cloreto de sódio causa um aumento na área superficial específica, passando de 50,03 para 77,95 m².g⁻¹. Para a amostra STx1-ZrSO₄ o valor encontra-se em 166,80 m².g⁻¹, as possíveis explicações para esta observação se devem a lixiviação do alumínio e magnésio da estrutura da montmorilonita, aumentando a razão atômica de Si/Al (**Tabela 33**), amorfização parcial do material, como verificado por difração de raios X (**Figura 70c**) e a diminuição do tamanho dos aglomerados de cristais em comparação ao precursor Na-STx1, como observado pelas micrografias eletrônicas (**Figura 73**).

As isotermas de adsorção/desorção dos materiais são mostradas na **Figura 75**. Comparando as curvas das amostras, constata-se que a amostra STx1-ZrSO₄ adsorve/desorve um maior volume de N₂, isso se deve à maior área superficial apresentada por este material como mostrado na **Tabela 34**.

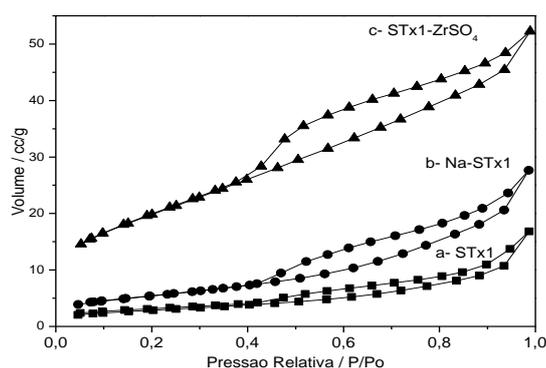


FIGURA 75. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N₂ DAS AMOSTRAS STx1 (a), Na-STx1 (b) e STx1-ZrSO₄ (c).

Verifica-se que as isotermas de adsorção/desorção de N₂ da amostra STx1-ZrSO₄ (**Figura 75c**) são do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, onde a abertura da curva na pressão relativa próxima à 0,4 indica a

presença de pequenos mesoporos no adsorbato. A histerese verificada é do tipo H3 caracterizando partículas em forma de placas dando origem a poros em formas de fendas [168], tal observação está de acordo com as micrografias (**Figura 73**), onde são observadas partículas com morfologia tabular.

A montmorilonita original (STx1) apresenta um raio médio dos poros de 15,36 Å, enquanto que as amostras Na-STx1 e STx1-ZrSO₄ apresentam valores de 22,09 e 17,29 Å, respectivamente, indicando mesoporosidade nos materiais [168]. O fato de que a amostra STx1 apresenta maiores raios médios dos poros se deve possivelmente à sua estrutura lamelar organizada, e ao maior espaçamento basal apresentado por esta, como verificado pela técnica de difração de raios X (**Figura 70**). Para as amostras modificadas, a diminuição do raio dos poros na amostra STx1-ZrSO₄ em relação ao precursor Na-STx1 se deve possivelmente a interação da montmorilonita com os polioxições de zircônio e íons sulfato, tanto no espaço interlamelar quanto na superfície dos cristais.

No espectro de FTIR do material STx1-ZrSO₄ tratado com piridina (**Figura 76**) não foram observadas bandas relativas à piridina fisissorvida em 1577 e 1440 cm⁻¹. As vibrações em 1458 e 1490 cm⁻¹ indicam a presença de sítios ácidos de Lewis, os quais possivelmente se devem à presença de cátions de zircônio e lixívia parcial do Al da estrutura da montmorilonita, como verificado pela técnica de EDS (**Tabela 33**).

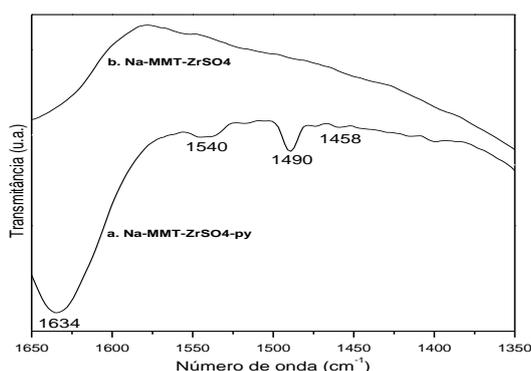


FIGURA 76. ESPECTRO DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA AMOSTRA STx1-ZrSO₄, ANTES (a) E APÓS (b) TRATAMENTO COM PIRIDINA.

Também foi observada a vibração em 1540 cm⁻¹ referente à sítios ácidos de Brønsted, os quais são atribuídos às hidroxilas do polioxição de zircônio, a hidroxilação da superfície, poros da montmorilonita devido ao pH fortemente ácido empregado na síntese do material e prótons trocáveis [169]. A **Figura 77** mostra uma representação esquemática do possível processo de lixívia e geração dos

sítios de Lewis e Brönsted no material STx1-ZrSO₄.

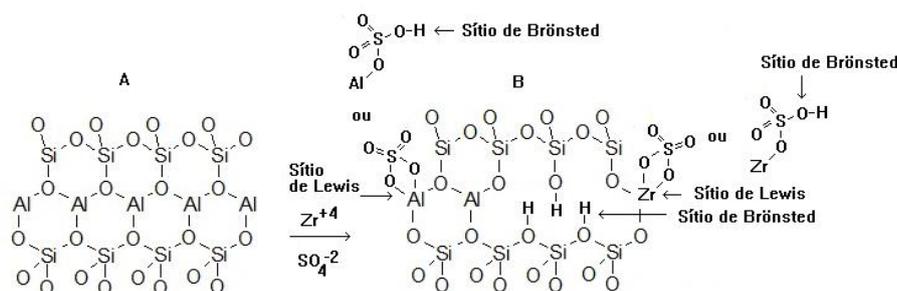


FIGURA 77. POSSÍVEIS FONTES DE SÍTIOS DE LEWIS E BRÖNSTED NO TRATAMENTO DA AMOSTRA STx1 (A) E GERAÇÃO DO CATALISADOR STx1-ZrSO₄ (B).

4.8.1. Aplicação do Catalisador STx1-ZrSO₄ em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico

Inicialmente foi realizado um teste prévio para verificar a atividade catalítica do catalisador STx1-ZrSO₄ e de um material preparado em condições idênticas, porém sem a presença de sulfato de amônio (STx1-Zr), em reações de esterificação metílica do ácido láurico. Para o teste foram empregadas condições de temperatura de 160 °C, razão molar 6:1 (metanol:ácido láurico), 8% de catalisador e tempo de reação de 2 h. Quando da utilização do catalisador STx1-Zr, a conversão à laurato de metila foi de 91,00% e quando da utilização do catalisador STx1-ZrSO₄, a conversão foi de 94,73%, estes valores quando em comparação ao branco de reação (reação na ausência de catalisador) mostram ganhos de conversão de 11,77 e 15,5 pontos percentuais, respectivamente. Pelo fato de que a amostra STx1-ZrSO₄ apresentou maior conversão no teste prévio, foi realizado um estudo mais detalhado através de planejamento fatorial 2³, em que foi estudado o efeito da temperatura, teor de catalisador e razão molar. O tempo de reação foi de 2 h em todas as reações (**Tabela 35**).

As conversões do ácido láurico à laurato de metila foram analisadas pelas técnicas de titulação de acordo com o método AOCS - Ca-5a-40 [120], pela qual se determinou a acidez do produto através da titulação do ácido não reagido, bem como, através da comparação das áreas dos sinais característicos nos espectros de NMR de ¹H. Os resultados para esta última técnica estão presentes na **Tabela 35**. O método por NMR é baseado na relação de áreas de dois sinais característicos nos espectros de NMR de ¹H, sendo um referente à hidrogênios

presentes tanto no ácido graxo, quanto no seu respectivo éster e outro presente somente no éster. Desta forma, as eficiências de conversões à ésteres metílicos foram determinadas através da comparação das áreas dos sinais em 0,88 ppm, referente aos grupos metila terminal, presentes tanto no ácido graxo quanto no éster correspondente [170], e 3,66 ppm referente ao grupo metoxila [170, 171], presente somente no éster metílico, estas considerações são representadas em um espectro de ressonância magnética na **Figura 78**.

TABELA 35. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO O CATALISADOR $STx1-ZrSO_4$.

Condições experimentais				Resultados (titulação)		Ganho de conversão	Resultados (RMN)**
Reação	T (°C)	RM	CAT	Acidez (%)**	Conversão (%)	Pontos percentuais	Éster (%)
Reação 111	140	6:1	*	31,10 ± 0,98	68,90	-	68,42 ± 1,30
Reação 112	160	6:1	*	20,77 ± 1,00	79,23	-	81,42 ± 0,43
Reação 113	150	9:1	*	31,56 ± 0,93	68,44	-	68,88 ± 0,67
Reação 114	140	12:1	*	29,75 ± 0,25	70,25	-	70,28 ± 0,79
Reação 115	160	12:1	*	30,21 ± 0,36	69,79	-	70,23 ± 0,50
Reação 116	140 (-)	6:1 (-)	8 (-)	9,47 ± 0,31	90,53	21,63	89,72 ± 1,36
Reação 117	160 (+)	6:1 (-)	8 (-)	7,14 ± 0,21	92,88	13,65	92,35 ± 0,15
Reação 118	140 (-)	12:1 (+)	8 (-)	12,19 ± 0,36	87,81	17,56	88,29 ± 0,87
Reação 119	160 (+)	12:1 (+)	8 (-)	5,27 ± 0,19	94,73	24,94	94,85 ± 0,44
Reação 120	140 (-)	6:1 (-)	12 (+)	6,83 ± 0,40	93,17	24,27	92,20 ± 0,72
Reação 121	160 (+)	6:1 (-)	12 (+)	9,21 ± 0,66	90,79	11,56	89,28 ± 0,97
Reação 122	140 (-)	12:1 (+)	12 (+)	9,17 ± 0,26	90,83	20,58	91,15 ± 0,89
Reação 123	160 (+)	12:1 (+)	12 (+)	4,67 ± 0,37	95,33	25,54	94,53 ± 1,29
Reação 124	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	7,87 ± 0,49	92,13	23,69	92,59 ± 1,45
Reação 125	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	8,25 ± 0,10	91,75	23,31	91,49 ± 1,25
Reação 126	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	6,88 ± 0,35	93,12	23,68	91,93 ± 0,94

T = temperatura; RM = razão molar álcool:ácido láurico; CAT= teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; os símbolos +, - e 0 representam o maior, menor e ponto central do planejamento fatorial; * = ausência de catalisador;

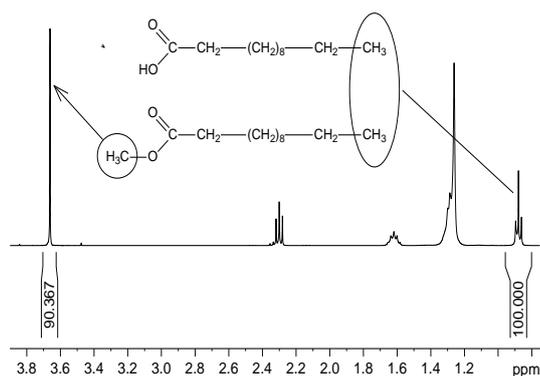


FIGURA 78. DETERMINAÇÃO DA PERCENTAGEM DE CONVERSÃO À LAURATO DE METILA ATRAVÉS DE RMN DE 1H .

Uma vez que a relação intramolecular de hidrogênios (-CH₃ versus -OCH₃) é de três para três, ao referenciar a área do sinal em 0,88 ppm para 100, o valor encontrado para a área do sinal em 3,66 ppm irá refletir diretamente a percentagem de éster convertido. A **Figura 79** mostra que o método baseado em RMN de 1H apresentou boa correlação com o método de titulação, demonstrando

que o mesmo também pode ser aplicado para esta finalidade (**Tabela 35**).

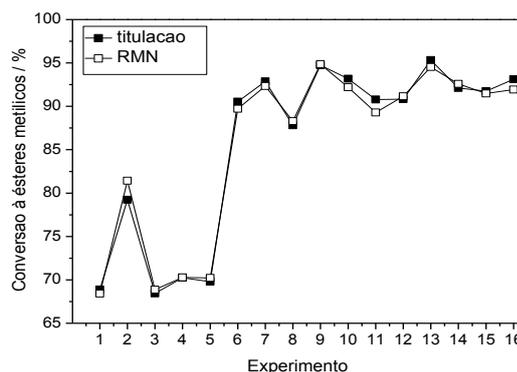


FIGURA 79. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS GERADOS POR TITULAÇÃO E OBTIDOS POR RMN DE ^1H .

Os resultados para os efeitos das variáveis estudadas são discutidos a partir dos teores de éster determinados por titulação. A maior conversão à laurato de metila foi obtida na Reação 123, em que foram empregadas condições de razão molar de 12:1, temperatura de 160 °C e 12% de catalisador, tal reação apresentou ganho de conversão em relação à Reação 115 de 25,54 pontos percentuais. Vale destacar que sob estas mesmas condições os catalisadores discutidos neste trabalho também apresentaram suas maiores conversões.

Analisando-se os resultados do planejamento fatorial mostrado na **Tabela 35** a variável razão molar apresentou um efeito de +0,33 pontos percentuais, mostrando pouca significância no aumento desta variável nos resultados obtidos. Quando do emprego da temperatura de 140 °C e comparando-se as reações 116 com 118 e 120 com 122 não foi verificado efeito positivo significativo, enquanto que para as reações conduzidas à 160 °C, somente quando se compara as Reações 111 com 113, foi verificado um efeito positivo discreto.

A variável temperatura mostrou efeito positivo de +2,85 pontos percentuais, em que as reações conduzidas à 160 °C apresentaram maiores conversões em relação às reações sob 140 °C, este resultado é verificado comparando as reações com as mesmas condições de razão molar e quantidade de catalisador, para as Reações 120 e 121, tal comportamento não foi verificado.

Analisando as reações empregando o catalisador, a variável teor de catalisador mostrou um efeito de +1,04 pontos percentuais, o aumento mais significativo é verificado quando são comparadas as reações de branco com as reações catalisadas, porém as diferenças entre o emprego de 8 e 12% de catalisador não são significativas, este é o possível motivo pela baixa magnitude

do valor de efeito obtido.

A interação entre as variáveis temperatura e razão molar apresenta um efeito de +2,86 pontos percentuais, isso indica que maiores resultados são obtidos com o aumento destas duas variáveis em conjunto. As variáveis temperatura e teor de catalisador mostram um efeito de interação de -1,79 pontos percentuais, indicando que o aumento simultâneo destas variáveis, contribui negativamente para a conversão à éster. Para a comparação entre as variáveis razão molar e teor de catalisador, é observado um efeito de interação de +0,77 pontos percentuais, o qual é mais significativo que o efeito entre a variável razão molar isoladamente e a interação entre as variáveis temperatura e teor de catalisador.

Foi realizado um estudo da atividade catalítica do catalisador STx1-ZrSO₄ em função do tempo, os resultados obtidos por NMR são mostrados na **Tabela 36**.

TABELA 36. CONVERSÃO À LAURATO DE METILA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO, UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-ZrSO₄.

Tempo (min.)	Resultados RMN de ¹ H				
	Conversão térmica *		Conversão catalisada *		Ganho de conversão (%)
	Acidez (%)	Conversão (%)	Acidez (%)	Conversão (%)	
30	49,99 ± 0,83	50,01	27,30 ± 0,90	72,70	22,69
60	35,90 ± 1,31	64,10	18,46 ± 0,48	81,54	17,44
90	30,3 ± 0,14	69,70	12,39 ± 0,14	87,61	17,91
120	24,67 ± 0,25	75,33	5,47 ± 1,29	94,53	19,20
150	18,27 ± 0,03	81,73	5,48 ± 0,79	94,52	12,79
180	16,69 ± 0,36	83,31	5,76 ± 0,41	94,24	10,93
210	14,36 ± 0,14	85,64	3,49 ± 0,21	96,51	10,87
240	12,92 ± 0,33	87,08	4,36 ± 0,20	95,64	8,56
270	12,82 ± 0,04	87,18	4,25 ± 0,23	95,75	8,57

Este estudo foi conduzido nas mesmas condições da reação 123, já que esta reação apresentou a maior conversão no planejamento fatorial descrito anteriormente. Verifica-se que o máximo de laurato de metila para o estudo sem a presença de catalisador é obtido com tempo de reação de 240 min, em que foram produzidos 85,95% de éster. Para o estudo com a presença de catalisador verifica-se que em toda a faixa de tempo analisada a conversão à laurato de metila foi superior em comparação aos resultados sem a presença do catalisador no meio reacional. O máximo de éster obtido foi de 95,75%, com um tempo de reação de 270 min, porém este valor está próximo do valor de 94,53%, obtido com tempo de 120 min, demonstrando que o final da conversão é atingido próximo à 2 h.

O catalisador foi submetido a dois testes de reuso, em condições de reação de razão molar 12:1, temperatura de 160 °C e teor de catalisador de 12%. Verifica-se que o catalisador apresentou maior conversão à laurato de metila no primeiro ciclo de reação, em que a conversão foi de 95,33%, porém as conversões obtidas para o segundo e terceiro ciclo de uso apresentam uma leve queda apresentando valores de 93,63% e 93,37%, respectivamente, sendo que estes ainda são superiores à reação sem a presença de catalisador, indicando que o material pode ser reutilizado.

A fim de verificar a integridade do catalisador em sucessivas reações de esterificação metílica do ácido láurico, após cada ciclo de reuso o mesmo foi caracterizado pela técnica XRD. A **Figura 80** mostra os difratogramas de raios X do catalisador STx1-ZrSO₄ antes do uso, e após cada ciclo de reuso.

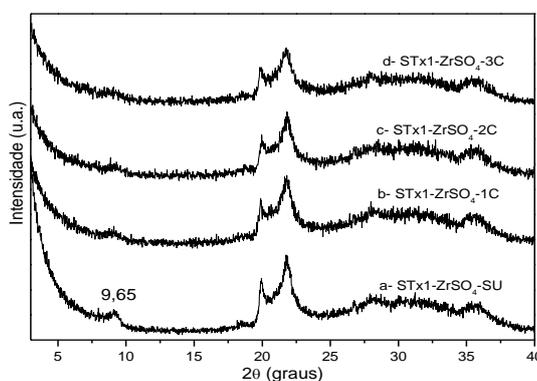


FIGURA 80. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CATALISADOR STx1-ZrSO₄ (a) E APÓS PRIMEIRO (b), SEGUNDO (c) E TERCEIRO CICLO DE USO (d). REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO (RAZÃO MOLAR 12:1, TEOR DE CATALISADOR DE 12% E TEMPERATURA DE 160 °C).

Não foram verificadas diferenças significativas nos difratogramas de raios X para o catalisador, mesmo após o terceiro ciclo de uso. Verifica-se apenas a diminuição de intensidade do pico em 9,65°, o qual representa uma diminuição da ordem de empilhamento das lamelas ao longo do eixo basal. Esse fato é esperado já que as reações são conduzidas em condições agressivas de agitação mecânica e temperatura.

4.8.2. Aplicação do Catalisador STx1-ZrSO₄ em Reações de Esterificação Etilica do Ácido Láurico

Foram também investigadas as reações de esterificação etílica utilizando o catalisador STx1-ZrSO₄, em que foi realizado um planejamento fatorial 2³, os resultados são mostrados pela **Tabela 37**.

TABELA 37. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO O CATALISADOR STx1-ZrSO₄.

Reação	Condições experimentais			Resultados (titulação) **		Ganho de conversão	Resultados (NMR) **
	T (°C)	RM	CAT	Acidez (%)	Conversão (%)	Pontos percentuais	Éster (%)
127	140	6:1	*	50,15 ± 1,19	49,85	-	50,56 ± 0,42
128	160	6:1	*	28,30 ± 0,47	71,70	-	67,71 ± 0,50
129	150	9:1	*	47,88 ± 0,92	52,12	-	53,97 ± 0,13
130	140	12:1	*	65,88 ± 0,94	34,12	-	33,42 ± 0,25
131	160	12:1	*	53,36 ± 1,37	43,64	-	42,76 ± 0,27
132	140 (-)	6:1 (-)	8 (-)	39,34 ± 1,19	60,66	10,81	60,98 ± 0,87
133	160 (+)	6:1 (-)	8 (-)	18,22 ± 0,41	81,78	10,08	77,70 ± 0,34
134	140 (-)	12:1 (+)	8 (-)	49,15 ± 1,05	50,85	16,73	49,76 ± 0,33
135	160 (+)	12:1 (+)	8 (-)	17,85 ± 1,36	82,15	38,15	81,18 ± 0,03
136	140 (-)	6:1 (-)	12 (+)	31,41 ± 0,47	68,59	18,44	67,44 ± 0,28
137	160 (+)	6:1 (-)	12 (+)	16,65 ± 0,74	83,35	11,56	84,42 ± 0,37
138	140 (-)	12:1 (+)	12 (+)	42,88 ± 1,38	57,12	23,00	58,59 ± 0,24
139	160 (+)	12:1 (+)	12 (+)	22,48 ± 1,00	77,52	33,08	77,85 ± 0,04
140	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	31,25 ± 0,58	68,75	16,63	68,76 ± 0,78
141	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	32,38 ± 1,00	67,62	15,50	67,72 ± 0,40
142	150 (0)	9:1 (0)	10 (0)	31,28 ± 1,18	68,72	16,60	68,11 ± 0,14

T = temperatura; RM = razão molar álcool:ácido láurico; CAT= teor de catalisador em massa em relação ao ácido láurico; os símbolos +, - e 0 representam o maior, menor e ponto central do planejamento fatorial; * = ausência de catalisador.

Similarmente ao método descrito anteriormente para a determinação da conversão à ésteres metílicos por NMR, a determinação da eficiência das esterificações etílicas foram realizadas com base na existência de sinais característicos nos espectros de NMR de ¹H, que representam o ácido graxo e o éster etílico correspondente. Neste caso, a determinação baseou-se nas áreas dos sinais em 2,29 e 2,33 ppm, referente aos grupos CH₂ alfa carbonila presentes tanto no ácido graxo quanto no éster correspondente, e 4,12 ppm referente ao grupo CH₂ da etoxila, presente somente no éster etílico, estas observações são representadas na **Figura 81**.

Uma vez que a relação intramolecular de hidrogênios (-CH₂ *versus* -OCH₂) é de dois para dois, ao referenciar a área dos sinais em 2,29 e 2,33 ppm para 100, o valor encontrado para a área do sinal em 4,12 ppm irá refletir diretamente a percentagem de éster convertido. Novamente, o método baseado em NMR de ¹H apresentou boa correlação ao método de titulação (**Tabela 37**).

A maior conversão à laurato de etila foi obtida na Reação 137, em que a conversão à éster atingiu 83,35%, sendo que a reação foi conduzida sob temperatura de 160 °C, razão molar 6:1 e teor de catalisador de 12%. O ganho de conversão comparando-se esta com o seu respectivo branco de reação foi de

11,65 pontos percentuais, porém o maior ganho de conversão foi observado comparando a reação 135 com reação 131, no qual se obteve um ganho de 38,51 pontos percentuais.

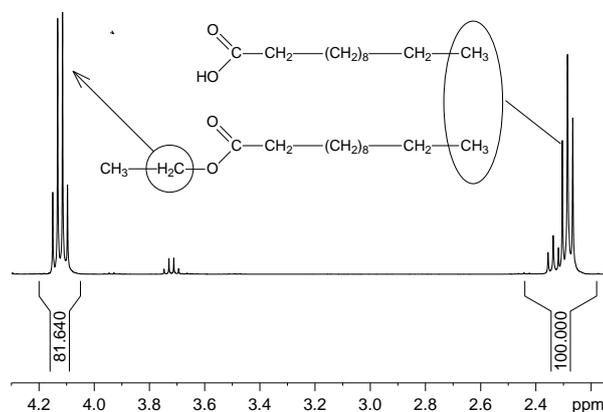


FIGURA 81. DETERMINAÇÃO DA PERCENTAGEM DE CONVERSÃO À LAURATO DE ETILA ATRAVÉS DE RMN DE ¹H.

O efeito apresentado pela variável razão molar foi de -6,69 pontos percentuais, em que se verifica um efeito negativo no aumento desta variável, pois se aumentando a razão molar de 6:1 para 12:1 as conversões são menores, de maneira geral tal comportamento é verificado comparando-se as reações conduzidas sob mesma temperatura e mesma quantidade de catalisador, exceto para a Reação 133 quando comparada com a Reação 135, na qual esse comportamento não foi observado.

A variável temperatura nas conversões da **Tabela 37** mostrou um efeito de +21,90 pontos percentuais sendo, portanto um efeito bastante significativo. Em todas as reações conduzidas à temperaturas mais elevadas, maiores conversões à ésteres foram observadas, quando as demais condições foram mantidas constantes.

Para a variável teor de catalisador foi observado um efeito +2,79, mostrando que com o aumento do teor de catalisador, maiores conversões são obtidas, tal comportamento não foi observado entre as reações conduzidas na temperatura de 160 °C e razão molar 12:1 (Reações 135 e 139).

A interação verificada entre as variáveis temperatura e razão molar mostrou um efeito de +3,96 pontos percentuais, mostrando que o aumento simultâneo dessas duas variáveis tende a conduzir a maiores conversões, tal fato é verificado comparando-se a Reação 132 (60,66%) com a Reação 135 (82,15%). O efeito de interação verificado para o teor de catalisador juntamente com a

variável temperatura foi de -4,32 pontos percentuais, demonstrando que o aumento simultâneo dessas variáveis possui efeito negativo na conversão à éster. A interação entre as variáveis razão molar e teor de catalisador é de -1,97 pontos percentuais, o efeito negativo apresentado pelo aumento destas duas variáveis é observado comparando a Reação 132 (60,66%) com a Reação 138 (57,12%) e a Reação 133 (81,78%) com a Reação 139 (77,52%).

Foi realizado um teste em condições de razão molar 6:1, 12% de catalisador, temperatura de 160 °C e tempo de 5 h, no qual se obteve uma conversão à laurato de etila de 91,73%, com um ganho de conversão 15,80 pontos percentuais em relação à conversão térmica. Este resultado implica que a variável tempo contribui positivamente na conversão à laurato de etila.

O material foi testado ainda na esterificação metílica dos ácidos graxos que compõe o tall oil, onde se obteve uma diminuição na acidez de 84,75%, em condição de razão molar de 12:1 (metanol:tall oil), 160 °C e 12% de catalisador. Este resultado correspondeu a um ganho de conversão de 14,86 p.p. em relação à conversão térmica conduzida nas mesmas condições experimentais, porém sem a presença do catalisador, indicando que o material apresenta atividade catalítica em matrizes graxas complexas.

4.9. PROPOSTA DE MECANISMOS DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EMPREGANDO OS DIFERENTES CATALISADORES SINTETIZADOS

A **Figura 82** mostra o mecanismo proposto para a esterificação de ácidos graxos catalisada pelos sítios ácidos de Lewis disponíveis nos materiais baseados na ativação ácida de argilominerais e materiais pilarizados (STx1-P0,5M2h, STx1-ZrO₂, STx1-ZrSO₄, SWy2-ZrO₂ e STx1-ZrSO₄, entre outros avaliados neste trabalho).

Como verificado experimentalmente os catalisadores supracitados apresentam sítios ácidos de Lewis, os quais se devem à exposição de sítios de Al³⁺ e Mg²⁺, para os materiais baseados na ativação ácida da montmorilonita, sendo que estes também estão presentes nos materiais obtidos pela tentativa ou pilarização propriamente dita da montmorilonita com Zr⁴⁺, este que por sua vez

também atua como centro ácido de Lewis.

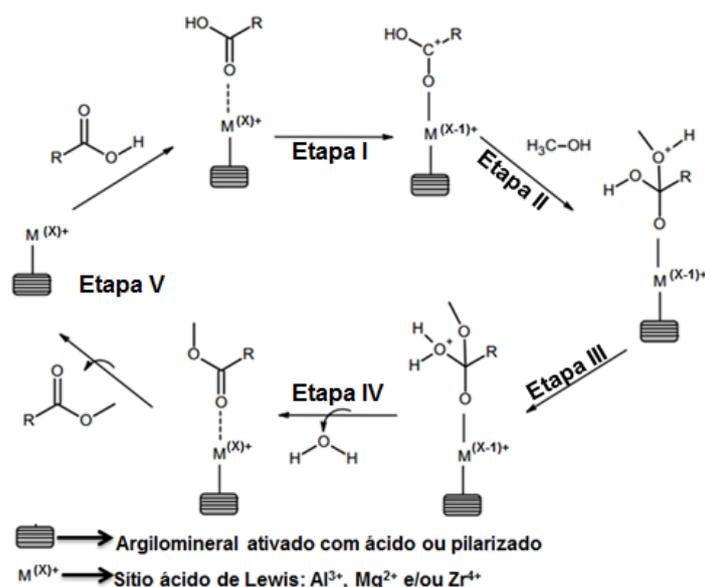


FIGURA 82. MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADO POR SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS PRESENTES EM ARGILOMINERAIS ATIVADOS COM ÁCIDOS OU PILARIZADOS COM ZIRCÔNIO. MECANISMO ADAPTADO DA REFERÊNCIA [18].

O mecanismo da **Figura 82** inicialmente descreve a adsorção das moléculas de ácido graxo na superfície do catalisador pela interação ácido-base entre o sítio ácido de Lewis (Al^{3+} , Mg^{2+} e/ou Zr^{4+}) e a carbonila. Tal interação faz que com que haja um aumento na densidade de carga positiva no carbono da carbonila (etapa I). Em seguida o álcool ataca o grupo carbonila formando um intermediário tetraédrico (etapa II). Um próton é perdido em um átomo de oxigênio e ganho em outro gerando um grupamento H_2O^+ (etapa III) a qual é perdida (etapa IV) fornecendo um éster que ainda está adsorvido na superfície do catalisador. Em seguida ocorre o processo de desorção da molécula de éster formada, disponibilizando o sítio do catalisador para iniciar outro ciclo catalítico (etapa V).

A **Figura 83** demonstra o mecanismo para a esterificação de ácidos graxos baseado nos sítios ácidos de Brønsted. Para os catalisadores descritos neste trabalho estes sítios se devem a presença de grupamentos hidroxila, silanol, aluminol e magnesol, $-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Al}-\text{OH}$ e $\text{Mg}-\text{OH}$, respectivamente.

Na etapa I ocorre a protonação do ácido graxo, este evento se deve possivelmente a adsorção do ácido graxo em sítios de Brønsted presentes nos catalisadores, como os anteriormente citados. Em seguida o íon carboxílico adsorvido sofre ataque nucleofílico do álcool formando o intermediário descrito na etapa II, em seguida ocorre eliminação da água conduzindo a formação do éster e

regeneração dos sítios ácidos de Brønsted.

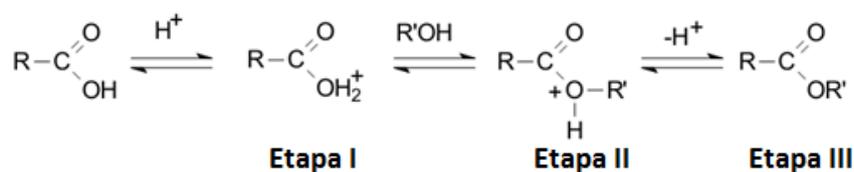


FIGURA 83. MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADO POR SÍTIOS ÁCIDOS DE BRÖNSTED PRESENTES EM ARGILOMINERAIS ATIVADOS COM ÁCIDOS OU PILARIZADOS COM ZIRCÔNIO. MECANISMO ADAPTADO DA REFERÊNCIA [162].

4.10. AVALIAÇÃO DA POSSÍVEL CONTRIBUIÇÃO DAS PAREDES DO REATOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO

Considerando que foram obtidos 69,79% de laurato de metila quando da ausência de qualquer catalisador descrito neste trabalho, ou seja, condição de branco de reação, com as condições de razão molar 12:1 e sob temperatura de 160 °C, sendo que de maneira geral com estas condições foram obtidos os melhores resultados de conversão quando do uso dos diferentes catalisadores analisados, considera-se a possibilidade de que as paredes do reator de aço utilizado nos experimentos pudessem atuar como sítios catalíticos, diminuindo as considerações a respeito das propriedades catalíticas intrínsecas dos materiais testados.

Com o objetivo de testar a consideração anteriormente levantada, foram conduzidos experimentos de esterificação metílica do ácido láurico em um reator de Teflon com camisa de aço, onde se empregou condições térmicas semelhantes às utilizadas no reator de aço, ou seja, as mesmas rampas de aquecimento, controladas na mufla. As condições experimentais da reação de esterificação foram razão molar (metanol:ácido láurico) de 12:1, temperatura de 160 °C, tempo de duas horas a partir do momento em que a temperatura foi atingida, e teor de catalisador de 12%. Os materiais testados e as conversões obtidas nos reatores de Teflon e de aço são descritos na **Tabela 38**.

Os valores tanto para o branco de reação quanto do emprego dos catalisadores no meio reacional estão muito próximos. Considerando erros experimentais pode-se dizer que as conversões obtidas em ambos reatores são as mesmas, indicando que os teores de éster obtidos nos experimentos se devem

às propriedades intrínsecas dos materiais, sendo que aquela que mais se destaca dentre as avaliada possivelmente seja a presença de sítios ácidos de Lewis e Brönsted.

TABELA 38. CONVERSÕES A LAURATO DE METILA OBTIDAS COM DIFERENTES CATALISADORES EM REATORES DE TEFLON E DE AÇO.

Catalisador	Conversão - Teflon (p.p)	Conversão – aço (p.p.)
Branco (ausência)	68,82 ± 0,17	69,79 ± 0,36
STx1-P0,5M2h	95,04 ± 0,29	96,58 ± 0,37
STx1-ZrSO ₄	93,52 ± 0,23	94,53 ± 1,29
K-10	95,47 ± 0,26	95,03 ± 0,38

4.11. TESTES DO CATALISADOR STx1-P0,5M2H EM REAÇÕES DE HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA REFINADO

Foram realizados testes complementares a respeito da atividade catalítica do material STx1-P0,5M2h, onde o objetivo seria hidrolisar os ácidos graxos componentes dos triacilgliceróis do óleo de soja refinado, submetendo-os a subsequente reação de esterificação metílica utilizando o mesmo catalisador, porém esta última etapa não foi realizada nos testes descritos a seguir.

As reações de hidrólise foram conduzidas sob razão molar de 30:1 (água:óleo de soja), e quando da presença de catalisador, foram adicionados 10% de material sólido em relação à massa de óleo de soja. A acidez, e os teores de tri, di e monoglicerídeos formados nas reações são descritas na **Tabela 39**. Os testes foram conduzidos em reator de Teflon o qual foi aquecido em mufla (160 °C). A nomenclatura na tabela para as reações foi determinada da seguinte maneira: H = hidrólise, OS = óleo de soja, 1,2 ou 3 indica o número da reação e as letras b e c indicam reações de branco e catalisadas, respectivamente.

Diferenças substanciais no valor de acidez entre as reações sem e com a presença do catalisador são observadas a partir de tempos de 4 horas de reação, onde a acidez foi superior quando do emprego do material sólido no meio reacional, porém na condição de tempo de 24 horas de reação é observado que o branco de reação apresenta maior acidez em comparação à reação catalisada. O maior teor de ácido foi observada para a reação HOS3c, onde foram obtidos 30,03% de ácido oleico.

TABELA 39. RESULTADOS PARA TESTES DA HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA REFINADO.

Reação	Tempo (h)	Acidez*	%Triacilglicerídio	%Diacilglicerídio	%Monoglicerídio	%Ácido
HOS1b	2	5,24 ± 0,28	1,31	96,34	0,36	1,98
HOS1c	2	5,45 ± 0,46	1,21	88,30	0,16	10,33
HOS2b	4	12,77 ± 1,34	0,74	80,89	0,57	17,80
HOS2c	4	19,17 ± 0,16	1,11	71,60	1,65	25,64
HOS3b	8	23,37 ± 0,86	0,96	61,15	23,07	14,82
HOS3c	8	42,75 ± 0,42	0,97	39,78	29,22	30,03

* Acidez medida em mgNaOH/g de amostra. H = hidrólise; OS = óleo de soja; 1,2 e 3 = número do experimento; b e c = reações de branco e catalisada, respectivamente.

Em relação aos produtos formados, observa-se pelos dados da **Tabela 39** que em todos os casos, mesmo para os brancos de reação, houve conversão quase completa dos triacilgliceróis a outros produtos. Conforme se aumentou o tempo de reação o teor de diacilglicerídeo diminuiu, e comparando-se os teores das reações de branco com aquelas catalisadas, observa-se que a presença do material sólido no meio reacional direcionou a reação para a formação de monoglicerol e ácido oleico.

Vale destacar os experimentos HOS2c e HOS3c, onde o tempo de reação foi dobrado, verifica-se um aumento sutil no teor de ácido oleico, porém quando comparados os teores de monoglicerídeos o aumento do tempo parece ter direcionado para a formação deste composto, sendo que o valor obtido neste experimento é superior ao obtido na reação de branco.

Estes testes demonstraram a possibilidade do uso do catalisador STx1-P0,5M2h em processos complexos como o da hidrólise do óleo de soja, dentro da possibilidade de reutilizar o mesmo catalisador no processo de esterificação do ácido graxo obtido, porém o curioso foi verificar a tendência no favorecimento da geração de monoglicerídeo, este que por sua vez é muito utilizada pela indústria farmacêutica e apresenta um alto valor agregado ^[172]. Os resultados apresentados são preliminares e futuramente serão realizados estudos mais detalhados a fim de se obter melhores condições no processo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizados dois processos de modificações químicas no argilomineral montmorilonita, a ativação ácida e a pilarização.

Para as amostras ativadas com ácido fosfórico, verificou-se que condições brandas de concentração do ácido mineral e baixo tempo de reação tendem a manter a estrutura original do argilomineral e o seu perfil lamelar. Pela técnica de FTIR conclui-se que ocorre a lixiviação de cátions octaédricos da estrutura da montmorilonita, acarretando em alterações nas propriedades texturais dos materiais. Aqueles obtidos com baixa concentração e tempo de reação se mostraram potenciais catalisadores em reações de esterificação do ácido láurico. Condições agressivas de ativação proporcionam a desestruturação do argilomineral e isso refletiu nas propriedades texturais, ácidas e possivelmente na acessibilidade de moléculas orgânicas aos sítios ácidos, essas características dos diferentes materiais obtidos possivelmente conduziram a menores conversões a laurato de metila em comparação aos materiais ativados em condições brandas.

O ácido empregado no processo de ativação foi avaliado, para este estudo verificou-se que a ativação com o ácido fosfórico proporciona o material com propriedades que conduzem a maior atividade catalítica frente à reação de esterificação metílica do ácido láurico em comparação aos materiais obtidos com os ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico. Neste estudo verificou-se a influência significativa do tipo de ácido empregado no processo de ativação, e os ânions componentes destes possivelmente influenciaram nas propriedades observadas. Vale destacar a existência de poucos relatos na literatura descrevendo tanto a identificação de ânions nos materiais ativados com diferentes ácidos quanto da utilização desta classe em reações de esterificação de ácidos graxos.

O material STx1-P0,5M2h foi caracterizado com diferentes técnicas e concluiu-se que as propriedades ácidas do material se devem possivelmente à formação de sítios Al^{IV} e Al^V e aos sítios de Brønsted e Lewis.

A fim de comparação o catalisador comercial K-10, também obtido pelo processo de ativação ácida, foi testado como catalisador em reações de esterificação de diferentes ácidos graxos, as conversões obtidas com este

material comparadas àquelas obtidas com o material modificado neste trabalho (STx1-P0,5M2h) são levemente superior, porém nas caracterizações do catalisador K-10, após ciclos de reuso, o material mostrou não manter suas características estruturais, ao contrário do catalisador STx1-P0,5M2h.

Materiais pilarizados com zircônio baseados nos argilominerais STx1 e SWy2 foram obtidos, estes foram caracterizados e aplicados como catalisadores em reações de esterificação de diferentes ácidos graxos, estes materiais se mostraram cataliticamente ativos. As conversões do material SWy2-ZrO₂ foram superiores ao catalisador STx1-ZrO₂, este comportamento ainda está sob investigação, mas acredita-se que substituições isomórficas de Si por Al^{IV} na folha tetraédrica do argilomineral SWy2 possam proporcionar propriedades que conduziram a maior atividade catalítica do material pilarizado a partir deste precursor.

Em relação ao material obtido pela tentativa de pilarização com zircônio adicionando íons sulfato, baseado no precursor STx1, verificou-se que ao contrário da amostra STx1-ZrO₂, o material apresentou diferenças significativas em comparação ao precursor, especialmente no que diz respeito a morfologia do material. O catalisador obtido apresentou boa atividade catalítica frente a reações de esterificação metílica de diferentes ácidos graxos.

Dentre as condições experimentais nas reações de esterificação de diferentes materiais graxos em que os diferentes catalisadores discutidos neste trabalho foram submetidos, observou-se de maneira geral uma condição ótima de reação, onde maiores teores de éster foram obtidos quando da razão molar 12:1, temperatura de 160 °C e teor de catalisador de 12%.

Alguns dos materiais foram avaliados em ciclos de reuso, onde contrariamente a outros sistemas de catalisadores em meio heterogêneos, os aqui descritos mostraram manter sua atividade catalítica após até quatro ciclos de uso. Estes resultados sustentam a hipótese de que os materiais apresentam propriedades intrínsecas que os caracterizem como catalisadores ácidos heterogêneos.

Entre os dois processos de modificação na montmorilonita investigados neste trabalho, a ativação ácida se destaca por ser um processo simples, rápido e de baixo custo quando comparado ao processo de pilarização.

6. SUGESTÕES FUTURAS

Para o catalisador K-10 sugerem-se caracterizações de MASNMR para avaliação da presença de sítios Al^{IV} e Al^V e formação de lauratos, quando do reuso do catalisador e utilização em reações de esterificação etílica dos materiais graxos já avaliados.

Sugere-se que o material obtido a partir da pilarização do argilomineral SWy2 com zircônio seja caracterizado pela técnica de MASMNR e aplicado em reações de esterificação de ácidos graxos em diferentes condições experimentais. O material será avaliado ainda quanto a reações de reuso.

Os diferentes materiais descritos neste trabalho podem também ser testados em outros processos de produção de biodiesel, como a transesterificação, hidroesterificação, ou até mesmo, poderão vir a ser empregados em processos de esterificação em larga escala.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., ABDUL AZIZ, A. R., SULAIMAN, N. M. N., The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p.14-26, 2013.
- [2] SALVI, B. L., PANWAR, N. L., Biodiesel resources and production technologies - A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p.3680-3689, 2012.
- [3] CUNHA, R. D. A. P. N. R. B. C. D., O Programa brasileiro de biocombustíveis e as tendências para o futuro. **Espaço energia**, v., p.1-8, 2008.
- [4] MA, F., HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.
- [5] HELWANI, Z., OTHMAN, M. R., AZIZ, N., KIM, J., FERNANDO, W. J. N., Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p.1-10, 2009.
- [6] GERHARD KNOTHE, J. K., AND JON VAN GERPEN, **The Biodiesel Handbook**, AOCS Press, Illinois, 2010.
- [7] PINTO, A. C., GUARIEIRO, L. L. N., REZENDE, M. J. C., RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. D. P., ANDRADE, J. B. D., Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p.1313-1330, 2005.
- [8] PINZI, S., GARCIA, I. L., LOPEZ-GIMENEZ, F. J., LUQUE DE CASTRO, M. D., DORADO, G., DORADO, M. P., The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. **Energy & Fuels**, v. 23, p.2325-2341, 2009.
- [9] ASAKUMA, Y., MAEDA, K., KURAMOCHI, H., FUKUI, K., Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, p.786-791, 2009.
- [10] QUEIROZ, A. A. A. C., R. S. 2008. Metanólise do Óleo de Soja sob Catálise Heterogênea por Suporte Nanoestruturado. *II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*. Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília.
- [11] BRASILEIRO, G. 2009. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. . Brasília.
- [12] THIRUVENGADARAVI, K. V., NANDAGOPAL, J., BASKARALINGAM, P., SATHYA SELVA BALA, V., SIVANESAN, S., Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Fuel**, v. 98, p.1-4, 2012.
- [13] SORIANO JR, N. U., VENDITTI, R., ARGYROPOULOS, D. S., Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, v. 88, p.560-565, 2009.

- [14] KNOTHE, G., “Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties†. **Energy & Fuels**, v. 22, p.1358-1364, 2008.
- [15] BRANDÃO, K. S. R. S., F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. . 2007. Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*. Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília.
- [16] FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. D. S., SCABIO, A., Biodiesel de soja : taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p.19-23, 2005.
- [17] MACEDO, C. C. S., ABREU, F. R., TAVARES, A. P., ALVES, M. B., ZARA, L. F., RUBIM, J. C., SUAREZ, P. A. Z., New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p.1291-1296, 2006.
- [18] CORDEIRO, C. S., Compostos lamelares como catalisadores heterogeneos em relação de (trans)esterificação (m)etílica, **Doutorado**, Química, 2009.
- [19] SCHUCHARDT, U. G., C. M.; TEIXEIRA, S; MARCINIUK, L. L. . 2007. Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*. Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel Brasília.
- [20] ARANDA, D. G., SANTOS, R. P., TAPANES, N. O., RAMOS, A., ANTUNES, O., Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**, v. 122, p.20-25, 2008.
- [21] SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R. M., Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p.199-210, 1998.
- [22] SOLDI, R. A. O., A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, MARIA APARECIDA F. 2008. Estudo de Catalisadores Heterogêneos Ácidos na Metanólise do Óleo de Soja. *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*. Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel Brasília.
- [23] KAWASHIMA, A., MATSUBARA, K., HONDA, K., Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p.3439-3443, 2008.
- [24] MONTEIRO, M. R., AMBROZIN, A. R. P., LIÃO, L. M., FERREIRA, A. G., Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p.593-605, 2008.
- [25] CARMO JR, A. C., DE SOUZA, L. K. C., DA COSTA, C. E. F., LONGO, E., ZAMIAN, J. R., DA ROCHA FILHO, G. N., Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, p.461-468, 2009.

- [26] FERNANDES, S. A., NATALINO, R., DA SILVA, M. J., LIMA, C. F., A comparative investigation of palmitic acid esterification over p-sulfonic acid calix[4]arene and sulfuric acid catalysts via ¹H NMR spectroscopy. **Catalysis Communications**, v. 26, p.127-131, 2012.
- [27] MARCHETTI, J. M., ERRAZU, A. F., Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p.892-895, 2008.
- [28] MUSGUEIRA, L. C., Obtenção de Derivados Oxigenados do Glicerol de Potencial Uso como Aditivos para Combustíveis, **Mestrado**, instituto de química, 2006.
- [29] JUAN, J. C., ZHANG, J., YARMO, M. A., 12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 267, p.265-271, 2007.
- [30] XU, L., YANG, X., YU, X., GUO, Y., MAYNURKADER, Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. **Catalysis Communications**, v. 9, p.1607-1611, 2008.
- [31] CARDOSO, A., NEVES, S., DA SILVA, M., Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation. **Energies**, v. 1, p.79-92, 2008.
- [32] SMITH, M. B. M., J. 2007. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. Pp. 1414. John Wiley & Sons, Inc., United States of America.
- [33] WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, v. 91, p.283-287, 2004.
- [34] SU, C.-H., Recoverable and reusable hydrochloric acid used as a homogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Energy**, v. 104, p.503-509, 2013.
- [35] SANTACESARIA, E., VICENTE, G. M., DI SERIO, M., TESSER, R., Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, p.2-13, 2012.
- [36] CLARK, J. H. R., C. N. , **Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [37] LILJA, J., AUMO, J., SALMI, T., MURZIN, D. Y., MÄKI-ARVELA, P., SUNDELL, M., EKMAN, K., PELTONEN, R., VAINIO, H., Kinetics of esterification of propanoic acid with methanol over a fibrous polymer-supported sulphonic acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, p.253-267, 2002.
- [38] BOEY, P.-L., GANESAN, S., MANIAM, G. P., KHAIRUDDEAN, M., EFENDI, J., A new heterogeneous acid catalyst for esterification: Optimization using response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p.392-396, 2013.

- [39] SEJIDOV, F. T., MANSOORI, Y., GOODARZI, N., Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 240, p.186-190, 2005.
- [40] KIRUMAKKI, S. R., NAGARAJU, N., CHARY, K. V. R., Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p.185-192, 2006.
- [41] CAETANO, C. S., FONSECA, I. M., RAMOS, A. M., VITAL, J., CASTANHEIRO, J. E., Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, v. 9, p.1996-1999, 2008.
- [42] REDDY, C. R., BHAT, Y. S., NAGENDRAPPA, G., JAI PRAKASH, B. S., Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 141, p.157-160, 2009.
- [43] SOUZA, S. P. L. D., MARQUES, M. R. D. C., MATTOS, M. C. S. D., Desenvolvimento sustentável e pensamento complexo: estudo de caso: o uso de argilas como catalisadores. **Química Nova**, v. 35, p.1891-1894, 2012.
- [44] BRASIL. 1986. Resolução CONAMA Nº 001, de 23/01/1986. in Ambiente, C. N. d. M. (ed.). *Crítérios básicos e diretrizes gerais para o Relatório de Impacto Ambiental*.
- [45] HART, M. P., BROWN, D. R., Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, p.315-321, 2004.
- [46] OKADA, K., SHIMAI, A., TAKEI, T., HAYASHI, S., YASUMORI, A., MACKENZIE, K. J. D., Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p.289-296, 1998.
- [47] ABDUL RAHMAN, M. B., TAJUDIN, S. M., HUSSEIN, M. Z., ABDUL RAHMAN, R. N. Z. R., SALLEH, A. B., BASRI, M., Application of natural kaolin as support for the immobilization of lipase from *Candida rugosa* as biocatalyst for effective esterification. **Applied Clay Science**, v. 29, p.111-116, 2005.
- [48] PANDA, A. K., MISHRA, B. G., MISHRA, D. K., SINGH, R. K., Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, p.98-104, 2010.
- [49] LENARDA, M., STORARO, L., TALON, A., MORETTI, E., RIELLO, P., Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p.537-543, 2007.
- [50] VARMA, R. S., Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. **Tetrahedron**, v. 58, p.1235-1255, 2002.
- [51] CHITNIS, S. R., MOHAN SHARMA, M., Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. **Reactive and Functional Polymers**, v. 32, p.93-115, 1997.

- [52] COELHO, A. C. V., SANTOS, P. D. S., SANTOS, H. D. S., Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p.146-152, 2007.
- [53] MARCHETTI, J. M., The effect of economic variables over a biodiesel production plant. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p.3227-3233, 2011.
- [54] VACCARI, A., Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v. 14, p.161-198, 1999.
- [55] MURRAY, H., **Applied Clay Mineralogy**, McGraw Book Company, New York, 1962.
- [56] GARDOLINSKI, J. E., MARTINS FILHO, H. P., WYPYCH, F., Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, p.30-35, 2003.
- [57] 2013. Crystallography Open Database.
- [58] 2001-2007. Mercury 1.4.2 (Build 2). Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).
- [59] SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1989.
- [60] MADEJOVÁ, J., BUJDÁK, J., JANEK, M., KOMADEL, P., Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, p.1397-1406, 1998.
- [61] TEIXEIRA-NETO, É., TEIXEIRA-NETO, Â. A., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p.809-817, 2009.
- [62] AUERBACH, S. C., K.; DUTTA, P, **Handbook Of Layered Materials**, Marcel Dekker INC, New York, 2004.
- [63] DOUCH, J., HAMDANI, M., FESSI, H., ELAISSARI, A., Acid–base behavior of a colloidal clays fraction extracted from natural quartz sand: Effect of permanent surface charge. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 338, p.51-60, 2009.
- [64] RAHAMAN, M. N., **Ceramic processing**, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [65] SPOSITO, G., SKIPPER, N. T., SUTTON, R., PARK, S.-H., SOPER, A. K., GREATHOUSE, J. A., Surface geochemistry of the clay minerals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, p.3358-3364, 1999.
- [66] ARÍZAGA, G. G. C., Modificação química de superfícies da brucita (hidróxido de magnésio) e hidróxinitrato de zinco com ácidos mono e dicarboxílicos. , **Mestrado**, Departamento de Química, 2003.

- [67] WYPYCH, F. 2004. Chemical modification of clay surfaces. Pp. 1-56 in Fernando, W. & Kestur Gundappa, S. (eds.). *Interface Science and Technology*. Elsevier.
- [68] CHAIMAN, S. W. B., Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. **American Mineralogist**, v. 65, p.1-7, 1980.
- [69] NICKEL, E., The definition of a Mineral. **The Canadian Mineralogist**, v. 33, p.689-690, 1995.
- [70] VLACK, Y. A., A Diffuse Spectral Reflectance Library of Clay Minerals and Clay Mixtures within the VIS/NIR Bands, **Mestrado**, Department of Geology, 2004.
- [71] LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U., Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, v. 22, p.104-109, 1999.
- [72] COELHO, A. C. V., SANTOS, P. D. S., SANTOS, H. D. S., Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p.1282-1294, 2007.
- [73] MCNAUGHT, A. D., WILKINSON, A., **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")**, WileyBlackwell; 2nd Revised edition edition.
- [74] HARTWELL, J. M., The Diverse Uses of Montmorillonite. **Clay Minerals**, v. 36, p.111-118, 1965.
- [75] KUMAR, P., JASRA, R. V., BHAT, T. S. G., Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p.1440-1448, 1995.
- [76] LASZLO, P., Catalysis of organic reactions by inorganic solids. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, p.121-127, 1986.
- [77] RHODES, C. N., BROWN, D. R., Surface properties and porosities of silica and acid-treated montmorillonite catalyst supports: influence on activities of supported ZnCl₂ alkylation catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 89, p.1387-1391, 1993.
- [78] RHODES, C. N., BROWN, D. R., Catalytic activity of acid-treated montmorillonite in polar and non-polar reaction media. **Catalysis Letters**, v. 24, p.285-291, 1994.
- [79] STEUDEL, A., BATENBURG, L. F., FISCHER, H. R., WEIDLER, P. G., EMMERICH, K., Alteration of swelling clay minerals by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, p.105-115, 2009.
- [80] SRINIVASAN, R., Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2011, 2011.
- [81] VALENZUELA DÍAZ, F. R., SANTOS, P. D. S., Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, p.345-353, 2001.

- [82] LAMBERT, J. F., PONCELET, G., Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. **Topics in Catalysis**, v. 4, p.43-56, 1997.
- [83] LOPEZ GONZALEZ, J. D. D., RAMIREZ SAENZ, A., RODRIGUEZ REINOSO, F., VALENZUELA CALAHORRO, C., ZURITA HERRERA, L., Activacion de una sepiolita con disoluciones diluidas de NO_3H y posteriores tratamientos termicos. I: Estudio de la superficie especifica. **Clay Minerals**, v. 16, p.103-113, 1981.
- [84] REZENDE, M. J. C., Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel, **Doutorado**, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- [85] TAVANI, E. L., VOLZONE, C., Adsorption of sulphuric acid on smectite from acidic aqueous solutions. **Cerâmica**, v. 45, p.133-136, 1999.
- [86] KOMADEL, P., MADEJOVÁ, J. 2006. Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals. Pp. 263-287 in Faïza Bergaya, B. K. G. T. & Gerhard, L. (eds.). *Developments in Clay Science*. Elsevier.
- [87] CORMA, A., MIFSUD, A., SANZ, E., Kinetics of the acid leaching of palygorskite; influence of the octahedral sheet composition. **Clay Minerals**, v. 25, p.197-205, 1990.
- [88] YANG, T., WEN, X.-D., LI, J., YANG, L., Theoretical and experimental investigations on the structures of purified clay and acid-activated clay. **Applied Surface Science**, v. 252, p.6154-6161, 2006.
- [89] IGBOKWE, P. K. O., F.L.; NWAKAUDU, M.S., Effect Of Activation Parameters On Conversion In Clay- Catalysed Esterification Of Acetic Acid. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 11, p.01-08, 2011.
- [90] MORONTA, A. 2004. Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces. Pp. 321-344 in Fernando, W. & Kestur Gundappa, S. (eds.). *Interface Science and Technology*. Elsevier.
- [91] DUONG, L. V., Intercalated clays, Pillared clays, morphology and structure, **Doutorado**, School of Physical and Chemical Sciences, 2009.
- [92] KLOPROGGE, J. T., Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review. **Journal of Porous Materials**, v. 5, p.5-41, 1998.
- [93] KLOPROGGE, J. T., DUONG, L. V., FROST, R. L., A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. **Environmental Geology**, v. 47, p.967-981, 2005.
- [94] GANGAS, R. A. S. T. P. G. L. N., Pillared Clays and Pillared Layered Solids. **Pure Appl. Chem.**, v. 71, p.2367-2371, 1999.
- [95] CHAABENE, S. B., BERGAOUI, L., GHORBEL, A., Zirconium and sulfated zirconium pillared clays: a combined intercalation solution study and solid characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251, p.109-115, 2004.

- [96] GIL, A., KORILI, S. A., TRUJILLANO, R., VICENTE, M. A., A review on characterization of pillared clays by specific techniques. **Applied Clay Science**, v. 53, p.97-105, 2011.
- [97] VICENTE, M. A., GIL, A. 2008. Zirconia-Pillared Clays. Pp. 53-58 in Schubert, U., Hüsing, N. & Laine, R. M. (eds.). *Materials Syntheses*. Springer Vienna.
- [98] PERGHER, S. B. C., SPRUNG, R., Pilarização de uma argila brasileira com polihidroxidations de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 28, p.777-782, 2005.
- [99] OHTSUKA, K., Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids. **Chemistry of Materials**, v. 9, p.2039-2050, 1997.
- [100] LEITE, S. Q. M., DIEGUEZ, L. C., SAN GIL, R. A. S., MENEZES, S. M. C. D., Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova**, v. 23, p.149-154, 2000.
- [101] MORALES-CARRERA, A. M., VARAJÃO, A. F. D. C., GONÇALVES, M. A., STACCHISSINI, A. S., Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**, v. 32, p.2287-2293, 2009.
- [102] GIL, A., KORILI, S. A., TRUJILLANO, R., VICENTE, M. A., A review on characterization of pillared clays by specific techniques. **Applied Clay Science**, v. In Press, Corrected Proof,
- [103] CARRIAZO, J., GUÉLOU, E., BARRAULT, J., TATIBOUËT, J. M., MOLINA, R., MORENO, S., Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 107-108, p.126-132, 2005.
- [104] TOSAN, J.-L., DURAND, B., ROUBIN, M., CHASSAGNEUX, F., BERTIN, F., Coupled Raman and infrared spectroscopic study of acetic or formic zirconyl chloride aqueous solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 168, p.23-32, 1994.
- [105] KLOPROGGE, J. T., DUONG, L., FROST, R., A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. **Environmental Geology**, v. 47, p.967-981, 2005.
- [106] VOLZONE, C., HIPEDINGER, N. E., Influence of hydrolyzed zirconium solutions on the OH-Zr-montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p.109-111, 1999.
- [107] GIL, A., VICENTE, M. A., GANDÍA, L. M., Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 34, p.115-125, 2000.
- [108] CORMA, A., GARCIA, H., Organic reactions catalyzed over solid acids. **Catalysis Today**, v. 38, p.257-308, 1997.

- [109] YADAV, G. D., NAIR, J. J., Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, p.1-48, 1999.
- [110] BEN CHAABENE, S., BERGAOUI, L., GHORBEL, A., LAMBERT, J. F., GRANGE, P., In situ preparation of zirconium sulfate pillared clay: study of acidic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, p.25-31, 2004.
- [111] ZATTA, L., NEPEL, A., BARISON, A., WYPYCH, F., Montmorillonite modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico. **Química Nova**, v. 35, p.1711-1718, 2012.
- [112] NGUETNKAM, J. P., KAMGA, R., VILLIÉRAS, F., EKODECK, G. E., RAZAFITIANAMAHARAVO, A., YVON, J., Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p.104-115, 2005.
- [113] MCNAUGHT, A. D., WILKINSON, A., **IUPAC**. **Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")**, WileyBlackwell; 2nd Revised edition edition.
- [114] MORENO, E. L., RAJAGOPAL, K., Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p.538-542, 2009.
- [115] KENNEDY OUBAGARANADIN, J. U., MURTHY, Z. V. P., Characterization and use of acid-activated montmorillonite-illite type of clay for lead(II) removal. **AIChE Journal**, v. 56, p.2312-2322, 2010.
- [116] BORDEN, D., GIESE, R. F., Baseline Studies of the Clay minerals Society Source Clays: Cation Exchange Capacity Measurements by the Ammonia-electrode Method. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p.444-445, 2001.
- [117] COOL, P., VANSANT, E. F., Preparation and characterization of zirconium pillared laponite and hectorite. **Microporous Materials**, v. 6, p.27-36, 1996.
- [118] WANG, T.-H., LIU, T.-Y., WU, D.-C., LI, M.-H., CHEN, J.-R., TENG, S.-P., Performance of phosphoric acid activated montmorillonite as buffer materials for radioactive waste repository. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p.335-342, 2010.
- [119] BARRIOS, M. S., GONZALEZ, L. V. F., RODRIGUEZ, M. A. V., POZAS, J. M. M., Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. **Applied Clay Science**, v. 10, p.247-258, 1995.
- [120] **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society**, AOCS Press, Champaign, 2002.
- [121] PARK, Y.-M., LEE, D.-W., KIM, D.-K., LEE, J.-S., LEE, K.-Y., The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 131, p.238-243, 2008.

- [122] NASCIMENTO, L. A. S., ANGÉLICA, R. S., DA COSTA, C. E. F., ZAMIAN, J. R., DA ROCHA FILHO, G. N., Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. **Applied Clay Science**, v. 51, p.267-273, 2011.
- [123] PIZZIO, L. R., BLANCO, M. N., A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, p.40-47, 2007.
- [124] CID, R., PECCHI, G., Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts. **Applied Catalysis**, v. 14, p.15-21, 1985.
- [125] VIANI, A., GUALTIERI, A. F., ARTIOLI, G., The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. **American Mineralogist**, v. 87, p.966-975, 2002.
- [126] CHIPERA, S. J., BISH, D. L., BASELINE STUDIES OF THE CLAY MINERALS SOCIETY SOURCE CLAYS: POWDER X-RAY DIFFRACTION ANALYSES. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p.398-409, 2001.
- [127] GONÇALVES, G. E., SABIONI, A. C. S., FERRAZ, W. B., COSTA, G. M. D., BRITO, W. D., DIAS, J. A., GARCIA, F. A. D. C., Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 62, p.367-372, 2009.
- [128] PUSHPALETHA, P., RUGMINI, S., LALITHAMBIKA, M., Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts. **Applied Clay Science**, v. 30, p.141-153, 2005.
- [129] TYAGI, B., CHUDASAMA, C. D., JASRA, R. V., Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, p.273-278, 2006.
- [130] MADEJOVA, J., KOMADEL, P., BASELINE STUDIES OF THE CLAY MINERALS SOCIETY SOURCE CLAYS: INFRARED METHODS. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p.410-432, 2001.
- [131] SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p.603-619, 1985.
- [132] NARAYANAN, S., DESHPANDE, K. 1998. Acid activation of montmorillonite : Effect on structural and catalytic properties. Pp. 773-778 in Rao, T. S. R. P. & Dhar, G. M. (eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier.
- [133] TEMUJIN, J., JADAMBAA, T., BURMAA, G., ERDENECHIMEG, S., AMARSANAA, J., MACKENZIE, K. J. D., Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). **Ceramics International**, v. 30, p.251-255, 2004.

- [134] QUÍMICA, S. B. D. 2011. Classificação Periódica dos Elementos. Sociedade Brasileira de Química, Brasil.
- [135] WILSON, K. C., J. H., Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p.1313-1319, 2000.
- [136] JIAN-JIE, L., SHERRIFF, B. L., Lead exchange into zeolite and clay minerals: A ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na solid-state NMR study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p.3885-3894, 1993.
- [137] EJECKAM, R. B., SHERRIFF, B. L., A ^{133}Cs , ^{29}Si , AND ^{27}Al MAS NMR SPECTROSCOPIC STUDY OF Cs ADSORPTION BY CLAY MINERALS: IMPLICATIONS FOR THE DISPOSAL OF NUCLEAR WASTES. **The Canadian Mineralogist**, v. 43, p.1131-1140, 2005.
- [138] TKAC, I., KOMADEL, P., MUELLER, D., Acid-treated montmorillonites; a study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. **Clay Minerals**, v. 29, p.11-19, 1994.
- [139] WIJZEN, F., KOCH, B., ROCHA, J., ESCULCAS, A., LIÉGEOIS-DUYCKAERTS, M., RULMONT, A., Texture and Structure of Amorphous Co-Precipitated Silica-Aluminum Phosphate Catalyst Supports. **Journal of Catalysis**, v. 177, p.96-104, 1998.
- [140] HE, H., GUO, J., XIE, X., LIN, H., LI, L., A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China. **Clay Minerals**, v. 37, p.337-344, 2002.
- [141] YAN, Z., MA, D., ZHUANG, J., LIU, X., LIU, X., HAN, X., BAO, X., CHANG, F., XU, L., LIU, Z., On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 194, p.153-167, 2003.
- [142] CHEN, F. R., DAVIS, J. G., FRIPIAT, J. J., Aluminum coordination and Lewis acidity in transition aluminas. **Journal of Catalysis**, v. 133, p.263-278, 1992.
- [143] CARROLL, D. L., KEMP, T. F., BASTOW, T. J., SMITH, M. E., Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 28, p.31-43, 2005.
- [144] HAFFAD, D., CHAMBELLAN, A., LAVALLEY, J. C., Characterisation of acid-treated bentonite. Reactivity, FTIR study and ^{27}Al MAS NMR. **Catalysis Letters**, v. 54, p.227-233, 1998.
- [145] ESCUDEY, M., GALINDO, G., BRICEÑO, M., CHANG, A. C., INFLUENCE OF PARTICLE SIZE ON ^{31}P -NMR ANALYSIS OF EXTRACTS FROM VOLCANIC ASH-DERIVED SOILS IN CHILE. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 49, p.5-9, 2004.
- [146] LI, S., ZHENG, A., SU, Y., ZHANG, H., CHEN, L., YANG, J., YE, C., DENG, F., Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p.11161-11171, 2007.

[147] FERNANDES, D. R., ROCHA, A. S., MAI, E. F., MOTA, C. J. A., TEIXEIRA DA SILVA, V., Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 425–426, p.199-204, 2012.

[148] LIAO, Y., HUANG, X., LIAO, X., SHI, B., Preparation of fibrous sulfated zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) solid acid catalyst using collagen fiber as the template and its application in esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 347, p.46-51, 2011.

[149] ZATTA, L., GARDOLINSKI, J. E. F. D. C., WYPYCH, F., Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**, v. 51, p.165-169, 2011.

[150] KIM, M., YAN, S., SALLEY, S. O., NG, K. Y. S., Competitive transesterification of soybean oil with mixed methanol/ethanol over heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, p.4409-4414, 2010.

[151] ERDEM, B., CEBE, M., Determination of Steric Effect on the Esterification of Different Alcohols with Propanoic Acid over Cation-exchange Resin Catalyst Dowex 50Wx4. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 225, p.125-136, 2010.

[152] KISHORE, A. K. D., Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 2, p.991-1015, 2012.

[153] FLESSNER, U., JONES, D. J., ROZIÈRE, J., ZAJAC, J., STORARO, L., LENARDA, M., PAVAN, M., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., TROMBETTA, M., BUSCA, G., A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 168, p.247-256, 2001.

[154] REZENDE, M. J. C., PEREIRA, M. S. C., SANTOS, G. F. N., AROEIRA, G. O. P., ALBUQUERQUE JR., T. C., SUAREZ, P. A. Z., PINTO, A. C., Preparation, characterisation and evaluation of brazilian clay-based catalysts for use in esterification reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p.1209-1215, 2012.

[155] FROIS, S. R., GRASSI, M. T., FERNANDES, T. C., BARRETO, R. A. D. S., ABATE, G., Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. **Química Nova**, v. 34, p.462-467, 2011.

[156] CLARK, J. H., CULLEN, S. R., BARLOW, S. J., BASTOCK, T. W., Keynote article. Environmentally friendly chemistry using supported reagent catalysts: structure-property relationships for clayzic. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, v. 0, p.1117-1130, 1994.

[157] Montmorillonite K 10 (último acesso em 10/02/2013).

[158] VARADWAJ, G. B. B., RANA, S., PARIDA, K., Cs salt of Co substituted lacunary phosphotungstate supported K10 montmorillonite showing binary catalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p.849-858, 2013.

- [159] SNYDER, R. G., Vibrational spectra of crystalline n-paraffins: II. Intermolecular effects. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 7, p.116-144, 1961.
- [160] TAYLOR, R. A., ELLIS, H. A., Room temperature molecular and lattice structures of a homologous series of anhydrous zinc(II) n-alkanoate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, p.99-107, 2007.
- [161] DA SILVA LISBOA, F., ARÍZAGA, G., WYPYCH, F., Esterification of Free Fatty Acids Using Layered Carboxylates and Hydroxide Salts as Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 54, p.474-481, 2011.
- [162] **Advances in lipid methodology two**, Oily Press, Dundee, 1993.
- [163] AWATE, S. V., WAGHMODE, S. B., AGASHE, M. S., Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared montmorillonite for linear alkylation of benzene. **Catalysis Communications**, v. 5, p.407-411, 2004.
- [164] SUN KOU, M. R., MENDIOROZ, S., GUIJARRO, M. I., A thermal study of Zr-pillared montmorillonite. **Thermochimica Acta**, v. 323, p.145-157, 1998.
- [165] GÁMIZ, B., CELIS, R., HERMOSÍN, M. C., CORNEJO, J., JOHNSTON, C. T., Preparation and characterization of spermine-exchanged montmorillonite and interaction with the herbicide fluometuron. **Applied Clay Science**, v. 58, p.8-15, 2012.
- [166] LE FORESTIER, L., MULLER, F., VILLIERAS, F., PELLETIER, M., Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. **Applied Clay Science**, v. 48, p.18-25, 2010.
- [167] XU, J.-M., JIANG, J.-C., SUN, Y.-J., LU, Y.-J., A novel method of upgrading bio-oil by reactive rectification. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 36, p.421-425, 2008.
- [168] SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKI, T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, p.603-619, 1985.
- [169] REDDY, C. R., BHAT, Y. S., NAGENDRAPP, G., JAI PRAKASH, B. S., Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 141, p.157-160, 2009.
- [170] BARISON, A., PEREIRA DA SILVA, C. W., CAMPOS, F. R., SIMONELLI, F., LENZ, C. A., FERREIRA, A. G., A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 48, p.642-650, 2010.
- [171] MONTEIRO, M. R., AMBROZIN, A. R. P., DA SILVA SANTOS, M., BOFFO, E. F., PEREIRA-FILHO, E. R., LIÃO, L. M., FERREIRA, A. G., Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. **Talanta**, v. 78, p.660-664, 2009.

[172] FREITAS, L., BUENO, T., PEREZ, V. H., CASTRO, H. F. D., Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 31, p.1514-1521, 2008.

8. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA (2010-2013)

Artigos:

1. Zatta, Leandro; Gardolinski, José Eduardo Ferreira da Costa; Wypych, Fernando. **Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid.** Applied Clay Science (Print), v. 51, p. 165-169, 2011.

2. Zatta, Leandro; Ramos, L. P.; Wypych, Fernando. **Acid Activated Montmorillonite as Catalysts in Methyl Esterification Reactions of Lauric Acid.** J OLEO SCI, v. 61, p. 497-504, 2012.

3. Zatta, L.; Nepel, A.; Barison, A.; Wypych, Fernando. **Montmorillonite Modificada Como Catalisador Heterogêneo em Reações de Esterificação (M)etilica do ácido Láurico.** Química Nova (Impresso), v. 35, p. 1711-1718, 2012.

4. Leandro Zatta, Luiz Pereira Ramos, Fernando Wypych. Título: Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid with methanol. Jornal: Applied Clay Science. Dezembro/2012.

Capítulo de Livro:

5. Zatta, L.; da Silva, C.W.P.; Barison, A.; Wypych, F.. **Metahaloisita ativada com ácido fosfórico como catalisador heterogêneo na esterificação (m)etilica de ácido láurico.** In: Thulio Cícero Guimarães Pereira. (Org.). Dossiê de Pesquisa - Fontes Renováveis de Energia. Curitiba: COPEL, 2010, v. 1, p. 117-136)

Trabalho completo publicado em anais de congressos

6. Zatta, L.; Marangoni, R.; Wypych, F. Haloisita "in-natura" como catalisador heterogêneo para esterificação (m)etilica do ácido láurico. In: 5º Congresso Internacional de Bioenergia, 2010, Curitiba. Anais do 5º Congresso Internacional de Bioenergia, 2010.

7. Zatta, Leandro; Ramos, L. P.; WYPYCH, F.. Esterificação Metilica de Ácidos Graxos Utilizando a Montmorillonite Modificada com Íons Zircônio e Sulfato como Catalisador Heterogêneo. In: 5º Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel, 2012, Salvador. Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel, 2012.

8. Zatta, Leandro; Ramos, L. P.; Wypych, F.. Ativação ácida de Argilominerais como Catalisadores Heterogêneos em Reações de Esterificação Metilica do Ácido Láurico. In: 5º Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel, 2012, Salvador. Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel, 2012.

Resumos publicados em anais de congressos

9. Zatta, L.; SILVA, A. H.; Barison, A.; Wypych, F. Catalisador obtido a partir da ativação ácida da metahaloisita. In: XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010, Curitiba. Anais do XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010.

10. SILVA, A. H.; SOUZA, C. R.; Zatta, L.; NAGATA, N.; TABORDA, J. L.; WYPYCH, F.; Barison, A.. Determinação do número de cetano em diesel através de RMN de 1H e calibração multivariada. In: XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010, Curitiba. Anais do XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010.

Apresentação de trabalho em congresso:

11. Zatta, L.; Wypych, F. Montmorillonite modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etilica de ácidos graxos. **6º Congresso Internacional de Bioenergia.** Curitiba, 2011.

12. Nepel, A.; da Silva, C.W.P.; Barison, A.; Wypych, F.; Zatta, Leandro. Determinação da eficiência das reações de (trans)esterificação para produção de biodiesel por RMN de 1H. 2012. (Apresentação de Trabalho/Outra).

13. Zatta, L.; Ramos, L. P.; Wypych, F.. Montmorillonite Activated by Phosphoric Acid as Heterogenous Catalyst in Methyl Esterification of Lauric Acid. 2012. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Pedido de Patente:

14. **Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EMPREGANDO ARGILOMINERAIS DO GRUPO 2:1.

Submetido ao NPI em 15/08/2011