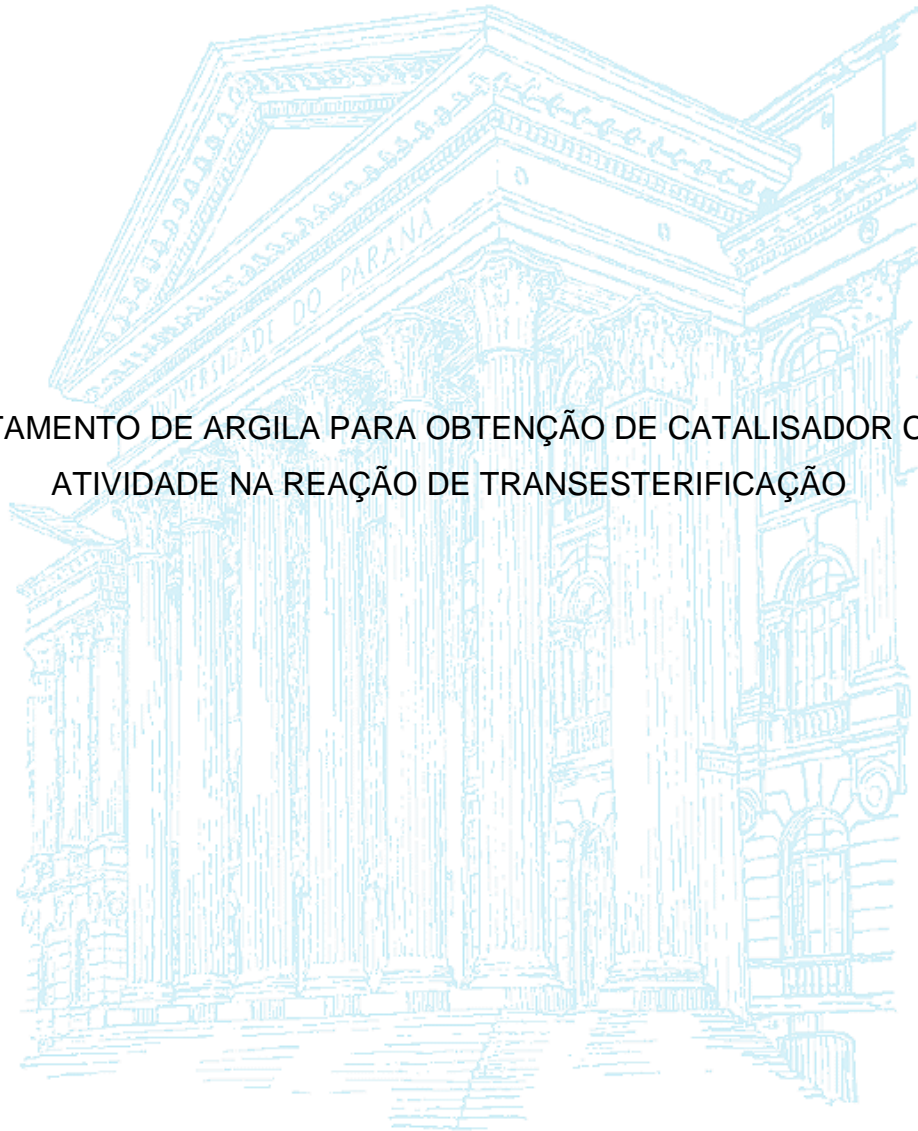


ANDRÉ MARTA DA ROCHA

TRATAMENTO DE ARGILA PARA OBTENÇÃO DE CATALISADOR COM
ATIVIDADE NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO



PALOTINA
2013

ANDRÉ MARTA DA ROCHA

TRATAMENTO DE ARGILA PARA OBTENÇÃO DE CATALISADOR COM
ATIVIDADE NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para conclusão do Curso
Superior de Tecnologia em Biocombustíveis da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

PALOTINA
2013

*Dedico este trabalho a minha esposa
e todos meus familiares .*

AGRADECIMENTOS

- o Ao professor Helton José Alves pela oportunidade de realizar este trabalho sob sua orientação e pelos ensinamentos e dedicação.
- o A Adriana Borges do Nascimento Rocha, minha esposa, Marcelo Marta da Rocha irmão, Adaildes Moreira de Miranda Rocha mãe, pelo apoio e compreensão durante esta jornada.
- o Nelsino Marta da Rocha, meu querido pai, *in memoriam*;
- o Aos meus amigos Jonathan Dieter, Joel Teleken e Renato Tessaro Esteves, pelo companheirismo e apoio;
- o Carine Aline Schwengber, Carlos Eduardo Biondo e Lázaro Gasparrini no desenvolvimento de algumas atividades laboratoriais;
- o Aos funcionários servidores técnicos, docentes e terceirizados da Universidade Federal do Paraná;
- o Universidade Federal do Paraná, pelo fornecimento de recursos para pesquisa.
- o A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu conseguisse concluir essa etapa.

RESUMO

O número de trabalhos científicos envolvendo catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação de óleos vegetais (triacilglicerois) para a obtenção de biodiesel (monoésteres alquílicos) tem aumentado na literatura recente e denotam uma crescente preocupação em aprimorar os atuais métodos de produção do biodiesel. Entretanto, é necessário desenvolver catalisadores heterogêneos que sejam estáveis no meio reacional e de mais baixo custo. Neste sentido, foi desenvolvido um catalisador a partir de uma argila in natura, quimicamente modificada pela impregnação de fluoreto de potássio (KF), resultando em um material com elevada atividade catalítica na conversão do óleo de soja em biodiesel na presença de álcool metílico, e excelente estabilidade após ciclos reacionais consecutivos. Paralelamente, foi realizado um estudo que avaliou o efeito da composição mineralógica da argila in natura sobre as propriedades dos catalisadores produzidos e o desempenho apresentado pelos mesmos na reação de transesterificação.

Palavra chave: Biodiesel; Catalisador heterogêneo; Argila; Fluoreto de potássio; Impregnação reativa.

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	8
LISTA DE ABREVIÇÕES	9
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVO GERAL	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL	11
3.2 BIODIESEL	14
3.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	15
3.4 SÍNTESE DE BIODIESEL – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	16
3.5 CATALISADOR	17
3.5.1 CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	17
3.6 ARGILAS MODIFICADAS	18
4 MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1 SÍNTESE DO CATALISADOR	20
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	20
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	20
4.4 TESTE CATALÍTICO	22
4.5 ENSAIO REUSO E LIXIVIAÇÃO DOS CATALISADORES	23
4.5.1 Reuso dos catalisadores	23
4.5.2 Avaliação da estabilidade catalisador (Lixiviação)	23
4.5.3 Avaliação da estabilidade catalisador (reuso)	23
4.5.4 Viscosidade dos produtos obtidos nas reações de transesterificação	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1 Modificação da argila in natura	24
5.2 Desempenho catalítico na transesterificação do óleo de soja	27
5.2.1 Conversão / viscosidade cinemática	27
5.3 Experimentos de reuso e estabilidade do catalisador KF/Clay	30
6 CONCLUSÕES	33
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição percentual da produção de etanol por regiões brasileiras em 2012. ...	13
Figura 2. Perfil nacional das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel	15
Figura 3. Reação de síntese de biodiesel	16
Figura 4. Mecanismo de transesterificação via catálise heterogênea. “B” corresponde ao sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são os radicais	18
Figura 5. Representação da estrutura da esmectita.....	19
Figura 6. MEV de Clay in natura (a), KF/Clay (b).	25
Figura 7. DRX de Clay(a) e catalisador tratado com KF: KF/Clay (b).	25
Figura 8. DRX de Clay e do catalisador tratado com KF: KF/Clay.....	26
Figura 9. Gráfico de Pareto para a % de conversão	29
Figura 10. Gráfico de Pareto para a Viscosidade.....	29
Figura 11. MEV do catalisador KF/Clay após a primeira (a) e a terceira reação (b).	31
Figura 12. DRX de Clay (a) e do catalisador KF/Clay antes (b) e após a primeira (c) e a terceira reação (d).	31
Figura 13. FTIR de Clay (a) e do catalisador KF/Clay após a primeira (b) e a terceira reação (c).	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variação aplicada no planejamento fatorial.....	21
Tabela 2. Planejamento fatorial 2k, K=4 para as reações de transesterificação.....	21
Tabela 3. Composição química da amostra de argila in natura.....	24
Tabela 4. Características texturais das amostras.....	26
Tabela 5. Conversão em éster metílico.....	27
Tabela 6. Viscosidade cinemática /conversão (%).....	28
Tabela 7. Reação com brancos.	30

LISTA DE ABREVIACOES

DRX	Difracção de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
BET	Brunauer-Emmett-Teller
T	Temperatura
t	Tempo
KF	Fluoreto de Potássio
KF/Clay	Argila modificada com fluoreto de potássio
Rpm	Rotação por minutos.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a busca por combustíveis renováveis e ecológicos vem ganhando cada vez mais espaço no âmbito mundial. A utilização de biodiesel como combustível para motores de ignição por compressão tem sido uma potencial alternativa na substituição dos combustíveis fósseis por renováveis.

As principais vantagens do biodiesel sobre o diesel de petróleo são: alto ponto de fulgor; menor emissão de material particulado, monóxido de carbono e dióxido de carbono; caráter não tóxico; biodegradabilidade e isenção de enxofre e compostos aromáticos [1,2]. Tendo em vista o aumento expressivo do teor de biodiesel adicionado ao diesel que é comercializado no Brasil, passando de 3,0% em 2008 para 5,0% em 2010 [3], é emergencial o uso de tecnologias que permitam a produção em grande escala e ao mesmo tempo garantam a preservação do meio ambiente.

A produção de biodiesel é feita tradicionalmente pela reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal com alcoóis de baixo peso molecular, tais como metanol ou etanol, na presença de um catalisador homogêneo. Geralmente, o catalisador homogêneo utilizado é preparado a partir do hidróxido de sódio devido ao baixo custo. Entretanto, existe uma série de desvantagens inerentes ao uso de hidróxido de sódio no processo de produção de biodiesel, dentre as quais, pode-se destacar [4,5]:

- reações paralelas indesejáveis que consomem parcialmente o catalisador, diminuem a conversão em biodiesel e dificultam as etapas de separação e purificação (formação de sabão);
- difícil remoção do catalisador, o que encarece o produto final;
- impossibilidade de reciclagem e geração de grande quantidade de rejeito;
- dificuldade de recuperação da glicerina (subproduto da reação).

Diferentemente do processo tradicional, o biodiesel pode ser produzido utilizando catalisadores heterogêneos básicos. Pesquisas envolvendo o desenvolvimento destes tipos de catalisadores têm recebido atenção crescente da comunidade científica nos últimos anos [6]. As principais vantagens do emprego de catalisadores heterogêneos são:

- facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional;
- recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação;
- recuperação do excesso de álcool por destilação e separação da glicerina do biocombustível por decantação;
- ausência de reações paralelas como, por exemplo, a de produção de sabão;
- possibilidade de reutilização do catalisador em novas reações.

Dentre os inúmeros catalisadores heterogêneos conhecidos na literatura, merecem destaque as argilas modificadas que já foram testados em reações de transesterificação.

Neste caso, a disponibilidade de sítios ativos básicos distribuídos ao longo da superfície dos catalisadores mesoporosos garantiu boa atividade catalítica deste material em reações de transesterificação [7,8,9]. Adicionalmente, a literatura relaciona a aplicação destes catalisadores em outros tipos de reações de transesterificação que não estão relacionadas à produção de biodiesel (envolvendo como reagentes ésteres de cadeia curta). Dessa forma, torna-se necessário incrementar as propriedades dos catalisadores heterogêneos, adaptando-os à transesterificação dos óleos vegetais ricos em triacilgliceróis (ésteres de cadeia longa), desenvolvendo metodologias que permitam reduzir o número de operações unitárias com relação ao processo atual de síntese do biodiesel.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar a atividade catalítica de uma argila natural impregnada com sal KF na reação de transesterificação para produção de biodiesel, utilizando técnicas de planejamento de experimentos e avaliar a sua estabilidade.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter catalisador heterogêneo básico através de impregnação de uma argila *in natura* com sal fluoreto de potássio (KF).
- Caracterizar o material obtido utilizando diferentes técnicas para avaliar suas propriedades.
- Aplicar na reação de produção de biodiesel e encontrar as melhores condições reacionais para posterior avaliação da estabilidade do catalisador.
- Avaliar a estabilidade do catalisador sintetizado através de lixiviação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL

O uso de biocombustíveis surge atrelado com varias vantagens dentre as quais pode se citar as estratégicas: dependência externa da matriz energética, desenvolvimento tecnológico; vantagens econômicas: reduzir importações de derivados, desenvolvimento agrícola, impactos em preços internos, impostos e taxas, créditos de carbono, exportações; vantagens ambientais: redução de emissões de CO₂, uso de energias renováveis,

preservação de florestas, uso sustentável do solo e da água e as vantagens sociais: fixação de populações no campo, geração de empregos, segurança alimentar empregos [10].

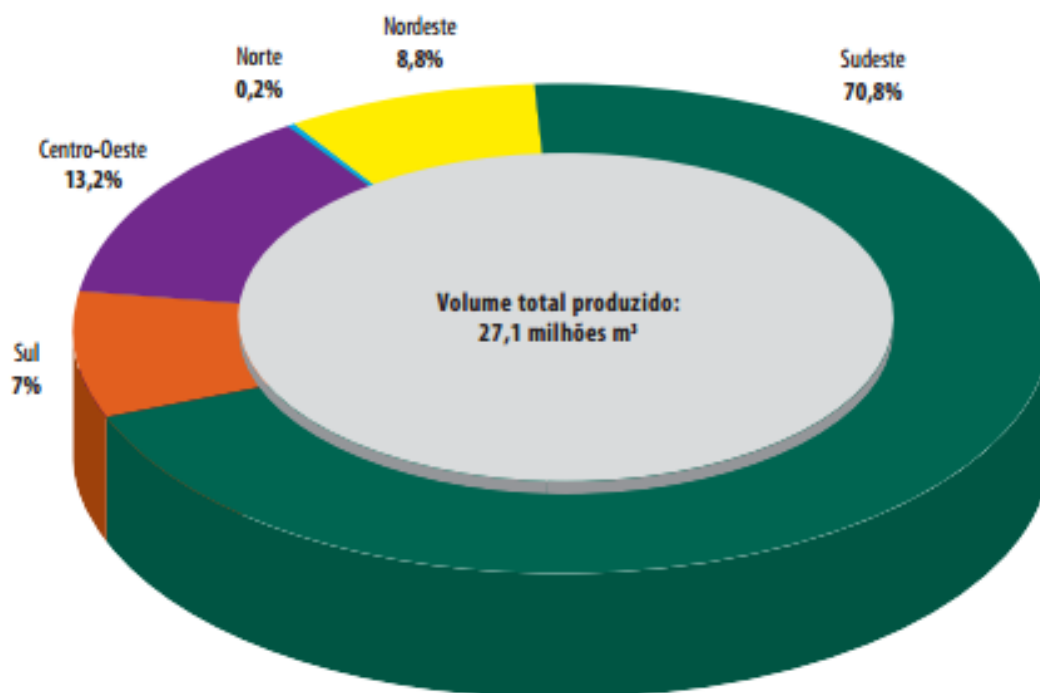
O maior percentual de energia consumida no mundo é proveniente de fonte fóssil, e uma maneira de diminuir esse consumo desenfreado é através da pesquisa e o desenvolvimento de biocombustíveis. Os fatores que tem contribuído para aumentar a quantidade destes visa à redução dos problemas ambientais gerados pelo aumento das emissões dos gases poluentes, o crescimento da demanda energética mundial, o desenvolvimento agrícola, social e a insegurança energética [10].

A utilização de um combustível renovável no Brasil se deu através do etanol que foi introduzido na matriz energética brasileira em 1975 através do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) (Decreto N°76.593 de 14/11/1975 – DOU 14/11/1975). Assim ficou estabelecido que a produção de álcool pudesse ser proveniente de cana-de-açúcar, mandioca ou qualquer produto disponível e passível de fermentação. Com tudo o Brasil só utiliza cana-de-açúcar com fonte de matéria prima para a produção de álcool, devido as vantagens econômicas e energéticas [11,12].

O álcool, empregado na indústria química, fabricação de bebidas e como carburante, é hoje a principal bioenergia utilizada no mundo. Entre 2000 e 2004, sua produção mundial cresceu 46,8%, quando atingiu 41 bilhões de litros, dos quais quase 73% foram usados como combustível. Os maiores produtores de álcool são também os maiores consumidores – juntos, Brasil e Estados Unidos, foram responsáveis por quase 70% da produção e do consumo mundial de 2004, seguidos pela China (8,9%), União Europeia (5,3%) e Índia (4%), que utilizam o biocombustível misturado à gasolina em diferentes percentuais [13].

Em 2012 a produção de etanol continuou sua ascensão iniciada em 2001, atingindo o volume aproximado de 27,1 milhões de metros cúbicos. A região sudeste manteve-se como a maior produtora nacional, contribuindo com 70,8 % da produção brasileira. A região centro-oeste foi a segunda maior produtora, seguida da região nordeste, sul e norte, respectivamente. A Figura 1, retirada do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, divulgada em 2012 contempla as porcentagens de produção de etanol de cada região brasileira [14].

Além do Proálcool, destaca-se no Brasil o PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel), criado pela Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, com o objetivo de introduzir o uso do biodiesel. O programa tem enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda [15].



Fonte: MAPA/Sapcana (Tabela 4.1).

Figura 1. Distribuição percentual da produção de etanol por regiões brasileiras em 2012[14].

O PNPB é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação do biodiesel na matriz energética brasileira de forma sustentável econômica e tecnicamente. O programa visa à produção e uso do biodiesel com enfoque na sustentabilidade promovendo a inclusão social, garantindo preços competitivos e produção a partir de diferentes fontes oleaginosas e também de acordo com as diversificações regionais [16].

As principais diretrizes do programa são: implantar um programa sustentável, promovendo inclusão; social através da geração de renda e emprego; garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas, fortalecendo as potencialidades regionais para a produção de matéria prima [17].

Este programa também tem cunho social, em 2011 cada família vinculada à produção de biodiesel recebeu em média R\$ 14.500,00, além de assistência técnica especializada. Este setor promoveu a geração aproximadamente 86 mil empregos naquele ano [18].

3.2 BIODIESEL

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis [19].

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Esse biocombustível substitui total ou parcialmente o diesel de petróleo, em motores de caminhões, tratores, camionetas, automóveis e também motores de máquinas que geram energia [20].

O biodiesel pode ser definido quimicamente como um éster alquílico de cadeia longa de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, provenientes de óleos vegetais ou gordura animal utilizado em motores de ignição por compressão [21].

A produção de energia com o emprego da biomassa traz o biodiesel como um grande exemplo, já em aplicação. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque [24]. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Por outro lado, o biodiesel possui estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os triglicerídeos, logo, sua viscosidade é comparativamente menor, apresentando maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor [25].

O mercado internacional dos biocombustíveis é um mercado ainda em construção e as indústrias apresentam elevadas incertezas referentes às limitações do fornecimento de matérias primas [28].

Cada país vem incrementando, dentro de suas capacidades e limitações, programas que diminuem a dependência dos combustíveis fósseis. No caso brasileiro, o Governo Federal criou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel como ação estratégica e prioritária para o país, baseado em diferentes fontes oleaginosas, utilizando-se de políticas públicas que enfocam a inclusão social e o desenvolvimento regional.

3.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Entretanto, o óleo vegetal in natura é bem diferente do biodiesel, que deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP n° 7/2008 [14].

No Brasil existem 64 plantas produtoras de biodiesel com autorização pela ANP para operar e produzir 19.397,95 m³ por dia, sendo que destas, 61 possuem autorização para comercialização, correspondendo a 18.470,25 m³.dia⁻¹ [29]. De acordo com o Anuário Estatístico [14] e com o Boletim Mensal do Biodiesel [29] divulgado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), existe uma variedade de matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel, dentre elas merecem destaque o óleo de soja, gordura bovina e óleo de algodão que em março/2012 corresponderam a 75,74%, 17,80% e 2,88% da quantidade de matéria-prima usada, respectivamente (Figura 2).

A escolha pela matéria-prima a ser usada na produção do biocombustível é flexível, variando com a disponibilidade de cada região. Por sua vez, o óleo de soja é o principal contribuinte como fonte oleosa para a produção de biodiesel (75,74% no mês de março/2012), uma vez que o Brasil é o segundo maior produtor do grão do mundo (75,0 milhões de toneladas na safra 2010/2011), de acordo com a Embrapa Soja [29,30].

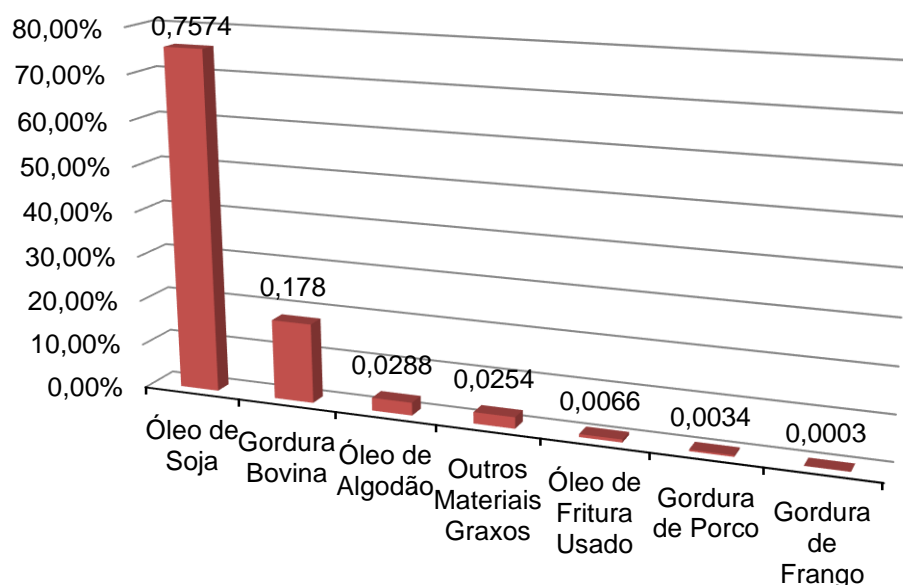


Figura 2. Perfil nacional das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (mês de referência: março/2012) [29].

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Trata-se de um biocombustível que possui grande adaptabilidade à tecnologia atual dos motores do ciclo-diesel, configurando-se como uma alternativa técnica capaz de atender de imediato a toda a frota já existente e movida a diesel de petróleo. Apresenta melhores propriedades combustíveis como por exemplo o número de cetano e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, pois o gás carbônico produzido na sua combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo das oleaginosas [31].

3.4 SÍNTESE DE BIODIESEL – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A produção de biodiesel por transesterificação é o processo mais utilizado e é relativamente mais simples quando comparado com as outras alternativas [32].

Para que a reação ocorra são necessários 3 mols de álcool para cada 1 mol de triacilglicerol, geralmente utiliza-se álcool em excesso de forma a deslocar o equilíbrio e conseguir um máximo rendimento na produção de biodiesel, além de permitir a formação de uma fase separada de glicerol [33]. A conversão do triacilglicerol em ésteres metílicos pela reação de transesterificação reduz o peso molecular para um terço, reduz a viscosidade, o ponto de fluidez, reduz levemente o ponto de inflamação e aumenta a volatilidade [34]. Um esquema de reação de transesterificação pode ser observado na Figura 3.

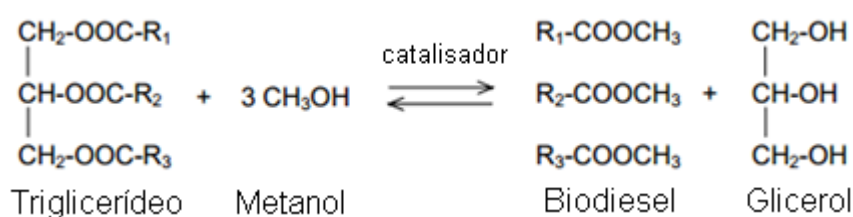


Figura 3. Reação de síntese de biodiesel [34].

O rendimento desta reação depende de algumas variáveis como a razão molar entre óleo e álcool, quantidade e tipo de catalisador, tipo de matéria-prima, temperatura e tempo de reação, acidez e teor de água da matéria-prima[35].

3.5 CATALISADOR

A produção industrial do biodiesel ocorre por catálise alcalina em meio homogêneo, utilizando alcóxidos metálicos como catalisadores na reação de transesterificação (ou alcoólise) de triacilglicerois que compõem os óleos vegetais, na presença de alcoóis de cadeia curta, tais como metanol e etanol. Quando bases como o NaOH ou KOH são utilizadas na alcoólise, o íon alcóxido é produzido *in situ* pela combinação das mesmas com as moléculas dos alcoóis, para então promover o ataque nucleofílico à carbonila do acilglicerol, resultando na formação de monoésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol [36]. Embora este processo proporcione elevados percentuais de conversão em monoésteres alquílicos ($\geq 96\%$), sob condições brandas de reação (0,5-1,5% de catalisador, 60-70°C, 1 hora, razão molar óleo/alcool de 1:6) [37,38] as etapas subseqüentes de purificação são bastante onerosas em função dos monoésteres e, principalmente, da glicerina obtida como co-produto, pois estes apresentam contaminantes como sais, acilglicerois residuais, sabões, dentre outros [39]. Isso exige a realização de várias operações unitárias de purificação, de modo que os efluentes gerados não sejam nocivos ao meio ambiente, o que aumenta o investimento de capital e, portanto, encarece o processo.

3.5.1 Catalise Heterogênea

A catálise heterogênea apresenta uma peculiaridade, o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes, sendo em geral um sólido, enquanto os reagentes e produtos se distribuem em uma ou mais fases fluidas [40]. A utilização de catalisadores heterogêneos reduz alguns problemas encontrados no processo homogêneo. Estes catalisadores além de facilitar as etapas de separação do produto da reação, podem ser facilmente separados por simples filtração e ainda suportam temperaturas elevadas com diversas condições de operação [41].

Nestes materiais a atividade catalítica está relacionada com a estrutura da superfície dos sólidos, mais precisamente em locais específicos denominados centros ou sítios ativos. A ação catalítica é possível devido a adsorção temporária de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos [42].

Diferentemente do processo tradicional homogêneo, o biodiesel pode ser produzido utilizando catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos (com sítios ativos com caráter ácido-base de Lewis e/ou de Brønsted) como apresentado FIGURA 4 [31]. Pesquisas envolvendo o desenvolvimento destes tipos de catalisadores têm recebido atenção crescente da comunidade científica nos últimos anos [43-48]

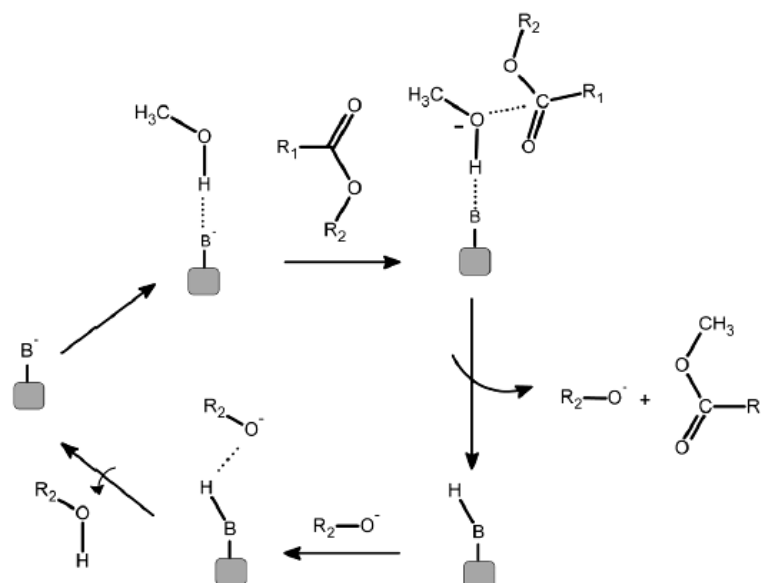


Figura 4. Mecanismo de transesterificação via catálise heterogênea. “B” corresponde ao sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são os radicais [31].

3.6 ARGILAS MODIFICADAS

Dentre os inúmeros catalisadores conhecidos na literatura que atuam em condições heterogêneas e cujas aplicações se estendem a diversos tipos de reações orgânicas, merecem destaque aqueles preparados a partir de argilas [49-51]. Especificamente com relação à reação de transesterificação existem pouquíssimos trabalhos que abordam as argilas como catalisadores [52].

A estrutura cristalina original dos argilominerais presentes nas argilas pode ser alterada de forma controlada através de diversos tratamentos para potencializar o seu uso como catalisador. Dentre os mais utilizados estão os tratamentos com ácidos minerais e os processos de intercalação, pilarização e impregnação [53-55], que modificam a área superficial, potencializam os sítios ativos e facilitam o acesso das moléculas dos reagentes aos sítios ativos pelos mesoporos (diâmetro médio entre 20 e 500 Å) [56] presentes na estrutura.

As bentonitas que são argilominerais do grupo de esmectitas caracterizadas com estrutura lamelar, possuem granulometria inferior a 2 µm vem sendo estudadas como suporte para catalise. Estas possuem um potencial negativo que resulta na deficiência de carga, que é compensado pela adsorção de cátions sobre a superfície da própria argila, este processo é denominado troca iônica [58].

Na FIGURA 5 observa-se a estrutura de uma esmectita, um argilomineral da família 2:1, caracterizado pela presença de duas folhas tetraédrica compostas por silício e uma folha octaédrica constituída por cátions Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} [58].

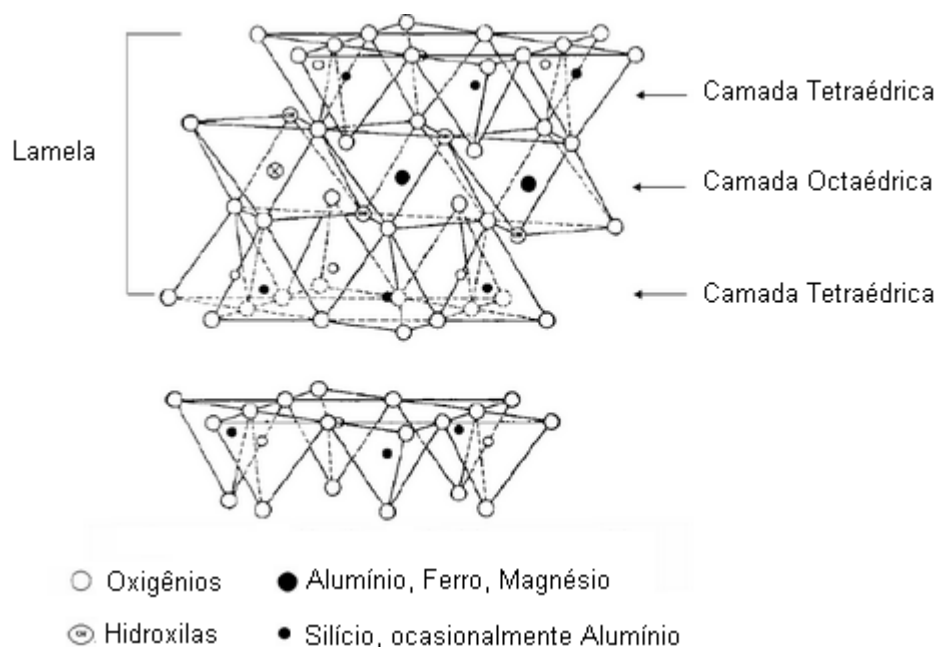


Figura 5. Representação da estrutura da esmectita [58].

A constituição química e mineralógica são fatores que influenciam na atividade catalítica da argila. Os principais elementos contidos nas argilas são SiO_2 e Al_2O_3 que influenciam na basicidade deste material. Os tratamentos aplicados às argilas tendem a melhorar o desempenho catalítico destas nas reações envolvidas [59].

Paralelamente, alguns trabalhos relatados na literatura evidenciam o uso de sais inorgânicos como o fluoreto de potássio (KF), impregnados sobre suportes de $\gamma-Al_2O_3$ [39,60,61], CaO [62], Zn-Al(O) [63], óxidos mistos de Ca-Al [64], CaO- Fe_3O_4 [65], aplicados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação para a produção de biodiesel, obtendo bons resultados. Entretanto, os métodos onerosos de obtenção dos suportes, os tratamentos térmicos em elevadas temperaturas e a baixa estabilidade no reuso dos catalisadores podem inviabilizar o uso dos mesmos. A atividade catalítica dos catalisadores produzidos a partir da impregnação de KF sobre diversos suportes, com destaque para os catalisadores KF/ SiO_2 e KF/ Al_2O_3 (força básica de 9,3 H_- e >18,4 H_- , respectivamente) [66] se deve à formação de sítios ativos básicos distribuídos sobre a superfície do material, sendo estes atribuídos à modificação da estrutura original dos suportes quando em contato com os íons K^+ e F^- , podendo formar novas fases cristalinas [36].

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DO CATALISADOR

Os catalisadores foram preparados por um método convencional de impregnação [60,63]. A argila foi submetida a uma etapa de secagem na estufa 110°C por 24 horas. Após a etapa de secagem a amostra passou por um tratamento com o sal inorgânico (KF – 98% Synth). Inicialmente preparou-se uma suspensão de 15% (m/v) da peneira calcinada em solução de KF 1,7 mol.L⁻¹, a qual permaneceu sob agitação constante em um sistema de refluxo a 80 °C por 30 minutos. Em seguida, a suspensão passou por uma etapa de remoção de água que consiste em mantê-la em uma chapa de aquecimento com agitação, e após esta remoção a amostra foi submetida a secagem completa em estufa elétrica a 110 °C durante 24 horas.

Posteriormente a amostra foi desaglomerada com o auxílio de um almofariz e pistilo até passagem de toda a massa em peneira ABNT #60, sendo mantidas em dessecador até o uso. Os catalisadores obtidos foram denominados KF/Clay, (argila modificada com Fluoreto de Potássio).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A argila *in natura* foi analisada por fluorescência de raios X (FRX, Philips MagiX Spectrometer) para determinação de sua composição química. As alterações morfológicas causadas na superfície da argila pela impregnação de KF, bem como, possíveis modificações das fases cristalinas da mesma por causa da impregnação, foram determinadas, respectivamente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV, FEI Quanta 440) e difratometria de raios X (DRX, Siemens Kristalloflex), no intervalo $4^\circ < 2\theta < 40^\circ$, com radiação CuK α ($\lambda = 1,54056$ nm, 40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,5°/min.

As isotermas de adsorção/dessorção da argila *in natura* e do catalisador KF/Clay foram obtidas por fisissorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido, utilizando um equipamento Quantachrome Co. (Nova-1200). Antes da análise, as amostras foram tratadas a 120°C por 2 horas. As áreas superficiais foram determinadas pela equação BET utilizando $p/p_0 \leq 0,3$ [67].

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A fim de otimizar o numero de experimento foi realizado um planejamento para reação de transesterificação. O planejamento foi feito com dois níveis com quatro variáveis (2^k, k=4), com um ponto central e sem repetição. As variáveis foram diferentes para cada reação, sendo elas representadas na tabela 1.

Tabela 1. Variação aplicada no planejamento reacional.

Variáveis	Condições Reacionais	Ponto central
Temperatura(°C)	50 e 80	65
Tempo (min.)	30 e 60	45
Catalisador (%)	15 e 30	22,5
*RM Álcool/Óleo	01:06/01:09	01:07,5

*RM – razão molar

De acordo com a Tabela 2, pode-se observar a variação de cada meio reacional, de acordo com o planejamento experimental proposto.

Tabela 2. Planejamento Fatorial 2^k , K=4 para as reações de transesterificação.

Codificação	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Óleo/Metanol (RM)	Catalisador (%)
A1	80	60	01:09	15
A2	50	60	01:09	30
A3	80	60	01:06	15
A4	50	30	01:09	30
A5	80	30	01:06	15
A6	50	30	01:06	15
A7	80	60	01:09	30
A8	50	30	01:06	30
A9	80	30	01:09	30
A10	50	60	01:06	15
A11	80	30	01:09	15
A12	80	30	01:06	30
A13	50	30	01:09	15
A14	80	60	01:06	30
A15	50	60	01:06	30
A16	50	60	01:09	15
*A17	65	45	01:07,5	22,5

*A26 Ponto central

4.4 TESTE CATALÍTICO

Os experimentos foram realizados em reator batelada de 50 cm³ contendo manômetro para registro de pressão, utilizou-se agitação magnética e aquecimento em banho de óleo para estabilizar a temperatura reacional. O óleo a ser transesterificado foi colocado no reator e em seguida, adicionou-se o catalisador e o metanol. As variáveis das condições reacionais tempo, temperatura, razão molar óleo/álcool e tempo reacional seguiram o planejamento experimental tabela 2.

Após o tempo de reação desligou-se o aquecimento e agitação. O reator foi resfriado rapidamente para abertura, sendo os produtos filtrados em sistema de filtração a vácuo, centrifugados por 15 minutos a 3000 rpm. A fase superior correspondente aos ésteres metílicos foi separada e tratada com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para remoção de uma possível umidade que poderia favorecer reações de saponificação, os ésteres metílicos foram centrifugados novamente por 15 minutos em 3400 rpm.

A mistura de ésteres foi levada para um evaporador rotatório a vácuo para a retirada do excesso de metanol, sendo em seguida avaliada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN – Bruker Avance III, 9,4T, 400 MHz) utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Com base na análise quantitativa dos ésteres metílicos presentes nas amostras, o percentual de conversão do óleo de soja em biodiesel pode ser determinado [68].

O cálculo de conversão foi baseado na equação (Equação 1) descrita por Knothe [69] onde calcula-se a integral dos picos referentes aos prótons dos glicerídeos e dos ésteres metílicos formados.

$$C_{ME} = 100 \times \frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{TAG}}$$

EQUAÇÃO 1. EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DA PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DE TRIACILGLICEROL EM ÉSTERES METÍlicos, ONDE C_{ME} É A CONCENTRAÇÃO DE ÉSTERES METÍlicos, I_{ME} É A INTEGRAL DO VALOR DO PICO DO METIL ÉSTER E I_{TAG} É A INTEGRAL DO VALOR DO PICO DOS GLICERÍDEOS DO TRIACILGLICEROL DO ÓLEO VEGETAL.

4.5 ENSAIO REUSO E LIXIVIAÇÃO DOS CATALISADORES

4.5.1 Reuso dos catalisadores

Os catalisadores heterogêneos destacam-se pela sua capacidade de recuperação e reutilização após uma ou mais reações. Com o intuito de verificar a estabilidade e a atividade catalítica da KF/Clay foram realizados ensaios de lixiviação para estes catalisadores.

Os catalisadores separados por filtração a vácuo foram lavados com 200 mL de acetona e secos em estufa elétrica a 110 °C por 24 horas. As amostras foram pesadas e mantidas em dessecador até o uso em novas reações, sendo estas realizadas sob as mesmas condições reacionais descritas no item 6.4.

4.5.2 Avaliação da estabilidade catalisador (Lixiviação)

Inicialmente, pesou-se 3,0638 g de catalisador e foi colocado em um papel filtro quantitativo, sendo estes fechados com várias dobras. Em seguida, manteve-se a amostra em um sistema de refluxo em soxhlet com 150 mL de metanol por um tempo de 10 horas. Ao término do refluxo, as amostras foram secas em estufa a 110°C por 48 horas. Após esse período, pesou-se novamente as amostras para a avaliação da perda mássica dos catalisadores.

4.5.3 Avaliação da estabilidade catalisador (reuso)

Para avaliação da estabilidade dos catalisadores após o terceiro ciclo reacional consecutivo foram obtidos espectros na região do infravermelho, registrados entre 400 e 4000 cm^{-1} em um espectrômetro FTIR Bomem MB-Series, utilizando pastilhas preparadas pela mistura das amostras com KBr na concentração de 1 % (m/m). A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} e os espectros foram obtidos com 21 varreduras. As amostras Clay e KF/Clay também foram avaliadas para efeito de comparação.

Paralelamente, uma fração mássica do catalisador KF/Clay, recuperada após o primeiro e terceiro ciclo reacional, foi caracterizada pelas técnicas de MEV e DRX.

A análise quantitativa dos ésteres metílicos presentes na fase biodiesel obtida após o segundo e terceiro ciclo reacional foi realizada por ^1H RMN.

4.5.4 Viscosidade dos produtos obtidos nas reações de transesterificação

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Modificação da argila in natura

Os resultados obtidos por FRX (Tabela 3) indicaram que a argila utilizada no trabalho possui composição química típica de uma argila esmectítica brasileira, com razão Si/Al de 6,7, teor de Fe_2O_3 superior à 5% e perda ao fogo (PF) de 6,59%.

Tabela 3. Composição química da amostra de argila in natura.

	Percentual em massa (%)
	Clay
SiO_2	63,20
Al_2O_3	16,71
Fe_2O_3	5,47
Na_2O	4,02
MgO	2,62
CaO	0,86
TiO_2	0,30
K_2O	0,23
PF ^a	6,59

^a Perda ao fogo

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 6, nota-se que as texturas das partículas/aglomerados das amostras *in natura* Clay (Figura 6 (a)), foram modificadas significativamente após o tratamento com KF, sendo possível observar uma elevada rugosidade superficial nos catalisadores KF/Clay (Figura6(b)).

Nas micrografias dos catalisadores (Figura 6(b)), pode-se observar ainda que o ataque de KF provocou a formação de cristais alongados interconectados, com aspecto liso, capazes de “revestir” as superfícies de algumas partículas/aglomerados.

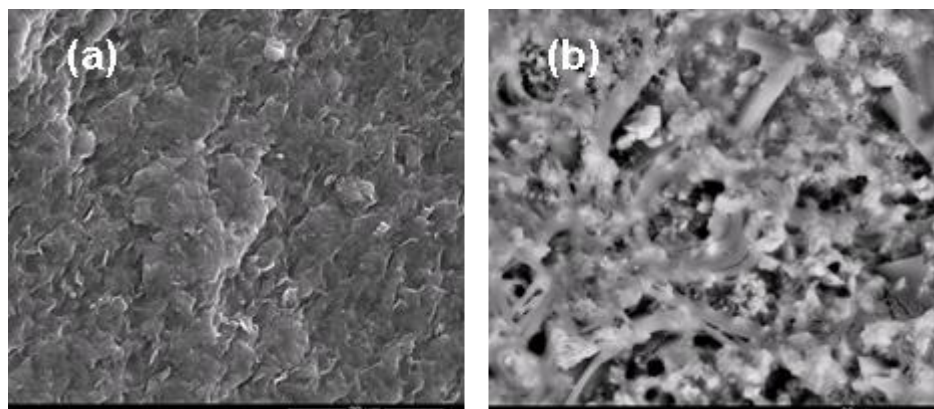


Figura 6. MEV de Clay in natura (a), KF/Clay (b).

De acordo com a Figura 7, o tratamento realizado nas amostras de argila *in natura* com KF, alterou a estrutura cristalina das mesmas, uma vez que os picos cristalinos originais diminuíram significativamente de intensidade e tornaram-se mais assimétricos (aumento do caráter amorfo). Além disso, nota-se nos difratogramas dos catalisadores, a presença de uma nova fase cristalina (linha pontilhada – Figura 7 (b),) distinta das demais fases identificadas nas argilas *in natura* (Figura 7 (a)). A nova fase cristalina K_2FeF_4 (JCPDS: 19-0969) resulta da impregnação reativa de KF (solução concentrada em íons K^+ e F^-) com íons ferro contidos na estrutura da argila *in natura*. Ainda, é possível que os cristais observados nas micrografias obtidas no MEV (Figura 6(b),) estejam associados a esta nova fase cristalina.

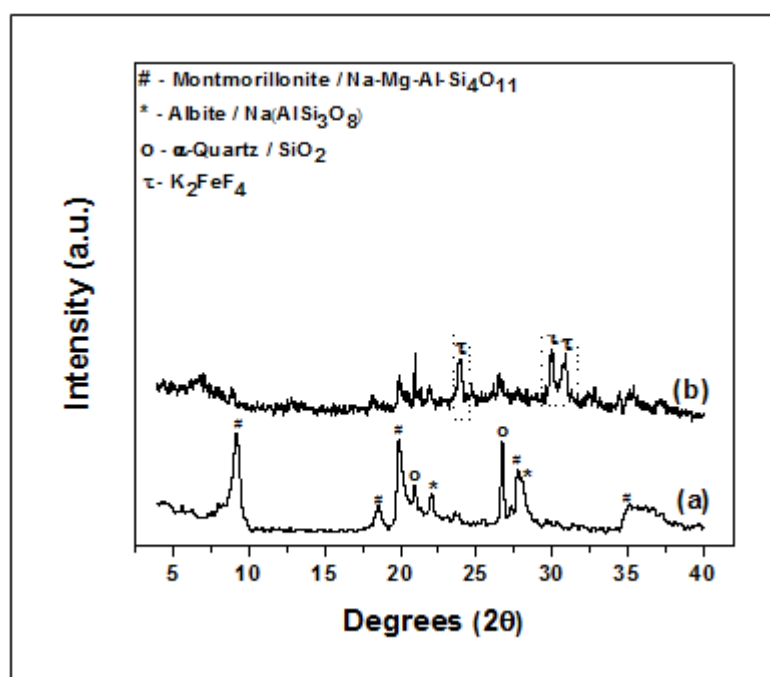


Figura 7. DRX de Clay(a) e catalisador tratado com KF: KF/Clay (b).

Vale destacar que não foram identificados picos cristalinos atribuídos ao KF, normalmente observados no intervalo $32,5^\circ < 2\theta < 34,5^\circ$ [70], indicando que o sal reagiu eficientemente com a argila no preparo dos catalisadores.

Os dados da Tabela 4, determinados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 8, indicam que a amostra Clay (a) possui área superficial BET de $17,90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volume de poros de $0,038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poros de $85,50 \text{ \AA}$, podendo ser classificada como um material mesoporoso com poros no formato de placas paralelas [56].

Tabela 4. Características texturais das amostras.

	BET area superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro poro (\AA)	Volume poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Clay	17,90	85,50	0,038
KF/Clay	0,74	112,50	0,002

O tratamento de Clay com KF reduziu drasticamente a área superficial BET e o volume de poros, para $0,74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,002 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente (Tabela 4), indicando que o acesso das moléculas de N_2 aos poros do catalisador KF/Clay (Fig. 8 (b)) foi impedido, provavelmente porque estes deveriam estar “recheados” com as espécies resultantes do ataque dos íons K^+ e F^- à estrutura da argila, como K_2FeF_4 por exemplo.

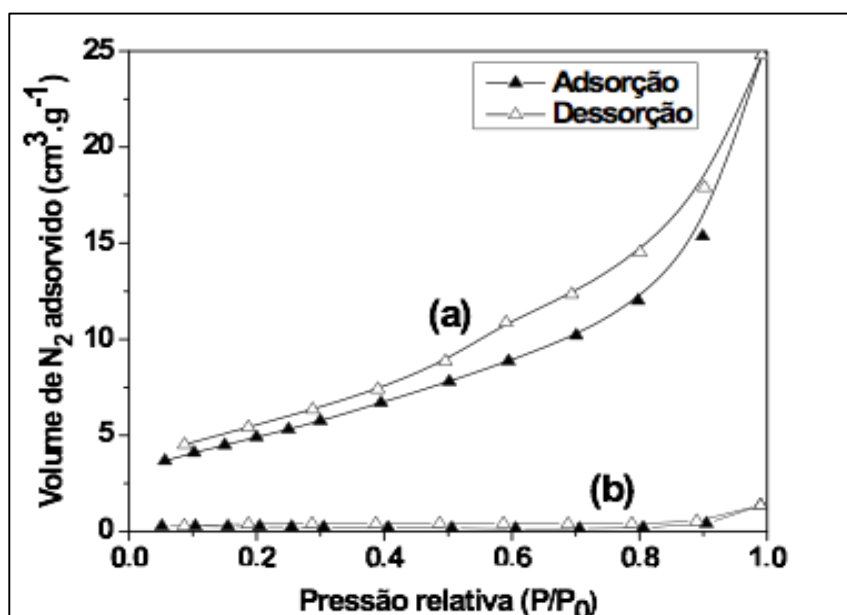


Figura 8. DRX de Clay e do catalisador tratado com KF: KF/Clay.

5.2 Desempenho catalítico na transesterificação do óleo de soja.

5.2.1 Conversão/ viscosidade cinemática

A Tabela 5 apresenta o desempenho dos catalisadores e meio reacional proposto pelo planejamento fatorial na reação de transesterificação, de acordo com os resultados obtidos por ¹H RMN. Os catalisadores KF/Clay apresentaram excelente atividade catalítica na reação, obtendo percentual de conversão em ésteres metílicos de até a 100%, nas condições avaliadas.

Tabela 5 - Conversão em ésteres metílicos.

	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Óleo/Metanol (RM)	[Catalisador] (%)	Conversão (%)
A10	80	60	01:09	15	99,8
A11	50	60	01:09	30	99,8
A12	80	60	01:06	15	80,9
A13	50	30	01:09	30	80,6
A14	80	30	01:06	15	54,9
A15	50	30	01:06	15	86,9
A16	80	60	01:09	30	100
A17	50	30	01:06	30	47,9
A18	80	30	01:09	30	95,9
A19	50	60	01:06	15	48,6
A20	80	30	01:09	15	86,3
A21	80	30	01:06	30	57,4
A22	50	30	01:09	15	53,9
A23	80	60	01:06	30	84,5
A24	50	60	01:06	30	66,9
A25	50	60	01:09	15	73,2
*A26	65	45	01:075	22,5	86,4

Na tabela 6 pode se observar que a viscosidade cinemática esta diretamente relacionada com o percentual de conversão uma vez que as amostras com valores menores de viscosidade apresentaram a maiores taxas de conversão, podendo assim ser correlacionadas.

Tabela 6 Viscosidade cinemática /conversão (%)

Codificação	V. cinemática	conversão (%)
10A	8,13	99,8
11A	6,67	99,8
12A	9,04	80,9
13A	9,07	80,6
14A	15,69	54,9
15A	9,41	86,9
16A	7,56	100
17A	20,90	47,9
18A	8,10	95,9
19A	19,41	48,6
20A	9,55	86,3
21A	14,00	57,4
22A	14,86	53,9
23A	10,34	84,5
24A	9,79	66,9
25A	10,71	73,2
26A	9,64	86,4

O diagrama de Pareto ilustra graficamente a influência das variáveis independentes sobre as variáveis respostas, considerando-se significativas aquelas, cujas linhas horizontais ultrapassam as linhas tracejadas, representativas para intervalo de confiança de 95 % ($p < 0,05$). A partir dos dados de % de conversão e viscosidade, obtidos com a realização dos 17 ensaios, foi gerado o gráfico de Pareto, no qual verifica-se na Figura 9 e 10 que nem uma das variáveis independentes estudadas foi significativa.

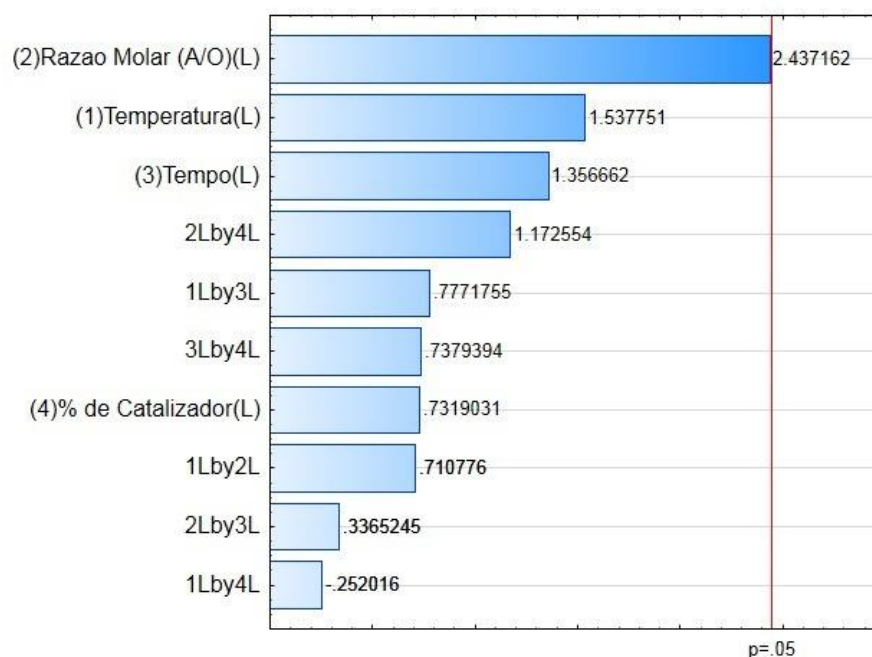


Figura 9 Gráfico de Pareto para a % de conversão.

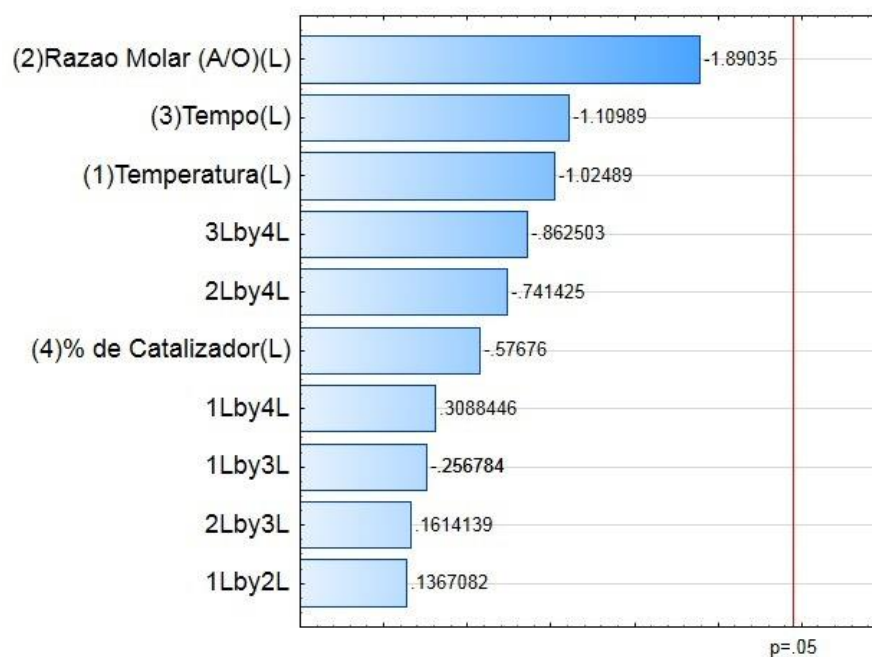


Figura 10 Gráfico de Pareto para a Viscosidade.

Com base na literatura [60-66], a atividade dos catalisadores pode estar associada à formação de sítios ativos básicos gerados pelo ataque preferencial dos íons F^- aos elementos silício, alumínio e ferro, presentes na estrutura da argila. Neste caso, os sítios ativos gerados correspondem aos próprios íons fluoreto e aos oxigênios (com carga negativa) localizados em sua proximidade, sendo que a presença dos cátions K^+ distribuídos ao redor dos sítios ativos é determinante para gerar a basicidade do catalisador [44,71].

Também foram conduzidos ensaios reacionais com óleo de soja e metanol em três situações diferenciadas: a) na presença de KF puro, previamente tratado; b) na presença de metanol lixiviado sem catalisador; c) sem catalisador(branco); d) na presença de Clay *in natura*; todas seguindo as seguintes condições reacionais: Temperatura 80 °C, massa catalisador 30 %, razão molar óleo/álcool 01:09, tempo 60 minutos.

Tabela 7. Reação com brancos.

Catalisador	Conversão (mol%)
KF ^a	Não reagiu
Metanol ^b	Não reagiu
Branco ^c	Não reagiu
Clay <i>in natura</i>	3.3 (%)

^a A mesma massa de KF utilizada no preparo dos catalisadores, com tratamento prévio em estufa elétrica à 120 °C por 24 h, foi adicionada no meio reacional;

^b Reação com metanol lixiviado soxhlet sem catalisador;

^c Reação conduzida sem catalisador.

Como pode ser observado na Tabela 7, nos três primeiros casos não houve conversão dos triacilglicerois em ésteres metílicos. Já o percentual de conversão observado utilizando Clay *in natura* foi de apenas 3,3%, evidenciando que a modificação da estrutura de Clay pela impregnação reativa com KF realmente levou à produção de catalisadores com elevada atividade catalítica na reação de transesterificação nas condições avaliadas.

5.3 Experimentos de reuso e estabilidade do catalisador KF/Clay

Nesta fase do trabalho, o catalisador nas condições reacionais A16 tabela 5 foi reutilizado após três ciclos reacionais.

De acordo com os resultados obtidos por ¹H RMN, os percentuais de conversão em ésteres metílicos das amostras correspondentes à fração biodiesel, coletadas após o segundo e terceiro ciclos reacionais consecutivos utilizando o catalisador, foram de 100%.

Após o primeiro e o terceiro ciclos reacionais o aspecto das partículas/aglomerados de KF/Clay (Fig. 11 (a) e (b), respectivamente) permaneceu semelhante ao observado antes do seu primeiro uso (Fig. 6 (b)). Nota-se que a superfície rugosa e os cristais alongados com aspecto liso continuaram presentes.

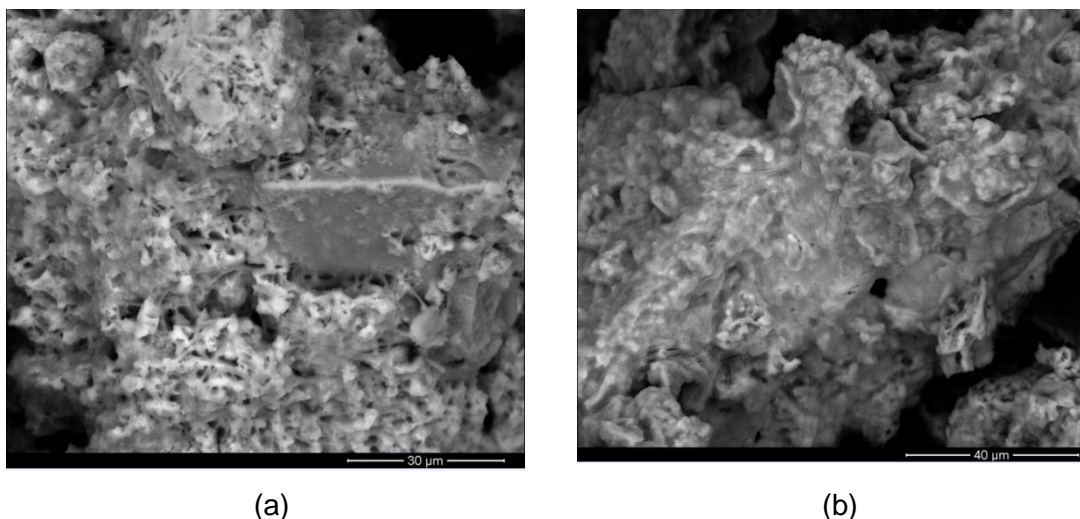


Figura 11 MEV do catalisador KF/Clay após a primeira (a) e a terceira reação (b).

A Fig. 12 revela que a estrutura original do catalisador KF/Argila foi praticamente preservada após os três ciclos reacionais. Os picos cristalinos atribuídos à fase K_2FeF_4 também mantiveram suas características.

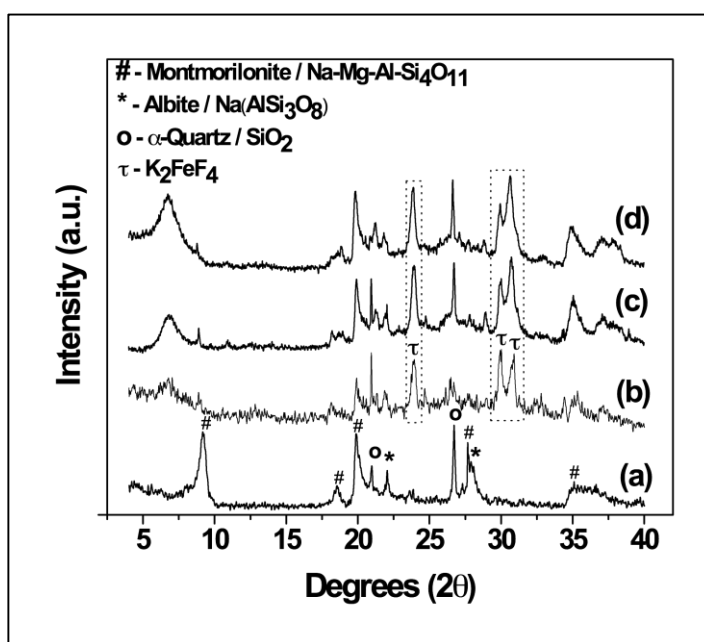


Figura 12– DRX de Clay (a) e do catalisador KF/Clay antes (b) e após a primeira (c) e a terceira reação (d).

Na Fig. 13 são observados os espectros FTIR das amostras Clay *in natura* (a) e do catalisador KF/Clay recém sintetizado (b) e após o uso em três reações consecutivas (c).s consecutivas (c).

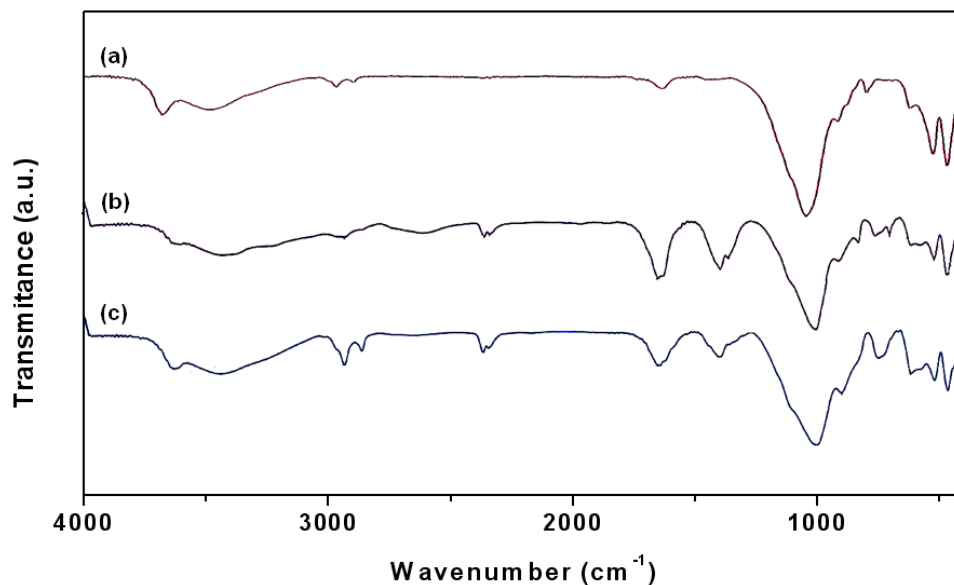


Figura 13. FTIR de Clay (a) e do catalisador KF/Clay após a primeira (b) e a terceira reação (c).

Para a amostra Clay as bandas de vibração que aparecem no intervalo entre 430 e 1120 cm^{-1} correspondem à estrutura dos argilominerais presentes, sendo associadas às deformações de estiramento e angular de Si–O–Si e Si–O–Al. Tais vibrações ocorrem dentro da estrutura cristalina e não são afetadas por cátions intercalados presentes nas argilas. Nos intervalos de 1040 a 1100 cm^{-1} e de 520 a 530 cm^{-1} , observa-se o estiramento característico da ligação Si–O e sua deformação angular, respectivamente. As bandas vibracionais entre 800 e 920 cm^{-1} referem-se às camadas octaédricas da argila. O intervalo de 1600 a 1700 cm^{-1} corresponde à deformação angular H–O–H (água de hidratação), enquanto a banda de 3100 a 3700 cm^{-1} corresponde ao estiramento O–H [72].

Vale destacar que foram observadas bandas entre 1250 e 1500 cm^{-1} somente nas amostras do catalisador KF/Clay, sendo estas atribuídas às novas ligações estabelecidas pelo tratamento de Clay com KF. Mesmo depois do terceiro ciclo reacional consecutivo utilizando KF/Clay, não foram observadas alterações expressivas nos espectros do catalisador, o que comprova sua estabilidade no meio reacional.

A perda de massa observada após cada ciclo reacional manteve-se constante e inferior a 5%. Esta pequena variação de massa pode ser atribuída às eventuais perdas do material durante as operações unitárias executadas para a recuperação do catalisador.

6 CONCLUSÕES

Os resultados desta pesquisa levaram às seguintes conclusões:

- o tratamento da argila esmectítica *in natura* com KF foi eficiente e levou à obtenção de catalisadores inéditos com elevada atividade catalítica na metanólise do óleo de soja para a síntese de biodiesel, atingindo conversões de 100% em condições reacionais consideradas brandas: razão molar álcool/óleo de 9:1, temperatura de 80 °C, tempo de reação de 60 minutos hora e 30% de catalisador/óleo;
- nas condições avaliadas no trabalho, o ataque de KF à estrutura da argila não foi seletivo às distintas composições mineralógicas preparadas (uma rica em quartzo e outra rica em montmorilonita), o que indica que o catalisador pode ser obtido utilizando a argila diretamente na forma *in natura*;
- a impregnação reativa de KF sobre a argila *in natura* resultou em catalisadores que desenvolveram a fase cristalina K_2FeF_4 , apresentando elevada estabilidade no reuso, uma vez que foram atingidas conversões em ésteres metílicos (biodiesel) iguais a 100% no segundo e terceiro ciclos reacionais, com mínima perda de massa.

Existe uma variedade de tratamentos conhecidos para modificar a estrutura das argilas e incrementar suas propriedades, como também há uma diversidade de matérias-primas naturais disponíveis com composições químicas e mineralógicas distintas. Aliado a estas características, o baixo custo das argilas e a escassez de trabalhos na literatura sobre a temática em questão, motivam novas pesquisas para potencializar esta categoria de material como catalisador heterogêneo, com enfoque na produção de biodiesel.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; McCORMICK, R. L. Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: A high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. *Energy & Fuels*, v. 15, p. 1207-1212, 2001.
- [2] KRAWCZYK, T. Biodiesel – Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *INFORM*, v. 7, p. 801-829, 1996.
- [3] DOU – Diário Oficial da União, Conselho Nacional de Política Energética, Resolução Nº 2 de 13 de Março de 2008, Seção 1, p. 82. Disponível em <http://www.in.gov.br/imprensa/pesquisa>.
- [4] VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297-305, 2004.
- [5] FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, p. 405-416, 2001.
- [6] PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, nº 6B, p. 1313-1330, 2005.
- [7] CRUZ, I. H. Transesterificação de Monoésteres Catalisada por Peneiras Moleculares com Propriedades Básicas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [8] REZENDE, M. J. C. Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [9] FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. *Journal of Catalysis*, v. 276, p. 190-196, 2010.
- [10] DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quimica. Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
- [11] ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Etanol combustível. Disponível em <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em 10 de novembro de 2013.
- [12] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Decreto Nº 76.953, de 14/11/1975, DOU – 14/11/1975.
- [13] F.O. LICHT. *World Ethanol & Biofuels Report*. Várias edições. 2005
- [14] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2011. Rio de Janeiro: ANP, 2011.
- [15] http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm acesso em 26/09/2013

- [16] BODIESELBR ON-LINE. Tudo sobre o biodiesel. Curitiba/PR. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>> Acesso em: 06/10/2013.
- [17] http://www.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/biodisel/arquivos-2011/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf
- [18] LOVATELLI, C. Oportunidade histórica para o Brasil. *Jornal Cana*. 2013. Disponível em: <<http://www.jornalcana.com.br/noticia/Jornal-Cana/52403+Oportunidade-historica-para-o-biodiesel>> Acesso em: 29/08/ 2013.
- [19](ANP)<http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1384055664361> Acesso em: 29/08/2013
- [20] http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html acesso em: 13/10/2013
- [21] MEHER, L. C.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 10, p. 248 - 262, 2006.
- [22] Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5353; Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* 2005, **28**, 19; Oliveira, J. S.; Montalvão, R.; Dher, L.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; *Talanta* 2006, **69**, 1278.
- [23] Corrêa, S. M.; Arbilla, G.; *Atmos. Environ.* 2006, **40**, 6821.
- [24] Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, **44**, 5353.
- [25] Leung, D. Y. C.; Koo, B. C. P.; Guo Y.; *Bioresour. Technol.* 2006, **97**, 250; Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* 1999, **70**, 1.
- [26] (MUNIYAPPA, 1996; MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDINNI, H.; Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology*, 56, p. 19– 24, 1996
- [27] LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H.; A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, p. 1083 – 1095, 2010.
- [28] LIMA FILHO, D. O., SOGABE, E. P. e CALARGE, T. C. C. *Mercado do biodiesel: um panorama mundial*. Revista Espacios. vol. 29. Caracas, Venezuela, 2008. Disponível em: <<http://www.revistaespacios.com/a08v29n01/08290104.html#Anchor-11481>> Acesso em 15/10/2013.
- [29] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural – SRP. Boletim Mensal de Biodiesel – Abril de 2012.
- [30] EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Soja. Soja em números (safra 2010/2011). Disponível em <http://www.cnpso.embrapa.br/>. Acesso em 18/10/2013

- [31] CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). *Quim. Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
- [32] Lei de biocombustíveis. Disponível em <http://www.aneel.gov.br/cedoc/blei19979478.pdf>. Acesso em 14/10/2013
- [33] ENCARNAÇÃO, A. P. G. *Geração de Biodiesel pelos processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma avaliação econômica*. Rio de Janeiro, 2008. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/sipeq/download/biodiesel-viatrans-e-hidroesterificacao.pdf>. Acesso em: 10/09/2013.
- [34] DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. Vol. 50, p. 14-34, january. 2009.
- [35] BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 1628–1634, 2009.
- [36] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1-15.
- [37] K. G. Georgogianni, A. K. Katsoulidis, P. J. Pomonis, G. Manos, M. G. Kontominas, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1016-1022.
- [38] M. Agarwal, G. Chauhan, S. P. Chaurasia, K. Singh, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 89-94.
- [39] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, *Bioresource Technology* 92 (2004) 297-305.
- [40] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. 3ª Ed. – Porto Alegre: Bookman, 2003. p. 619, 637.
- [41] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. p. 13-16
- [42] SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. p. 33.
- [43] D. P. Fabiano, B. Hamad, D. Cardoso, N. Esseyem, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 190-196.
- [44] M. Verziu, M. Florea, S. Simon, V. Simon, P. Filip, V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Journal of Catalysis* 263 (2009) 56-66.
- [45] K. Suwannakarn, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr., C. Lu, *Journal of Catalysis* 255 (2008) 279-286.
- [46] D. M. Alonso, L. Granados, R. Mariscal, A. Douhal, *Journal of Catalysis* 262 (2009) 18-26.
- [47] P-L. Boey, G. P. Maniam, S. A. Hamid, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 15-22.
- [48] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W. J. N. Fernando, *Applied Catalysis A: General* 363 (2009) 1-10.

- [49] A. Cornélis, A. Gerstmans, *Catalysis Letters*, 6 (1990) 103-110.
- [50] T-S. LI, A-X. LI, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1998) 1913-1917.
- [51] M. R. S. Kou, S. Mendioroz, P. Salerno, V. Muñoz, *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 273-285.
- [52] V. V. Bokade, G. D. Yadav, *Trans. I Chem. E., Part B, Process Safety and Environmental Protection* 85 (2007) 372-377.
- [53] G. Centi, S. Perathoner, *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 3-15.
- [54] A. Vaccari, *Applied Clay Science* 14 (1999) 161-198.
- [55] F. J. Luna, U. Schuchardt, *Química Nova* 22 (1999) 104-109.
- [56] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 31 (1978) 578.
- [57] LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 82, p. 43-92, 1999.
- [58] NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A.; ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; LUZ, A. B. Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras. In: XIX ENTMME, Recife, Pernambuco, 2002.
- [59] VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, v. 41, p. 53-71, 1998.
- [60] N. Boz, N. Degirmenbasi, D. M. Kalyon, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 590-596.
- [61] A. K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 2787-3809.
- [62] L. Wen, Y. Wang, D. Lu, S. Hu, H. Han, *Fuel* 89 (2010) 2267-2271.
- [63] C. Xu, J. Sun, B. Zhao, Q. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 111-117.
- [64] L. Gao, G. Teng, G. Xiao, R. Wei, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 1283-1288.
- [65] S. Hu, Y. Guan, Y. Wang, H. Han, *Applied Energy* 88 (2011) 2685-2690.
- [66] J. H. Zhu, Y. Chun, Y. Qin, Q-H. Xu, *Microporous and Mesoporous Materials* 24 (1998) 19-28.
- [67] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *JACS* 60 (1938) 309.
- [68] G. Knothe, *JAACS* 77 (2000) 489-493.
- [69] KNOTHE, G. Monitoring a processing transesterification reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *JAACS*, v. 77, n. 5, p. 489-493, 2000.
- [70] V. Raju, R. Radhakrishnan, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *Catalysis Today* 164 (2011) 139-142.
- [71] S. I. Fujita, B. M. Bhanage, D. Aoki, Y. Ochiai, N. Iwasa, M. Arai, *Applied Catalysis A: General* 313 (2006) 151-159.
- [72] C. Bertagnolli, S. J. Kleinübing, M. G. C. da Silva, *Applied Clay Science* 53 (2011) 73-79.