

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEANDRO ZATTA

CAULINITA E HALOISITA “IN-NATURA” E ATIVADAS COM ÁCIDOS
MINERAIS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA ESTERIFICAÇÃO
(M)ETÍLICA DE ÁCIDOS GRAXOS

CURITIBA

2010

LEANDRO ZATTA

CAULINITA E HALOISITA “IN-NATURA” E ATIVADAS COM ÁCIDOS
MINERAIS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA ESTERIFICAÇÃO
(M)ETÍLICA DE ÁCIDOS GRAXOS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2010

Agradecimentos

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, seja no meio profissional ou pessoal.

Aos meus pais, Eloir e Lorecy, pelo amor incondicional, amizade, confiança e pelo grande apoio na luta pela realização de meus sonhos.

Ao meu irmão Leonardo, pelo apoio e conselhos.

À minha namorada Keylla, pelo companheirismo, força e tantas palavras de conforto e motivação.

Às pessoas que a estrada da vida pôs em meu caminho, Nícia, Marlon Kroetz, Marlon Neves, Silvio, Aline, Karen, Claudia Carolina, Suelen, Diogo e outras tantas.

Em especial ao Prof. Fernando Wypych, pela orientação durante a realização deste trabalho.

Aos grandes e verdadeiros amigos do cotidiano que surgiram durante o mestrado, Fabio, Ana, Rafael, Swami, Kelly dentre outros.

À grandes mestres, Profs. Fauze Anaissi, Luiz Fernando Cótica, Ricardo Celeste, Neide Takata e Júlio T. dos Santos.

Ao Dr. José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski, pelas medidas de TGA/DTA.

Ao Prof. Wido Herwig Schreiner, pelas análises de XPS.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR.

RESUMO

O presente trabalho relata modificações químicas nos argilominerais caulinita e haloisita por meio da calcinação e subsequente reação com os ácidos sulfúrico e fosfórico em diferentes concentrações e temperaturas. Os argilominerais “*in-natura*” e modificados foram empregados como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação de ácidos e materiais graxos. Os sólidos foram caracterizados por Análise Térmica (TGA/DTA), Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR), Fluorescência de Raios X (XRF), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), Ressonância Magnética Nuclear (MASNMR), Medidas de Área Superficial (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). As amostras de metacaulinita e metahaloisita ativadas com ácido sulfúrico mostraram uma tendência na formação de sílica, onde ao contrário do que se esperava não houve adição de íons sulfato no silicato calcinado e ativado. Para as ativações com o ácido fosfórico verificou-se a formação de silicoaluminofosfatos (SAPOS), uma classe de materiais utilizados como catalisadores em diversas reações orgânicas. De modo geral a diferenças entre a metacaulinita e a metahaloisita ativadas com o ácido fosfórico verificada pelas técnicas de FTIR, XRD e MASNMR consistem em menores distorções estruturais da metahaloisita ativada. Foram verificadas diferenças também no que diz respeito à área superficial, onde a metahaloisita ativada apresentou maiores áreas superficiais quando comparadas às amostras análogas da metacaulinita ativada. Por meio de um teste prévio utilizando os argilominerais “*in-natura*”, calcinados e ativados nas reações de esterificação metílica do ácido láurico em diferentes condições, determinou-se a temperatura de 160 °C como ideal onde verificou-se conversões à laurato de metila significativamente superiores à conversão térmica apenas quando da utilização da haloisita “*in-natura*” (H) e da metahaloisita ativada com ácido fosfórico, sendo que a amostra que melhor se destacou foi ativada na concentração de 4 mol.L⁻¹ sob 100 °C (LH6P4100). Foram realizados estudos detalhados com esses dois sólidos variando-se a razão molar (álcool:ácido) e o teor de catalisador. Obtiveram-se para as reações de esterificação metílica do ácido láurico ganhos máximos de conversão de 19,41% e 11,89% para a haloisita “*in-natura*” (H) e a amostra LH6P4100 respectivamente, indicando assim atividade catalítica dos materiais utilizados. Os catalisadores foram submetidos à reações de reuso onde verificou-se quedas pequenas nas conversões obtidas conforme foram reutilizados, mas os resultados obtidos ainda são superiores à conversão térmica. Os catalisadores foram caracterizados após o primeiro e o quarto ciclo de reação pelas técnicas de XRD e FTIR. Os sólidos apresentaram em seus difratogramas de raios X, picos mais intensos e melhores definidos em relação aos sólidos sem terem sido utilizados, indicando uma possível reestruturação devido à temperatura e pressão empregadas durante as reações de esterificação. Para os espectros de FTIR da haloisita “*in-natura*” verificou-se a presença de vibrações de água adsorvida e de compostos orgânicos possivelmente não completamente removidos no processo de lavagem, enquanto que o catalisador LH6P4100 apresentou diminuição da intensidade de bandas referentes à vibrações siloxano (Si-O) e grupos silanol (Si-OH). Foram realizadas também reações de esterificação etílica do ácido láurico, esterificação metílica da mistura dos ácidos láurico, palmítico e esteárico, e do *Tall Oil*, onde a haloisita “*in-natura*” foi utilizada como catalisador apresentando conversões superiores às conversões térmicas destas matrizes.

Palavras-chave: Biodiesel. Esterificação. Catalisador Heterogêneo. Metacaulinita. Metahaloisita. Ativação ácida.

ABSTRACT

This work describes chemical modifications on kaolinite and halloysite clays by thermal treatment followed by reactions with sulfuric and phosphoric acids at different concentrations and temperatures. The "*in-natura*" and modified clays were used as heterogeneous catalysts in esterification reactions of fatty acids and fatty materials. The solids were characterized by Thermal Analysis (TGA/DTA), X-Ray Diffraction (XRD), Absorption Spectroscopy in the Infrared Region (FTIR), X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Nuclear Magnetic Resonance (MASNMR), Measurements of Surface Area (BET) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). Samples of metakaolinite and metahalloysite activated with sulfuric acid showed a trend in the formation of silica, where contrary to what was expected there was no addition of sulfate ions on calcined and activated silicate. For activations with phosphoric acid was obtained silicoaluminophosphates (SAPOS), a class of materials applied as catalysts in many organic reactions. The difference between metakaolinite and metahalloysite activated with phosphoric acid found by FTIR, XRD and MASNMR techniques, consists on minor structural distortions on activated metahalloysite. There were differences also in relation to the surface areas, where metahalloysite showed higher surface area when compared to similar samples from activated metakaolinite. Through a previous test the temperature of 160 °C was determined, by using the "*in-natura*", calcined and activated clays in the methylic esterification reactions of lauric acid under different conditions, where were found conversions to methyl laurate significantly higher than the thermal conversion only when the "*in-natura*" halloysite (H) and metahalloysite activated with phosphoric acid were used, the sample that best highlight was activated at a concentration of 4 mol.L⁻¹ under 100 ° C (LH6P4100). Detailed studies were conducted with these two solids by varying the molar ratio (alcohol:acid) and the catalyst content. For the methylic esterification reactions of lauric acid were achieved a maximum conversion of 19.41% and 11.89% for H and LH6P4100 respectively, thus indicating catalytic activity of these materials. The catalysts were subjected to reuse reactions where there was obtained a small decrease in conversions, but the results are still higher than the thermal conversion. The catalysts were characterized after the first and fourth cycle of reuse by the XRD and FTIR techniques. The solids showed in their X-ray diffraction patterns more intense and better defined diffraction peaks in relation to solids without having been used, indicating a possible restructuring due to temperature and pressure employed during the esterification reactions. For the FTIR spectra of "*in-natura*" halloysite, there was the presence of vibrations for adsorbed water and organic compounds possibly not completely removed by the washing process, while the catalyst LH6P4100 exhibited reduced intensity of bands related to siloxane vibrations (Si-O) and silanol groups (Si-OH). Also were carried out ethylic esterification reactions of lauric acid, methylic esterification of the mixture of lauric acid, palmitic and stearic, and tall oil, where the "*in-natura*" halloysite was used as a catalyst showing higher conversion to thermal conversion of these matrixes.

Key-words: Biodiesel. Esterification. Heterogeneous Catalyst. Metakaolinite. Metahalloysite. Acid activation.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** - 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 [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]. 18
- FIGURA 2** - 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 [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]. 19
- FIGURA 3** - 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 [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]. 19
- FIGURA 4** - 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 [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]. 20
- FIGURA 5** - REPRESENTAÇÃO DO OXIGÊNIO NA POSIÇÃO APICAL E CONDENSAÇÃO ENTRE AS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]. 21
- FIGURA 6** - REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS DOS ARGILOMINERAIS, a) TIPO 1:1 E b) TIPO 2:1. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]. 21
- FIGURA 7** - DIAGRAMA CONCEITUAL DE COMPOSTOS LAMELARES. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]. ... 23
- FIGURA 8** - REPRESENTAÇÃO DOS TIPOS DE EMPILHAMENTOS DOS CAULINS, a) CAULINITA, HALOISITA E DIQUITA (POLÍTIPO 1) E b) NACRITA (POLÍTIPO 2). BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]. 24
- FIGURA 9** - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE CRISTAIS DA CAULINITA. 25
- FIGURA 10** - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE CRISTAIS TUBULARES DA HALOISITA [73]. 27
- FIGURA 11** - CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA), a) CAULINITA E b) HALOISITA. 39
- FIGURA 12** - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) CAULINITA (K) E METACAULINITA (MK), b) HALOISITA (H) E METAHALOISITA (MH). Q = QUARTZO, CB = CRISTOBALITA (BAIXA TEMPERATURA). 40
- FIGURA 13** - ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA CAULINITA "IN-NATURA" (K) E DA METACAULINITA (MK). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS). 42
- FIGURA 14** - ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA HALOISITA NATURAL (H) E DA METAHALOISITA (MH). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS). 43

- FIGURA 15** – ESPECTROS DE FTIR, a) CAULINITA (K) E METACAULINITA (MK), b) HALOISITA (H) E METAHALOISITA (MH).....44
- FIGURA 16** – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) AMOSTRAS DE METACAULINITA E b) DE METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. Q = QUARTZO, CBb = CRISTOBALITA BAIXA TEMPERATURA.....47
- FIGURA 17** – ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS a) METACAULINITA ATIVADAS E b) METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.....47
- FIGURA 18** – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA METACAULINITA (MK) E SUAS AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO (4 MOL.L $^{-1}$) SOB 60 °C (LK6S460) E 100 °C (LK6S4100).....48
- FIGURA 19** – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA METAHALOISITA (MH) E SUAS AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO (4 MOL.L $^{-1}$) SOB 60 °C (LH6S460) E 100 °C (LH6S4100). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).50
- FIGURA 20** – ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS a) METACAULINITA ATIVADAS E b) METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.51
- FIGURA 21** – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA METACAULINITA (MK) E SUAS AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (4 MOL.L $^{-1}$) SOB 60 °C (LK6P460) E 100 °C (LK6P4100). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).....52
- FIGURA 22** – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA METAHALOISITA (MH) E SUAS AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (4 MOL.L $^{-1}$) SOB 60 °C (LH6P460) E 100 °C (LH6P4100). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).53
- FIGURA 23** – ESPECTROS DE ^{31}P MASNMR DAS AMOSTRAS DE METACAULINITA (LK6P460 E LK6P4100) E DE METAHALOISITA (LH6P460 E LH6P4100) ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (4 MOL.L $^{-1}$) SOB 60 °C E 100 °C. * INDICA BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).....55
- FIGURA 24** – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) AMOSTRAS DE METACAULINITA E b) DE METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. Q (3,34 Å) = QUARTZO, CBb = CRISTOBALITA BAIXA TEMPERATURA, CBa (4,11 Å) = CRISTOBALITA ALTA TEMPERATURA, Tb (4,37 Å) = TRIDIMITA BAIXA TEMPERATURA, CBa (4,15 Å) = CRISTOBALITA ALTA TEMPERATURA, ? (3,70 Å) = PICOS NÃO IDENTIFICADOS E Ta (3,01 Å) = TRIDIMITA ALTA TEMPERATURA [89].55
- FIGURA 25.1** – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA a) CAULINITA, b) HALOISITA “*IN-NATURA*”, c) METACAULINITA. E d) METAHALOISITA.58
- FIGURA 25.2** - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS e) LK6S4100, f) LH6S4100, g) LK6P460, h) LH6P4100, i) LK6P4100 E j) LH6P4100.....60
- FIGURA 26** – ESPECTROS DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA a) CAULINITA “*IN-NATURA*”, b) METACAULINITA, c) HALOISITA “*IN-NATURA*” E d) METAHALOISITA.61
- FIGURA 27** – ESPECTROS DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS AMOSTRAS DE a) METACAULINITA E b) METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.62
- FIGURA 28** – ESPECTROS DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS AMOSTRAS DE a) METACAULINITA E b) METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.62

FIGURA 29 – CONVERSÕES DO LAURATO DE METILA UTILIZANDO A HALOISITA “ <i>IN-NATURA</i> ” E A METAHALOISITA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO, AS REAÇÕES OCORRERAM COM TEMPERATURA DE 160 °C, RM 6:1 E 12% DE CATALISADOR.	65
FIGURA 30 – CONVERSÃO DO LAURATO DE METILA EM DIFERENTES RAZÕES MOLARES E TEOR DE CATALISADOR (HALOISITA “ <i>IN-NATURA</i> ”).....	67
FIGURA 31 – EXPERIMENTOS DE REUSO DA HALOISITA “ <i>IN-NATURA</i> ”, RAZÃO MOLAR 6:1 E 12% DE CATALISADOR.	68
FIGURA 32 – PRODUÇÃO DE LAURATO DE METILA, a) CONVERSÃO TÉRMICA E b) CATALISADA COM 4% DE HALOISITA “ <i>IN-NATURA</i> ”.	69
FIGURA 33 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) HALOISITA “ <i>IN-NATURA</i> ”, b) APÓS PRIMEIRO CICLO DE USO E c) APÓS QUARTO CICLO DE USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CONDUZIDA SOB RAZÃO MOLAR 6:1 E 12% DE CATALISADOR. Q = QUARTZO, CB = CRISTOBALITA.	70
FIGURA 34 – ESPECTROS DE FTIR PARA a) HALOISITA “ <i>IN-NATURA</i> ”, b) APÓS PRIMEIRO USO E c) APÓS QUARTO USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CONDUZIDA SOB RAZÃO MOLAR 6:1 E 12% DE CATALISADOR.	71
FIGURA 35 – CONVERSÃO DO LAURATO DE METILA EM DIFERENTES RAZÕES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (METAHALOISITA ATIVADA).	72
FIGURA 36 – EXPERIMENTOS DE REUSO DO CATALISADOR LH6P4100, RAZÃO MOLAR 6:1 E 8% DE CATALISADOR.	73
FIGURA 37 – PRODUÇÃO DE LAURATO DE METILA, a) CONVERSÃO TÉRMICA E b) CATALISADA COM 4% DE LH6P4100.	74
FIGURA 38 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) LH6P4100 SEM SER UTILIZADA, b) APÓS PRIMEIRO USO E c) APÓS QUARTO USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CONDUZIDA SOB RAZÃO MOLAR 6:1 E 8% DE CATALISADOR. Q = QUARTZO, CB = CRISTOBALITA, ? (3,88 Å) E (2,56 EM b E 2,53 Å EM c).	76
FIGURA 39 – ESPECTROS DE FTIR PARA a) LH6P4100 SEM SER UTILIZADA, b) APÓS PRIMEIRO CICLO DE USO E c) APÓS QUARTO CICLO DE USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CONDUZIDA SOB RAZÃO MOLAR 6:1 E 8% DE CATALISADOR.	76
FIGURA 40 – CONVERSÃO DO LAURATO DE ETILA COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (HALOISITA “ <i>IN-NATURA</i> ”).....	78
FIGURA 41 – CONVERSÃO DO LAURATO DE ETILA COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (LH6P4100).....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – DESCRIÇÃO DOS NOMES DAS AMOSTRAS E DAS CONDIÇÕES EMPREGADAS NAS ATIVAÇÕES ÁCIDAS DA METACAULINITA E DA METAHALOISITA.....	33
TABELA 2 – ATRIBUIÇÕES DOS PICOS DAS VIBRAÇÕES DOS ESPECTROS DA CAULINITA E HALOISITA [10,96-98].	44
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS, TRATADOS TERMICAMENTE E ATIVADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO E FOSFÓRICO DETERMINADAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF) E ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).....	46
TABELA 4 – DESCRIÇÕES DAS VIBRAÇÕES DOS ESPECTROS DA METACAULINITA E METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES [109-111].....	52
TABELA 5 – MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE CAULINITA E HALOISITA "IN-NATURA", CALCINADAS E ATIVADAS COM ÁCIDOS SULFÚRICO E FOSFÓRICO.....	57
TABELA 6 – CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS NO ESTUDO PRÉVIO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO; OS EXPERIMENTOS 1-5 REFEREM-SE À CONVERSÃO TÉRMICA NAS CONDIÇÕES EMPREGADAS.....	65
TABELA 7 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, CONVERSÃO TÉRMICA (EXPERIMENTOS 1-3) E UTILIZANDO A HALOISITA "///-NATURA" COMO CATALISADOR (EXPERIMENTOS 4-12).....	67
TABELA 8 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, CONVERSÃO TÉRMICA (EXPERIMENTOS 1-3) E UTILIZANDO O CATALISADOR LH6P4100 (EXPERIMENTOS 13-21).....	72
TABELA 9 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, CONVERSÃO TÉRMICA (EXPERIMENTOS 22 E 23) E UTILIZANDO A HALOISITA NATURAL COMO CATALISADOR (EXPERIMENTOS 24-29).....	78
TABELA 10 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, CONVERSÃO TÉRMICA (EXPERIMENTOS 22 E 23) E UTILIZANDO A METAHALOISITA ATIVADA (LH6P4100) COMO CATALISADOR (EXPERIMENTOS 30-35).....	79
TABELA 11 – COMPOSIÇÃO DA MISTURA DE ÁCIDOS GRAXOS UTILIZADO PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA.	81
TABELA 12 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA COMERCIAL DE ÁCIDOS GRAXOS DE TALL OIL.	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1. ORIGEM DO BIODIESEL	12
2.1.1. Métodos de Síntese do Biodiesel	13
2.1.1.1. Transesterificação de óleos vegetais	13
2.1.1.2. Esterificação de ácidos graxos	15
2.1.2. Reações de Esterificação em Meio Heterogêneo	16
2.1.3. Argilominerais como Catalisadores Heterogêneos em Reações Orgânicas	17
2.2. ESTRUTURA DOS ARGILOMINERIAS	18
2.3. ESTRUTURA LAMELAR DE ARGILOMINERAIS	22
2.4. GRUPO DA CAULINITA	23
2.4.1. Caulinita	24
2.4.2. Haloisita	26
2.5. METACAULINITA E METAHALOISITA	27
2.5.1. Propriedades Químicas da Caulinita, Haloisita e Seus Derivados Calcinados	28
2.6. ACIDEZ DE SÓLIDOS E ARGILOMINERAIS	29
3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	31
3.1. OBJETIVO GERAL	31
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. ORIGEM DOS ARGILOMINERAIS	32
4.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES	32
4.2.1. Tratamento Térmico - Calcinação	32
4.2.2. Ativação com Ácidos Minerai	32
4.3. MÉTODOS	33
4.3.1. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)	33
4.3.2. Difração de Raios X (XRD)	33
4.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	34
4.3.4. Fluorescência de Raios X (XRF)	34
4.3.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	34
4.3.6. Ressonância Magnética Nuclear (MASNMR)	35
4.3.7. Medidas de Área Superficial (BET)	35
4.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	36
4.3.9. Avaliação da Presença de Sítios Ácidos	36
5.1. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO	37
5.2. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DA MISTURA DOS ÁCIDOS LÁURICO, PALMÍTICO E ESTEÁRICO	37
5.3. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO TALL OIL	38
5.4. QUANTIFICAÇÃO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO – TITULAÇÃO	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
6.1. CARACTERIZAÇÕES DA CAULINITA, METACAULINITA, HALOISITA E METAHALOISITA	39
6.2. COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE CAULINITA E DA HALOISITA NATURAIS E MODIFICADAS	45
6.3. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE METACAULINITA E METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO	46
6.4. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE CAULINITA E HALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO	51
6.5. ANÁLISES DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)	57
6.6. ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS “IN-NATURA”, CALCINADAS E ATIVADAS COM ÁCIDOS	58
6.7. AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE SÍTIOS ÁCIDOS	60
7. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	64
7.1. ESTUDO PRÉVIO	64
7.2. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO	66

7.2.1. Haloisita “ <i>in-natura</i> ” como Catalisador em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico	66
7.2.2. Estudo da Atividade Catalítica da Haloisita “ <i>in-natura</i> ” em Função do Tempo.....	68
7.2.3. Avaliação estrutural da Haloisita Após Uso em Reações de Esterificação Metílica	69
7.2.4. Amostra LH6P4100 como Catalisador em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico	72
7.2.5. Estudo da Atividade Catalítica do Catalisador LH6P4100 em Função do Tempo	74
7.2.6. Avaliação Estrutural do Catalisador LH6P4100 Após Uso em Reações de Esterificação Metílica.....	75
7.3. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO.....	77
7.3.1. Haloisita “ <i>in-natura</i> ” como Catalisador em Reações de Esterificação Etílica do Ácido Láurico	77
7.3.2. Amostra LH6P4100 como catalisador em reações de esterificação etílica do ácido láurico	79
7.4. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DA MISTURA DOS ÁCIDOS LÁURICO, PALMÍTICO E ESTEÁRICO.....	80
7.5. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO TALL OIL	81
8. CONCLUSÕES.....	83
8.1. ETAPAS FUTURAS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe um grande interesse no estudo de reações de transesterificação de triacilgliceróis (TAGs) e esterificação de ácidos graxos livres (AGLs), sendo estes os dois principais processos químicos para produção de biodiesel (monoéster alquílico de ácidos graxos) a partir de gorduras animais, óleos vegetais e de rejeitos originados por processamentos industriais dos mesmos [1]. Os óleos e as gorduras são constituídos principalmente por acilgliceróis (AG) os quais são ésteres de vários ácidos graxos com glicerol e com consideráveis quantidades de AGL [2,3].

A transesterificação de óleos e gorduras é a reação química dos TAGs com um álcool gerando monoésteres alquílicos, sendo que a reação pode ser catalisada por ácidos, bases ou enzimas em processos homogêneos ou heterogêneos. Simultaneamente ao processo de transesterificação ocorre a esterificação dos AGLs [3], que é a reação entre um ácido graxo e um álcool também gerando um éster.

As reações de esterificação possuem um grande número de aplicações nos diferentes ramos da indústria, como na produção de derivados de polímeros, solventes, perfumaria, agroquímicos, entre outros, atualmente esse importante processo vem despertando um grande número de pesquisas por ser uma metodologia alternativa para a produção de biodiesel [4].

Tradicionalmente reações de esterificação são catalisadas em fase homogênea, empregando como catalisador ácidos de Brønsted fortes, como o ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico. Estes ácidos apresentam como desvantagens a alta corrosividade e seus resíduos devem ser neutralizados após a reação para evitar danos ambientais [5].

Para as reações de transesterificação o processo mais comumente aplicado na indústria também utiliza catalisadores homogêneos, baseados no hidróxido de sódio (NaOH) e de potássio (KOH), como precursores [6]. Este processo apresenta como desvantagem principal a formação de sabões [3] o que é indesejado por consumir catalisador e diminuir o rendimento da reação, além de dificultar a etapa de separação e purificação dos produtos [7].

Como alternativa para minimizar os problemas presentes na catálise homogênea tanto para o processo de transesterificação quanto de esterificação, são

utilizados catalisadores heterogêneos, os quais reduzem etapas de separação, purificação, não formam sabões, e possibilitam a sua reutilização [4,7].

Desde o surgimento da indústria petroquímica, compostos lamelares são empregados como catalisadores heterogêneos no processo de craqueamento, dentre estes compostos estão os argilominerais [8].

Os argilominerais se destacam por serem materiais de origem natural, abundantes, de baixo custo e por apresentarem a possibilidade de modificações químicas como a intercalação, pilarização e ativação ácida ou básica [8-10].

A ativação ácida é um tratamento químico que consiste na lixiviação de metais em posições octaédricas da estrutura dos argilominerais como o alumínio, ferro, magnésio, entre outros. Esse processo promove a destruição das lamelas, eliminação de impurezas e alterações da sua composição química e estrutural. O resultado é um aumento da área superficial, porosidade e no número de sítios ácidos, dependendo da intensidade do tratamento [11].

Devido às propriedades adquiridas pelo tratamento, argilominerais ativados com ácidos são catalisadores heterogêneos eficientes, abundantes na natureza o que os torna relativamente baratos e podem ser aplicados em uma série de reações químicas, como processamento do petróleo, desidratação e oxidação de alcoóis, reações de adição, hidrogenação, entre outras [12,13].

Até o período de redação desta dissertação foi verificado ausência de trabalhos na base de dados utilizada, relatando a aplicação da haloisita, metahaloisita e metahaloisita ativada com ácidos como catalisadores em reações de (trans)esterificação. É conhecida apenas a aplicação de seu polimorfo, a caulinita ativada, em reações de esterificação de ácidos carboxílicos complexos, como ácidos aromáticos e alifáticos poli-insaturados [14]. Portanto informações obtidas a respeito de reações de esterificação de ácidos e materiais graxos utilizando essas espécies como catalisadores serão de utilidade para trabalhos futuros visando aplicações em reações de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais.

O ácido láurico foi utilizado e estudado com maior ênfase neste trabalho para as reações de esterificação devido ao seu comportamento em outros trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisa, onde foram empregados como catalisadores heterogêneos óxidos, hidróxissais e hidróxidos duplos lamelares.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ORIGEM DO BIODIESEL

Dentre os motivos que conduzem a busca por novas fontes para a produção de combustíveis no mundo atual se destacam: (1) a origem não renovável do petróleo; (2) exploração em áreas geográficas de conflito, impactando no preço e no fornecimento do produto; (3) jazidas em prospecção situadas geograficamente em áreas que necessitam de elevado investimento para a sua extração; (4) mudanças climáticas causadas por emissões de gases de efeito estufa liberados pelas atividades humanas e pelo uso contínuo de combustíveis fósseis que acarretam em danosos impactos ambientais; (5) além dos aspectos de poluição que causam problemas de saúde aos seres humanos, como problemas respiratórios, por exemplo [15,16].

Neste contexto o biodiesel está se tornando cada vez mais importante pelo fato de minimizar os problemas anteriormente descritos e por ser um combustível biodegradável alternativo para motores a diesel, possuindo matérias-primas originadas de fontes renováveis a partir da biomassa com um grande destaque para óleos vegetais e gorduras animais [17].

O histórico do emprego de óleos vegetais como fonte de combustível em motores ciclo diesel teve início no século XX, onde Rudolf Diesel em 1911 apresentou um motor baseado na compressão-ignição para o qual não existia um combustível específico. Utilizando óleo de amendoim demonstrou que seu motor poderia ser alimentado diretamente com óleo vegetal [18].

Durante a segunda guerra mundial óleos vegetais também foram utilizados como combustível de emergência em motores ciclo diesel, sendo conhecido que o Brasil proibiu a exportação do óleo de algodão para que este pudesse ser o substituto do óleo diesel importado [2].

Mas 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 [2,7]. Para atenuar estes problemas algumas modificações químicas nos óleos vegetais têm sido testadas, como a pirólise, microemulsificação, diluição com outros combustíveis, transesterificação e esterificação [2].

O conceito 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 [18], não tóxico [19] e por contribuir muito menos para o aquecimento global do que os combustíveis fósseis [20].

Em termos técnicos é definido que biodiesel consiste na mistura de ésteres de ácidos graxos, produzido a partir de processamentos de óleos vegetais e gorduras animal [21].

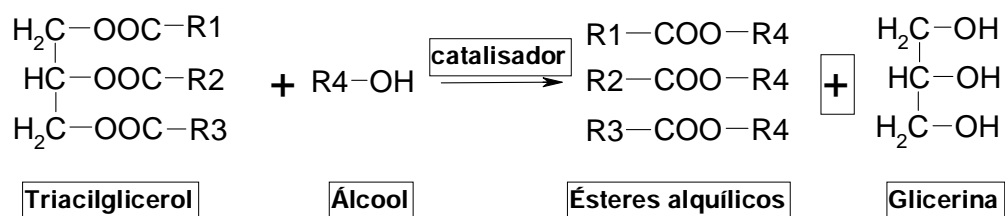
O programa nacional de produção e uso do biodiesel (PNPB) define biodiesel como um combustível obtido a partir de misturas em diferentes proporções de diesel fóssil e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animal, obtidos por diferentes processamentos como o craqueamento, esterificação ou transesterificação [22].

2.1.1. Métodos de Síntese do Biodiesel

2.1.1.1. Transesterificação de óleos vegetais

A transesterificação é o processo de produção de biodiesel mais difundido no mundo [23], 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 subproduto a glicerina

[22-25], esta reação é representada pela Equação 1.



EQUAÇÃO 1. R1, R2, R3 REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUÍLICOS SATURADOS OU INSATURADOS CONSTITUÍDOS DE 18 À 22 ÁTOMOS DE CARBONO E R4 REPRESENTA GRUPAMENTOS METILA OU ETILA.

Como agentes de transesterificação ou acilação, o metanol e o etanol são usados preferencialmente, mas o metanol se destaca por seu menor custo e por possuir propriedades químicas como alta polaridade e menor cadeia carbônica em relação ao etanol, as quais 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 [21,26].

No Brasil a utilização do etanol anidro como agente de transesterificação é vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser 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 [26,27], 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 [6]. Estas espécies produzem o íon alcóxido “*in-situ*”, o qual é responsável pelo ataque nucleofílico à carbonila do alcilglicerol [16,18]. 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 [28].

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 como velocidade de reação em torno de 4.000 vezes menor e a necessidade de maiores temperaturas (130-160 °C) [29-31].

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 [17], por ser necessário utilizar uma matéria prima refinada com baixa concentração de ácidos graxos livres [23], 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 do 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 [18,31]. Estas desvantagens aumentam o número de operações unitárias no processo de produção contribuindo assim para um maior custo do produto final [28].

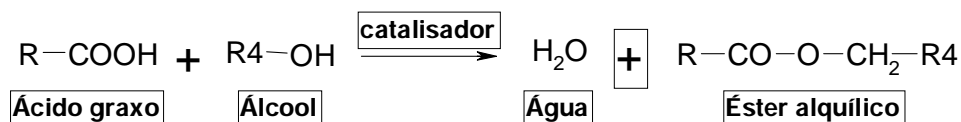
A catálise homogênea ácida apresenta como principal vantagem em relação ao meio alcalino, o fato do catalisador não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres e conseqüentemente não há formação de sabões no meio reacional [30].

A catálise em meio homogêneo no processo de transesterificação, apresenta 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 [17, 33]. Por outro lado a utilização do KOH no sistema de 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, que é utilizado como fertilizante do solo [34].

2.1.1.2. 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 entre outros compostos [4]. Atualmente este processo químico vem ganhando muita atenção no que diz respeito à produção de biodiesel.

O processo de esterificação consiste na reação entre um ácido carboxílico e um álcool na presença de um catalisador produzindo assim como na transesterificação, ésteres alquílicos [3,4], esta reação é representada pela equação 2.



EQUAÇÃO 2. R E R4 REPRESENTAM GRUPAMENTOS ALQUÍLICOS SATURADOS OU INSATURADOS CONSTITUÍDOS DE 18 À 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 [35], mas o processo de esterificação tem sua importância por ser um processo alternativo, pois possibilita a utilização de matérias ricas em 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 [3,36-37]. Esses materiais graxos apresentam menor custo agregado em relação à matéria utilizada no processo de transesterificação [38].

2.1.2. Reações de Esterificação em Meio Heterogêneo

A catálise heterogênea é um tema de grande discussão atualmente no contexto de produção de biodiesel devido às vantagens técnicas importantes em relação à catálise em meio homogêneo.

Em geral catalisadores heterogêneos resolvem diversos problemas existentes na catálise homogênea e adicionam ao processo vantagens como menor toxicidade, reciclagem do catalisador, não corrosividade, mostram facilidade de manuseio e de separação do meio reacional [37] e fatores ecológicos que caracterizam alguns catalisadores heterogêneos como ambientalmente “amigáveis” ou “corretos” [40,41].

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 [41].

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 existência de sítios ácidos de Lewis e/ou de Brønsted, necessários para promoverem a reação [4-5,37-38,41-42].

2.1.3. Argilominerais como Catalisadores Heterogêneos em Reações Orgânicas

Argilominerais naturais e modificados são largamente empregados na indústria devido a propriedades como atividade catalítica, baixo custo, facilidade de preparo e estabilidade térmica sob altas temperaturas [12,43]. 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 [44].

Dentre as reações químicas em que argilominerais ativados com ácidos são largamente empregados e apresentam comportamento satisfatório se destacam as reações de alquilação, processamento do petróleo, desidratação e oxidação de alcoóis, reações de adição, hidrogenação, entre outras [12,13,45].

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 [46].

Devido ao histórico da caulinita e da haloisita aplicadas a reações orgânicas, percebeu-se a possibilidade de empregá-las, em seus estados naturais e ativadas com ácidos, como catalisadores na reação de esterificação de ácidos graxos. Para a caulinita ativada com ácido sulfúrico é conhecida a sua atividade catalítica na esterificação de ácidos carboxílicos complexos como ácidos aromáticos e alifáticos poli-insaturados [14], já para a haloisita, até o momento de redação desta

dissertação, foi verificada a ausência de relatos na literatura de seu emprego neste tipo de reação.

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, pode ser considerado um ponto inicial para o desenvolvimento de tecnologias que utilizem estes catalisadores na produção de biodiesel.

2.2. ESTRUTURA DOS ARGILOMINERIAS

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 1, consiste na organização espacial do cátion de 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 [47,48].

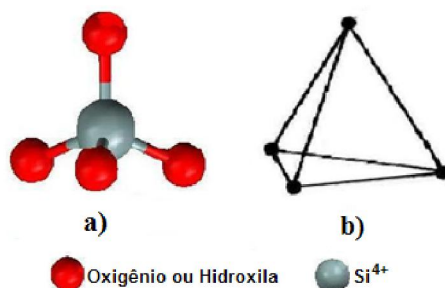


FIGURA 1 - GEOMETRIA TETRAÉDRICA PARA CÁTIONS Si^{4+} , a) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS); b) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA TETRAEDRO. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50]

A segunda unidade, mostrada pela Figura 2, 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 [47,48].

Os cátions 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 estejam em um mesmo plano [47], resultando em um oxigênio livre na posição apical [51].

Este compartilhamento une os átomos de silício proporcionando uma organização bidimensional na forma de rede, formando uma folha tetraédrica (T) hexagonal contínua [52], como representado pela Figura 3.

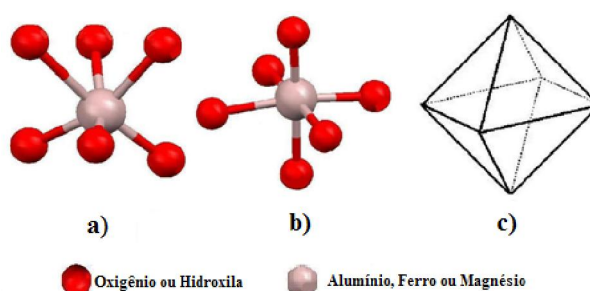


FIGURA 2 - a) GEOMETRIA OCTAÉDRICA PARA CÁTIONS Al^{+3} , Fe^{+3} OU Mg^{+2} , E b) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTE) E BOLAS (ÁTOMOS) EM DIFERENTES ROTAÇÕES E c) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA OCTAEDRO. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50].

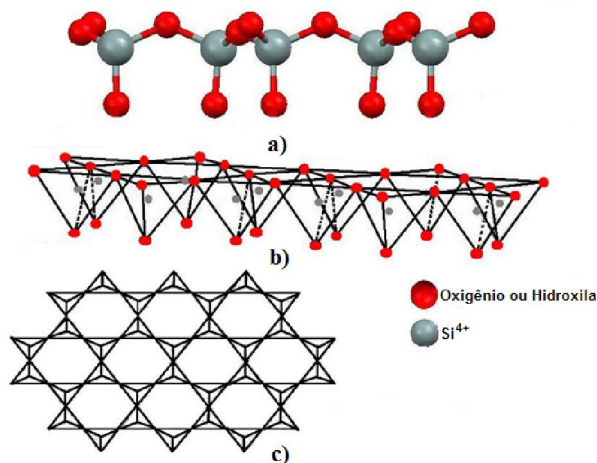


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA BIDIMENSIONAL DA FOLHA TETRAÉDRICA DE ARGILOMINERAIS; a) VISTA LATERAL DO MODELO DE TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTE) E BOLAS (ÁTOMOS); b) VISTA LATERAL DE TETRAEDROS; c) VISTA SUPERIOR DE TETRAEDROS FORMANDO UMA FOLHA TETRAÉDRICA DE PERFIL HEXAGONAL. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50].

Cátions de alumínio, ferro e magnésio também unem-se 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 4 a e b.

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 Al^{3+} e Fe^{3+} , apenas 2/3 dos sítios octaédricos disponíveis são ocupados (Figura 4c) e este tipo de estruturação da folha octaédrica é denominada dioctaedral. Quando da presença do cátion Mg^{2+} , todos os sítios octaédricos disponíveis são ocupados e este segundo tipo é classificado como trioctaedral (Figura 4d) [53].

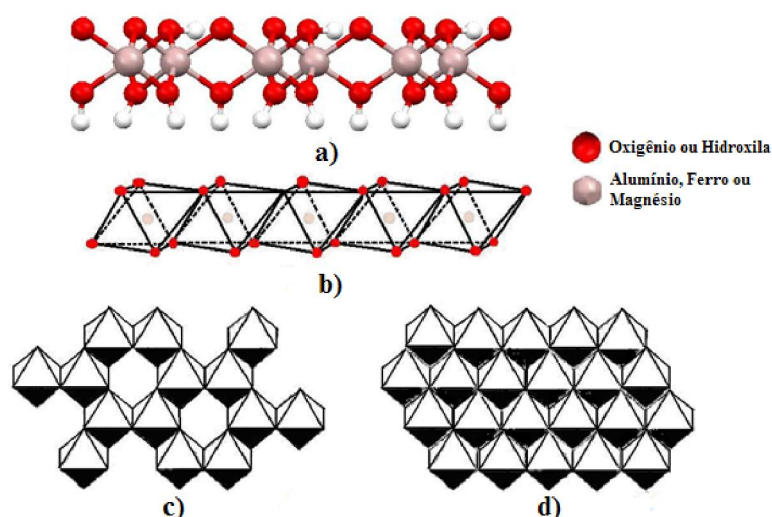


FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL DA FOLHA OCTAÉDRICA DE ARGILOMINERAIS DO TIPO DIOCTAEDRAL E TRIOCTAEDRAL; a) VISTA LATERAL DO MODELO DE TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTE) E BOLAS (ÁTOMOS) DO TIPO DIOCTAEDRAL; b) VISTA LATERAL DE OCTAEDROS; c) VISTA SUPERIOR DA FOLHA DIOCTAEDRAL E d) VISTA SUPERIOR DA FOLHA TRIOCTAEDRAL. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50].

O átomo de oxigênio não compartilhado entre os átomos 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 5. A estrutura formada pela condensação das folhas tetraédrica e octaédrica forma a estrutura bidimensional chamada de *lamela*.

As lamelas dos argilominerais são classificadas de acordo com a combinação do número de folhas tetraédricas e octaédrica. 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 6a, 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) [54], essa estrutura é representada pela Figura 6b.

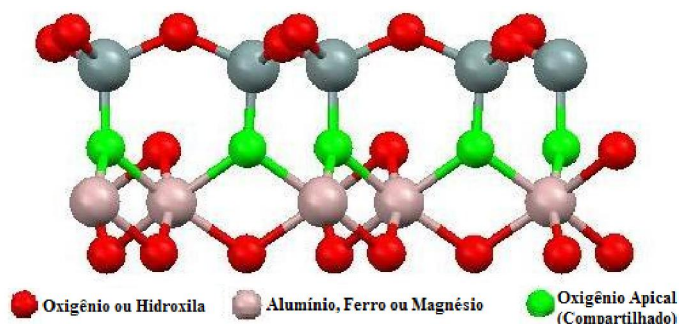


FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DO OXIGÊNIO NA POSIÇÃO APICAL E CONDENSAÇÃO ENTRE AS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50].

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 [55-56].

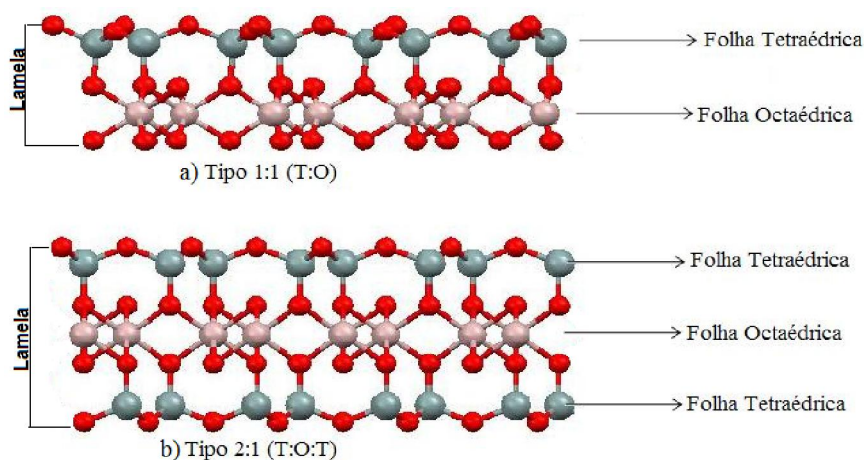


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS DOS ARGILOMINERAIS, a) TIPO 1:1 E b) TIPO 2:1. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50].

Em geral átomos de silício são substituídos por alumínio tetracoordenado [54], e este quando constituinte da folha octaédrica é comumente substituído por magnésio ou ferro [44], em alguns argilominerais como as argilas cauliníticas, pode ocorrer a substituição por cátions de titânio (Ti^{4+}) [57-58]. Essas substituições podem causar déficit de carga positiva a qual é contrabalanceada por cátions tipicamente mono ou divalentes hidratados, na região interlamelar [54,59].

2.3. 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” [47] empilhado-se ao longo da direção “c” (direção basal) [60]. 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 [61].

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 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* [62]. Estes termos são esquematizados no exemplo hipotético mostrado na Figura 7.

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 [63].

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 [64], esses valores ainda dependem do grau de hidratação e da espécie do cátion intercalado.

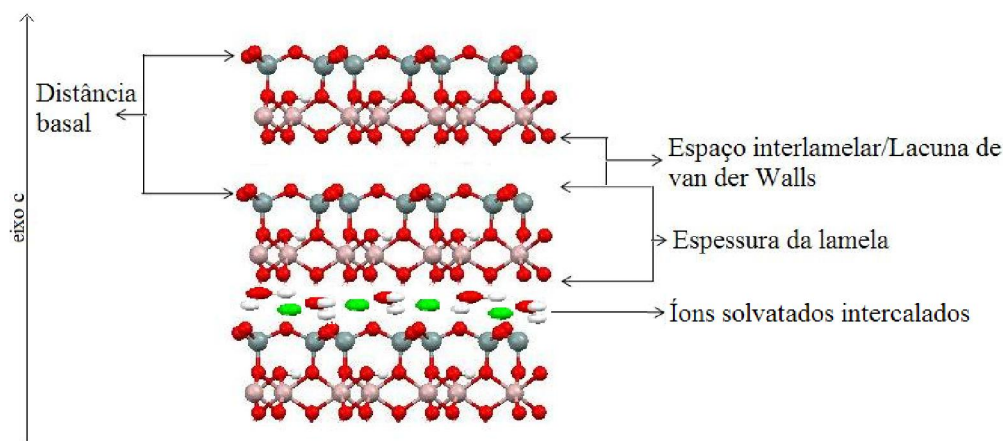
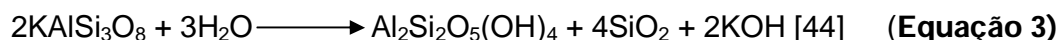


FIGURA 7 – DIAGRAMA CONCEITUAL DE COMPOSTOS LAMELARES. BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50].

2.4. GRUPO DA CAULINITA

O grupo da caulinita compreende os argilominerais caulinita, haloisita, diquita e nacrita. A estrutura de suas lamelas é do tipo 1:1, apresentam a mesma unidade estrutural, de fórmula mínima $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [48] com exceção da haloisita (10 Å ou 7 Å) que apresenta fórmula mínima $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde n varia de 0 a 2 dependendo do estado de hidratação [65]. A mistura das espécies polimórficas da caulinita é chamada de caulim, estes argilominerais são formados a partir da decomposição de feldspatos por processos geológicos (equação 3) ou são derivados dos argilominerais do grupo 2:1.



As diferenças entre os constituintes do grupo da caulinita se devem à

direção e empilhamento das lamelas, e a localização da vacância de sítios octaédricos entre lamelas sucessivas.

A caulinita e a diquita apresentam a mesma distância do espaço interlamelar e sequência de empilhamento das lamelas idênticas, fornecendo difratogramas de raios X similares com respeito às reflexões mais intensas, mas a diferença consiste na localização da vacância da folha octaédrica.

A nacrita difere da caulinita por apresentar frequência de empilhamento a cada duas lamelas (Figura 8b), apresentando assim um difratograma de raios X distinto ao da caulinita, haloisita e diquita, que mostram frequência de empilhamento a cada uma lamela (figura 8a). Essas diferentes sequências de empilhamentos de unidades iguais levam ao polimorfismo típico de compostos lamelares ou seja, ao politipismo [65].

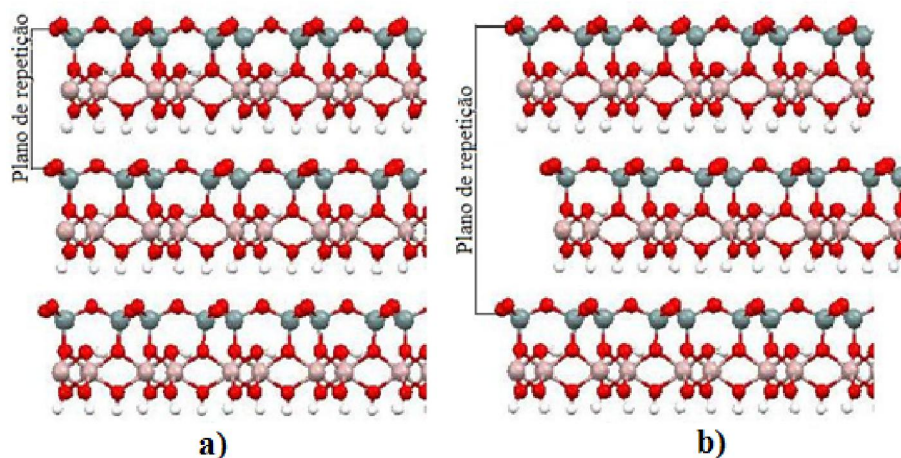


FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO DOS TIPOS DE EMPILHAMENTOS DOS CAULINS, a) CAULINITA, HALOISITA E DIQUITA (POLÍTIPO 1) E b) NACRITA (POLÍTIPO 2). BASE DE DADOS LIVRE DE CRYSTALOGRAFIA [49]. ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY [50].

2.4.1. Caulinita

A caulinita é um argilomineral dioctaedral, que apresenta alta inércia química [10], suas lamelas possuem a folha octaédrica com estrutura semelhante à gibbsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$) e folha tetraédrica formada pela estrutura da sílica [44,51,66]. É verificado que o crescimento de seus microcristais se apresentam na forma de placas com perfil hexagonal [45], como mostrado pela Figura 9.

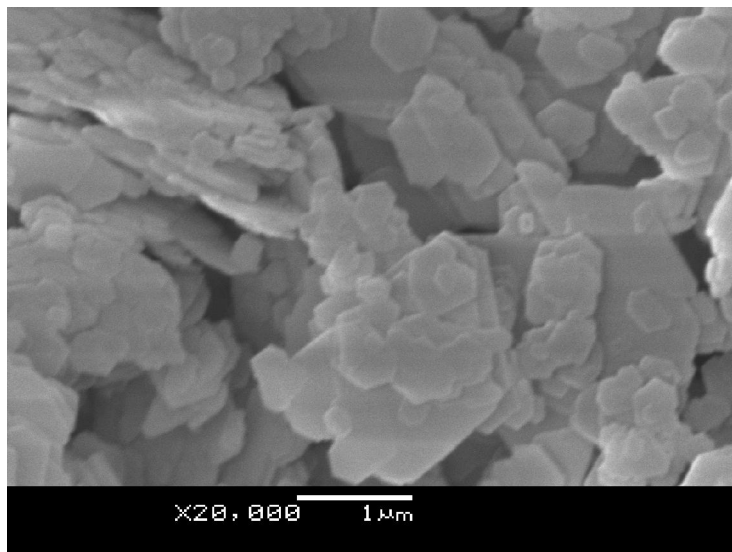


FIGURA 9 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE CRISTAIS DA CAULINITA.

São conhecidos para este argilomineral dois tipos de sequencias de empilhamento, no primeiro a caulinita é dita bem cristalizada, suas lamelas se empilham simetricamente umas sobre as outras em relação ao eixo cristalográfico “c”, apresentando um leve deslocamento em relação ao eixo “a” [51,63].

No segundo tipo, dita mal cristalizada, as lamelas são empilhadas mais ou menos ao acaso, onde a vacância da folha octaédrica mostra possibilidade de não ocorrer no mesmo sítio das lamelas adjacentes.

O grau de cristalinidade entre estes dois tipos de caulinita pode ser verificado em seus difratogramas de raios X, onde são recomendadas análises entre intensidades relativas das reflexões (02-1), (060) e grau de resolução das reflexões (1-10) e (1-11) [66]. Os fatores que controlam o grau de cristalização da caulinita são a formação geológica e as condições de sua gênese [51,67].

A coloração apresentada pela caulinita é praticamente branca, suas lamelas são eletricamente neutras, possui baixa capacidade de troca iônica, cerca de 10 meq/100 g de argila [45] e praticamente não possui substituições dos átomos de silício na folha tetraédrica [52,68].

É comum em argilominerais a presença de moléculas de água entre as lamelas, para a caulinita tal fato não ocorre devido ao seu pequeno espaço interlamelar [68], mas uma variedade de complexos orgânicos como formamida, uréia, acetato de potássio, hidrazina, etilenoglicol, aminas, sais de amônio [66,70,71], entre outros, podem penetrar entre as lamelas da caulinita e expandi-la

de 7 Å para diferentes valores, dependendo do tamanho da espécie intercalada [66].

2.4.2. Haloisita

É um argilomineral raro comercialmente, devido à existência de grandes quantidades em um número restrito de depósitos, sendo constituinte do grupo das argilas especiais [45].

A haloisita é classificada de acordo com o grau de hidratação, morfologia das partículas e grau de cristalinidade. Quando sua distância basal é de 10 Å, apresenta uma monocamada de moléculas de água entre as lamelas, sendo chamada de haloisita-10 Å. Sua fórmula química possui a adição entre 0-2 moléculas de água na fórmula da caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [44]. Sua desidratação ocorre sob temperatura de 70 °C, onde a distância basal passa de 10 Å para aproximadamente 7,2 Å [66], sendo conhecida nesta forma haloisita-7Å [45], apresentando assim a mesma fórmula química da caulinita.

A haloisita-7Å pode ser confundida com a caulinita, mas a diferença entre estes dois argilominerais consiste na morfologia da haloisita, que apresenta seus cristais nas formas cilíndrica, tubular (mais comum, representado pela Figura 10), ou esférica [65], enquanto que a caulinita se apresenta na forma de tábuas hexagonais ou pseudo-hexagonais (Figura 9) [69].

A forma tubular reduz as tensões internas originadas no retículo cristalino devido ao desajuste dimensional entre as folhas tetraédrica e octaédrica. Mesmo após desidratação com temperaturas entre 70 a 100 °C a estrutura formada é irreversível. Sua forma tubular também é justificada pela ocorrência de substituições isomórficas, que provocam um desajustamento elétrico provocando tensões internas [52].

Apresentando hábito lamelar, a forma tubular dos cristais da haloisita se deve a moléculas de águas intercaladas com repetição a cada duas lamelas [57], correspondendo a uma hidratação de 0,5 à 1,5 mol de H_2O , onde as moléculas estão distribuídas ao acaso [51]. As interações entre as lamelas são enfraquecidas pela presença das moléculas de água ajudada por um empilhamento irregular [72], por estes motivos a haloisita é mais facilmente expansível que a caulinita [66].

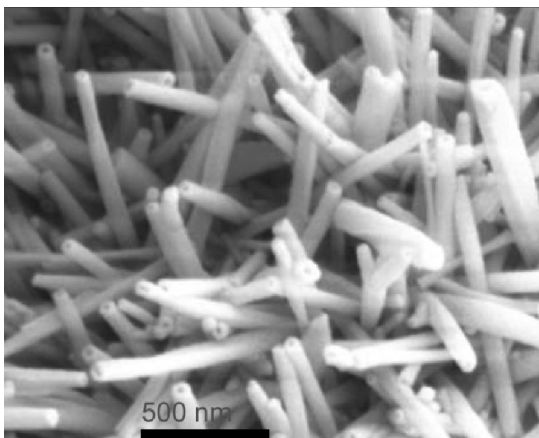
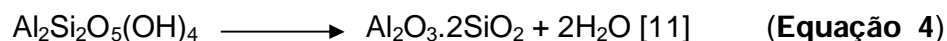


FIGURA 10 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE CRISTAIS TUBULARES DA HALOISITA [73].

2.5. METACAULINITA E METAHALOISITA

A caulinita e a haloisita sofrem o processo de desidroxilação endotérmico de suas estruturas na faixa de temperatura de 550 a 900 °C [74,75], gerando uma nova fase chamada correspondentemente metacaulinita e metahaloisita. Este processo é representado pela Equação 4.



A partir de 900 °C há formação da mulita, uma fase termodinamicamente estável do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [76]. Acredita-se que metacaulinita seja uma fase defeituosa onde as folhas tetraédricas da estrutura original são amplamente retidas com a formação de uma folha adjacente de átomos de alumínio tetraédricos. É relatado que 8 a 10% dos sítios octaédricos originais não sofrem distorções [77]. A fase metacaulinita é altamente reativa devido sua natureza amorfa, onde o processo de lixiviação seletiva é facilmente realizado em condições brandas [74].

Até a década de 1980, a haloisita-10Å era chamada apenas de haloisita e sua forma com menor hidratação (haloisita-7Å) era chamada de metahaloisita, a partir desta década foi recomendada a nomeação apenas empregando a distância basal. Portanto a denominação metahaloisita é conveniente para se referir à sua fase desidroxilada.

A metacaulinita e a metahaloisita se apresentam amorfos para a técnica de difração de raios X, outras técnicas como espectroscopia de infravermelho, difração de elétrons e ressonância magnética nuclear mostram que após a formação da fase metacaulinita a folha tetraédrica de átomos de silício persiste, mas de forma distorcida. Já a folha octaédrica de átomos de alumínio é profundamente alterada sofrendo reorganização e apresentando certa ordem de curta distância. Essa fase pode sofrer rehidratação e assim restaurar parte das características do argilomineral natural, através do chamado “efeito memória” [67,78].

No processo de calcinação da caulinita os átomos de alumínio hexacoordenados transitam para uma mistura de penta e tetracoordenação na fase metacaulinita [79,80], essa transição é acompanhado pelo desmonte da estrutura da folha octaédrica [81].

Para a haloisita, foi verificada ausência de relatos referentes à sua calcinação na base de dados utilizada durante desenvolvimento deste trabalho, portanto acredita-se que transições semelhantes à da caulinita possam ocorrer com este argilomineral.

2.5.1. Propriedades Químicas da Caulinita, Haloisita e Seus Derivados Calcinaados

Os caulins se encontram entre os três argilominerais mais importantes e utilizados na indústria mundial e possuem aplicações no seu estado natural ou após tratamentos, como o térmico [68].

Os argilominerais do grupo da caulinita são materiais de alta passividade química. Não ocorrem mudanças significativas quando submetidos a ataques ácidos, mesmo sob condições de alta concentração e de temperatura [10]. A metacaulinita e metahaloisita apresentam um comportamento totalmente distinto dos seus argilominerais de origem, ambos são facilmente atacados por ácidos.

Industrialmente o metacaulim apresenta grande aplicação na produção de polímeros, principalmente como “carga” em polímeros utilizados como revestimento de fios elétricos, devido ao seu bom isolamento térmico e elétrico [68].

A facilidade do ataque ácido na metacaulinita é explicado pelo fato de que o alumínio conforme diminui sua coordenação, passando de Al^{VI} para Al^V e Al^{IV} , torna-

se mais reativo e sensível ao processo de lixiviação [75]. Mesmo com a presença de outros cátions substituintes na folha octaédrica, como ferro ou magnésio, a lixiviação destas espécies também ocorre [11,43].

De forma geral, quando argilominerais reagem com ácidos, os cátions da folha octaédrica são lixiviados, ou seja, dissolvidos seletivamente [43], causando desagregação das partículas, eliminação de impurezas, alteração da composição química e estrutural [10].

Os cátions removidos são inseridos em poros formados pelo processo de lixiviação, onde dependendo do argilomineral e das condições empregadas formam-se sítios ácidos de Brönsted e Lewis [45]. Além disso, como resultado do processo envolvendo o ataque ácido em argilominerais, comumente são introduzidas propriedades como mesoporosidade permanente, modificações nos poros, aumento da área superficial e na densidade de centros ácidos, características desejáveis para um catalisador [12,80,82].

Tratamentos alcalinos da metacaulinita são citados na literatura com menor frequência, onde as folhas de alumínio e de silício são alteradas, mas dependendo das condições do tratamento há lixiviação seletiva das folhas tetraédricas, contendo átomos de silício [10].

Para a caulinita existem muitos trabalhos reportados na literatura tratando de ativações ácidas, mas sobre a haloisita é conhecido muito pouco, motivando assim para este trabalho a investigação das modificações químicas neste argilomineral causadas pelo tratamento térmico e subsequente ativação ácida.

2.6. ACIDEZ DE SÓLIDOS E ARGILOMINERAIS

A acidez superficial de sólidos desempenha um papel importante em várias reações orgânicas [42]. A indústria utiliza largamente sólidos ácidos em processos catalíticos de reações químicas como craqueamento, desidratação, isomerização, alquilação entre outras.

O conceito de ácido é conhecido pela definição de Johannes Nicolaus Brönsted (1879-1947), como uma espécie química capaz de atuar como doadora do cátion hidrogênio (próton, H^+) para uma base [83,84]. Uma segunda definição foi

proposta por Gilbert N. Lewis (1875-1946), onde ácido é 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 [84].

A natureza dos sítios ácidos em argilominerais é distinta da presente em óxidos e zeólitas, principalmente pela presença de moléculas de água e sua contribuição indefinida para as diferentes acidez superficiais [42].

O sítio ácido de Brønsted é geralmente representado por um próton (H^+) ligado a um átomo de oxigênio presente na superfície dos óxidos constituintes dos argilominerais (Al-OH). A acidez de Lewis se deve aos metais não próticos da folha octaédrica, como Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} , os quais são capazes de receber elétrons [84].

A folha tetraédrica de argilominerais composta por sílica dificilmente forma sítios ácidos de Lewis, porém sua superfície pode apresentar grupos silanois, que são sítios ácidos de Brønsted, classificados de fracos a moderados.

Devido ao tratamento térmico (desidroxilação da folha octaédrica), o metal constituinte da folha octaédrica, como o alumínio, passa de hexacoordenado para penta e tetracoordenado, favorecendo a formação de sítios ácidos de Lewis. Pode ocorrer ainda na folha tetraédrica substituição do silício por alumínio tetraédrico, também contribuindo para a formação deste sítio ácido nesta folha [84].

3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Modificar, caracterizar e aplicar os argilominerais caulinita e haloisita como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Modificar a caulinita e a haloisita pela calcinação e subsequente reação com os ácidos sulfúrico e fosfórico, em diferentes concentrações e temperaturas.
- ii. Caracterizar quimicamente os sólidos modificados.
- iii. Verificar dentre os argilominerais ativados com ácidos sob diferentes condições quais apresentam atividade catalítica em reações de esterificação metílica do ácido láurico, onde são empregadas diferentes razões molares e concentrações de catalisador, identificando as melhores condições de reação.
- iv. Realizar experimentos de reutilização dos catalisadores ativos.
- v. Verificar a atividade catalítica do melhor catalisador em reações de esterificação etílica do ácido láurico e em reações de esterificação metílica de matrizes complexas, como em mistura de ácidos graxos e em óleos, como o tall oil.
- vi. Caracterizar os catalisadores após as reações de esterificação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ORIGEM DOS ARGILOMINERAIS

A caulinita (K) utilizada foi proveniente da bacia do Rio Capim, no estado do Pará, Brasil.

A haloisita (H), HALLOYSITE Premium, fornecida pela Imerys Tableware, originária da baía Matauri, Nova Zelândia, mineirada e beneficiada por New Zealand China Clays Limited.

4.2. SÍNTESE DOS CATALISADORES

4.2.1. Tratamento Térmico - Calcinação

Cerca de 20 g dos argilominerais caulinita e haloisita “*in-natura*” sem purificação prévia foram aquecidos, separadamente, em mufla a 600 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 500 °C durante 10 min e em seguida com rampa de 5 °C.min⁻¹ até 600 °C durante 350 minutos. A temperatura de 600 °C foi determinada a partir de estudos das curvas de decomposição térmica dos dois argilominerais (análise termogravimétrica e análise térmica diferencial).

4.2.2. Ativação com Ácidos Mineraiis

As ativações ácidas foram realizadas em 5 g da metacaulinita (MK) e da metahaloisita (MH), 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) dos ácidos sulfúrico e fosfórico nas concentrações de 1 e 4 mol.L⁻¹,

agitação vigorosa e temperaturas de 60 e 100 °C durante 4 horas. As amostras foram lavadas até pH próximo à 7, secas em estufa à 110 °C durante 24 h e em seguida em mufla à 250 °C durante 2 horas. A nomenclatura das amostras e as condições dos tratamentos realizados são listados na tabela 1.

TABELA 1 – DESCRIÇÃO DOS NOMES DAS AMOSTRAS E DAS CONDIÇÕES EMPREGADAS NAS ATIVAÇÕES ÁCIDAS DA METACAULINITA E DA METAHALOISITA.

Amostra	Argilomineral		Ácido		Concentração (mol.L ⁻¹)		Temperatura (°C)	
	Caulinita	Haloisita	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	1	4	60	100
LK6S160	X		X		X		X	
LK6S1100	X		X		X			X
LK6S460	X		X			X	X	
LK6S4100	X		X			X		X
LK6P160	X			X	X		X	
LK6P1100	X			X	X			X
LK6P460	X			X		X	X	
LK6P4100	X			X		X		X
LH6S160		X	X		X		X	
LH6S1100		X	X		X			X
LH6S460		X	X			X	X	
LH6S4100		X	X			X		X
LH6P160		X		X	X		X	
LH6P1100		X		X	X			X
LH6P460		X		X		X	X	
LH6P4100		X		X		X		X

4.3. MÉTODOS

4.3.1. Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)

As medidas simultâneas de TGA/DTA foram realizadas para as amostras de caulinita e haloisita “*natura*”, 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.

4.3.2. Difração de Raios X (XRD)

As medidas de difração de raios X pelo método pó (XRD) foram obtidas depositando-se os materiais em porta-amostras de vidro neutro, utilizando-se um

difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. Utilizou-se uma fonte de radiação da lâmpada de cobre Cu K = 1,5418 Å, corrente de 30 mA e tensão de 40 KV, uma velocidade de 2 °.min⁻¹ e passo de 0,02 graus.

4.3.3. 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.

4.3.4. Fluorescência de Raios X (XRF)

Os espectros de XRF foram obtidos utilizando um espectrômetro Philips PW2400, onde as amostras previamente calcinadas foram dispostas em um porta-amostra plástico com filme de polipropileno sob atmosfera de hélio. A quantificação foi realizada com o software IQ+ Analytical utilizando programação semi-quantitativa.

4.3.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos usando um sistema VG ESCA 3000 com uma pressão base de 2x10⁻¹⁰ mbar. Não foram realizadas tentativas na remoção de contaminantes e os espectros foram coletados utilizando radiação de Mg K com uma resolução de energia de aproximadamente 0,8 eV. A escala de energia foi calibrada utilizando o nível de carbono adventício (C 1s em 284,5 eV) e os espectros foram normalizados à intensidade máxima após a subtração do ruído de fundo.

4.3.6. Ressonância Magnética Nuclear (MASNMR)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE 400, operando a um campo magnético de 9,4 Tesla, observando os núcleos de ^{29}Si , ^{27}Al e ^{31}P à frequências de 79,5, 104,3 e 161,9 MHz, respectivamente. As amostras foram acondicionadas em rotores de zircônio de 4 mm de diâmetro e giradas no ângulo mágico (MAS) de $54,74^\circ$ e velocidades de 5, 6 e 8 kHz para a aquisição dos espectros de ^{27}Al , ^{31}P 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 (tetrametil silano) sólido 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.

4.3.7. Medidas de Área Superficial (BET)

Isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás QUANTACHROME, modelo NOVA 2000e. As amostras foram pré-tratadas com aquecimento à 300°C sob vácuo durante duas horas. As análises correram sob temperatura de nitrogênio líquido. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método com pontos-múltiplos Brunauer-Emmet-Teller (BET).

4.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Micrografias eletrônica de varredura foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), com uma tensão de 15 kV. As amostras foram depositadas em um porta-amostra com fita adesiva de cobre e cobertas com uma fina camada de ouro.

4.3.9. Avaliação da Presença de Sítios Ácidos

Os materiais foram submetidos à determinação qualitativa de sítios ácidos de Brønsted e Lewis pela técnica de espectroscopia de infravermelho utilizando como molécula sonda a piridina. As amostras foram inicialmente aquecidas à 200 °C durante uma hora, em seguida 0,01 g de material foi depositado em 5 mL de piridina durante 4 horas, à temperatura ambiente sendo o excesso de piridina removido por evaporação à 100 °C durante 1 hora.

Os sítios ácidos de Lewis e Brønsted são identificados pela análise de espectros de FTIR da piridina adsorbida, a qual gera espécies com frequências de vibração características que são correlacionadas aos sítios.

Foram analisadas as seguintes vibrações: ~ 1577 e ~ 1440 cm^{-1} para piridina fisisorvida; ~ 1440 e ~ 1590 cm^{-1} da ligação Hidrogênio-piridina; ~ 1450 , 1490 , 1590 e 1620 cm^{-1} para piridina ligada pelo sítio ácido de Lewis; ~ 1607 cm^{-1} piridina coordenada pelos seus elétrons aromáticos- ; e em ~ 1540 e 1640 cm^{-1} referentes à ligação ácida de Brønsted do cátion piridínio [41].

5. PROCEDIMENTO PARA AS 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 metanol/etanol. 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 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 em todas as reações, tempos de 2 horas, temperatura de 160 °C e agitação de 500 rpm, valores estes obtidos em experimentos prévios (ver pág. 66).

5.1. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO

As reações de esterificação do ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$ – VETEC, 98%) com metanol (QEEL, 99,8%) foram realizadas nas razões molares (RM) 3,5:1; 6:1 e 12:1 (álcool:ácido láurico) e com etanol anidro (Synth, 99,8%), nas RM 6:1 e 12:1, empregando concentrações 4, 8 e 12% de catalisador.

Os catalisadores que apresentaram atividade catalítica foram lavados conforme procedimento do item 5., e submetidos à três ciclos de reuso nas melhores condições de reação.

5.2. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÁLICA DA MISTURA DOS ÁCIDOS LÁURICO, PALMÍTICO E ESTEÁRICO

Foram avaliadas as conversões térmicas e catalisadas pela haloisita “*in-natura*” da mistura de ácidos graxos saturados encontrados no óleo de coco babaçu.

A mistura foi formulada em 55,18% de ácido láurico, 27,58% de ácido

palmitico (Fischer Reagent Chemical, grau analítico) e 17,27% de ácido esteárico (Sigma-Aldrich, 95%), os teores se encontram na concentração massa/massa.

As reações de esterificação metílica utilizando a haloisita “*in-natura*” foram conduzidas com RM 6:1 e teores de catalisador de 0 e 12%.

5.3. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO TALL OIL

Foram avaliadas as conversões térmica e catalisada pela haloisita “*in-natura*” do Tall Oil (fornecido por Metachem Industrial & Comercial Ltda). As reações foram conduzidas com RM 6:1 (a massa molar do tall oil foi baseada no ácido oléico) e teores de catalisador de 0 e 12%. A caracterização do Tall Oil é descrito pelo trabalho da referência [16].

5.4. QUANTIFICAÇÃO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO – TITULAÇÃO

As conversões dos ácidos graxos e do tall oil foram quantificadas pela determinação do número de ácidos livres, pelo método patenteado pela American Oil Chemist’s Society (AOCS) – Ca-5a-40, para o qual foi verificado uma boa correlação com o método de cromatografia líquida de alta eficiência em trabalhos realizados no grupo de pesquisa, onde determinou-se as conversões de laurato e oleato de metila [16].

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CARACTERIZAÇÕES DA CAULINITA, METACAULINITA, HALOISITA E METAHALOISITA

O perfil de decomposição térmica (medida de TGA/DTA) da caulinita e da haloisita são mostrados respectivamente nas Figuras 11a e 11b.

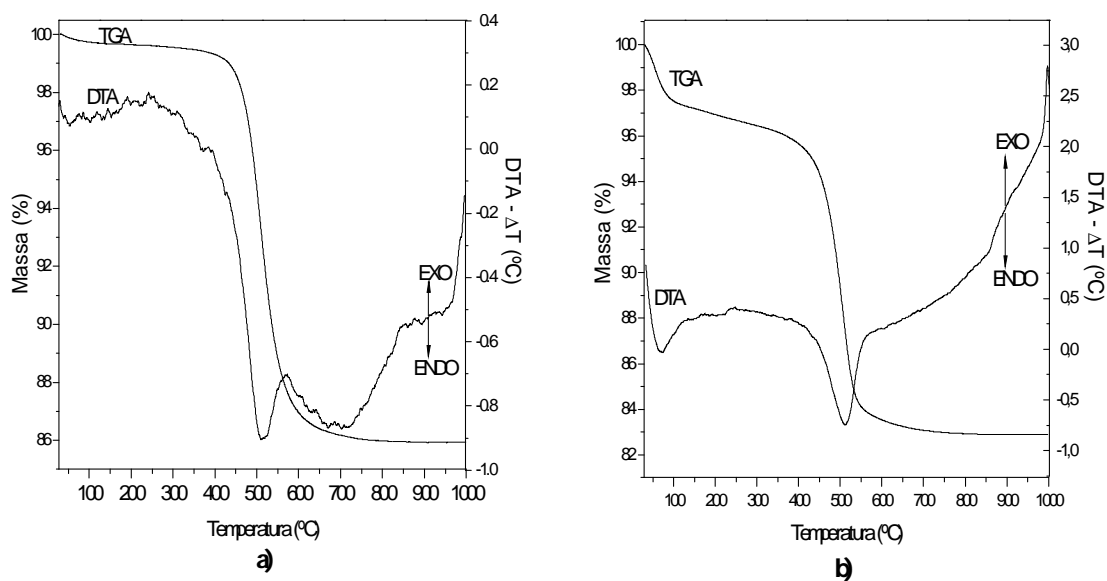
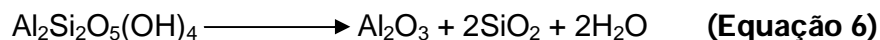


FIGURA 11 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTA), a) CAULINITA E b) HALOISITA.

São verificados três eventos térmicos nas curvas TGA/DTA para os dois argilominerais, o primeiro corresponde à perda de água até 250 °C, representado pela Equação 5, onde foram observadas perdas de massa de 0,39% (K) e 3,32% (H).



No segundo evento ocorre a desidroxilação das estruturas (Equação 6), associado a um pico endotérmico das curvas de DTA centrado em 512 °C (K) e em 509 °C (H).



A perda de massa teórica neste processo para a caulinita e haloisita foi de 13,96%, considerando a composição proposta para ambos $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e formação apenas de resíduos Al_2O_3 e 2SiO_2 no final do tratamento térmico. Os valores totais obtidos por TGA, descontando-se a massa de água foram respectivamente de 13,64% e 14,27%, os quais são próximos à seus valores teóricos. As pequenas diferenças encontradas se devem à teores de contaminantes.

O terceiro evento presente nos dois argilominerais representado pelo pico exotérmico próximo a 1000 °C nas curvas de DTA é atribuído à cristalização da mulita, ou seja, a uma transição de fase dos óxidos constituintes da caulinita e da haloisita [48].

A caulinita possui 0,06 mol de água fisorvida, correspondendo a fórmula $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,06})$, enquanto que a haloisita possui 0,49 mol de água intercalada/fisorvida, implicando na fórmula $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,49})$.

Os valores foram determinados desconsiderando os contaminantes, já que os mesmos se apresentam em baixos teores. Os perfis de decomposição térmica da caulinita e da haloisita são muito semelhantes, pois seus eventos térmicos se encontram em temperaturas muito próximas, com isso é verificado que o processo de desidroxilação, evidenciado pelo pico endotérmico em torno de 510 °C nas curvas de DTA, não é afetado pela diferença estrutural entre os dois argilominerais.

A Figura 12a mostra os difratogramas de raios X das amostras de caulinita e metacaulinita e a figura 12b, os difratogramas da haloisita e metahaloisita. Q = QUARTZO, CB = CRISTOBALITA (BAIXA TEMPERATURA).

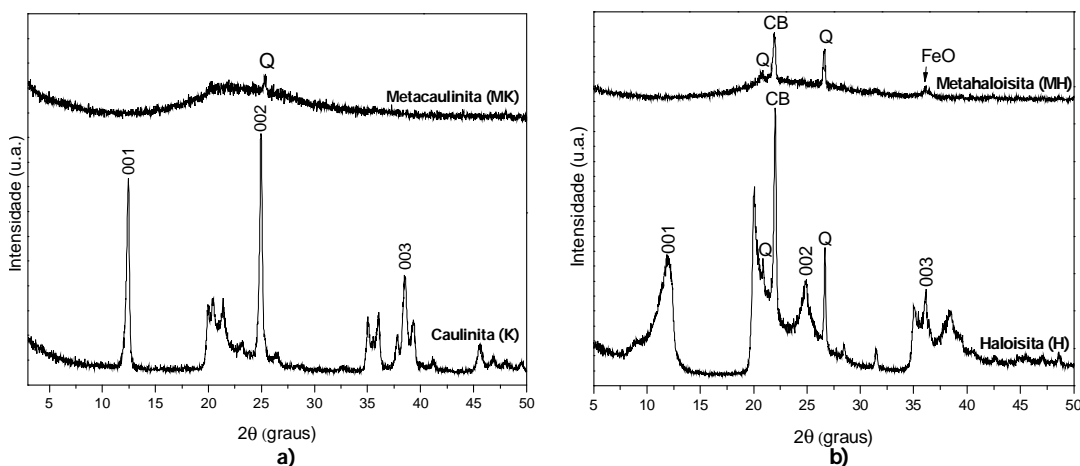


FIGURA 12 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) CAULINITA (K) E METACAULINITA (MK), b) HALOISITA (H) E METAHALOISITA (MH). Q = QUARTZO, CB = CRISTOBALITA (BAIXA TEMPERATURA).

A distância basal para o pico 003 determinada pela lei de Bragg para a caulinita é de 7,16 Å enquanto que da haloisita é 7,42 Å (haloisita-7Å), os valores estão em concordância aos reportados na literatura [48,65].

As sequências de reflexões basais (001, 002 e 003) são indexadas nos difratogramas. Para a haloisita os valores de suas reflexões basais em graus 2 são muito próximos aos da caulinita, mas a diferença consiste em picos menos intensos e mais alargados, isso se deve à diferença de morfologia, alto grau de desordem, pequeno tamanho de cristal [65,85]. Como reportado na literatura e verificado pela técnica de TGA, há um maior grau de hidratação na haloisita que na caulinita, refletindo assim na pequena diferença entre suas distâncias basais [65].

Verifica-se pela técnica de XRD que o tratamento térmico à 600 °C transforma a caulinita e a haloisita cristalinas em suas fases amorfas correspondentemente metacaulinita e metahaloista, onde o pico endotérmico da desidroxilação tem um máximo em torno de 510 °C nas curvas de DTA.

Os picos nos difratogramas representados por Q em 3,51 Å na MK (Figura 12a) e em 4,25 Å e 3,34 Å para H e MH (figura 12b) se devem a presença de quartzo [78,86].

O pico representado por FeO no difratograma da MH em 2,49 Å indica a presença de óxido de ferro II [87] e o pico CB para H e que permanece para MH em 4,04 Å se deve à presença de cristobalita (variedade polimórfica - alta temperatura) [87].

As mudanças estruturais dos dois argilominerais devido ao tratamento térmico foram verificadas também pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (MASNMR), observando os núcleos ^{29}Si e ^{27}Al . Os espectros obtidos são mostrados na Figura 13 para a caulinita e metacaulinita e na Figura 14 para a haloisita e metahaloista. Os sinais indicados por (*) em todos os espectros de MASNMR se devem à bandas laterais (*spinning sidebands*).

O espectro de ^{29}Si -MASNMR da caulinita "*in-natura*" mostra um pico bem definido em -91,3 ppm, que indica uma estrutura bem ordenada do ambiente de silício ligado à quatro átomos de oxigênio (folha tetraédrica) característico de silicatos lamelares [85,89-90]. O espectro da MK exhibe dois sinais definidos característicos para a metacaulinita em -97,9 ppm e -102,4 ppm [90], o primeiro indica Si ligado a dois átomos de Al vizinhos, Si(2Al) [90], enquanto que o segundo sinal indica Si em uma fase amorfa ou pseudo-amorfa [85].

Para o espectro de ^{27}Al -MASNMR da caulinita é verificado o sinal bem definido em 1,4 ppm de Al hexacoordenado (folha octaédrica) [85,92], com o processo de desidroxilação são verificados além do sinal em 3,5 ppm ainda para AlO_6 [92] dois sinais adicionais, sendo o primeiro em 29,6 ppm para AlO_5 [84] e um ombro em 61,4 ppm, atribuído à AlO_4 [74,79,80,85,93].

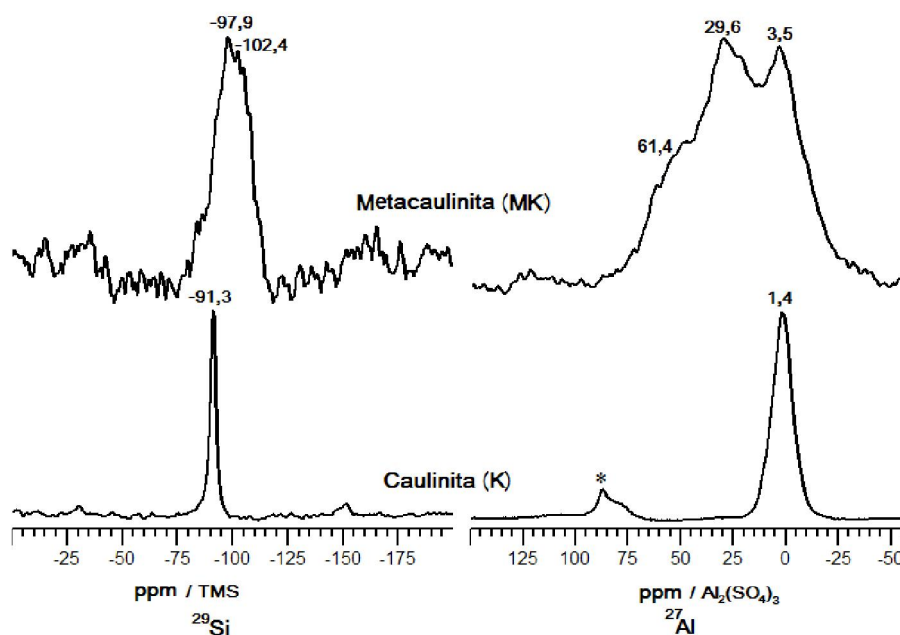


FIGURA 13 – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA CAULINITA “IN-NATURA” (K) E DA METACAULINITA (MK). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).

O espectro de ^{29}Si -MASNMR da haloisita “*in-natura*” (Figura 14) assim como para a caulinita (Figura 13) mostra sinal de silício ligado à quatro átomos de oxigênio em -91,9 ppm, mas ao contrário da caulinita é verificado um pequeno sinal em -107,5 ppm o qual corresponde a silício sem alumínio vizinhos [94]. Este sinal também é encontrado no espectro da metahaloisita em -107,9 ppm e se deve à presença de polimorfos de sílica, estas espécies também verificadas nos difratogramas de raios X destas duas amostras (Figura 12b).

Para a MH o seu espectro de ^{27}Al -MASNMR mostra os mesmos sinais que o MK, apresentando um leve deslocamento, indicando os ambientes AlO_6 , AlO_5 e AlO_4 em 3,4 ppm; 23,7 ppm e o ombro em 51,7 ppm, respectivamente [95].

Os largos sinais nos espectros de ^{29}Si e ^{27}Al -MASNMR para MK e MH sugerem uma vasta gama de ambientes químicos para estas espécies reforçando a amorfização das estruturas resultantes do processo de desidroxilação verificado

pelas técnicas de XRD e TGA/DTA das fases MK e MH.

Para os espectros de MASNMR do núcleo ^{27}Al é verificado a presença dos sinais em 3,5 (MK) e 3,4 (MH) do ambiente químico AlO_6 , confirmando o que é relatado na literatura que parte da estrutura da folha octaédrica é mantida [75,77].

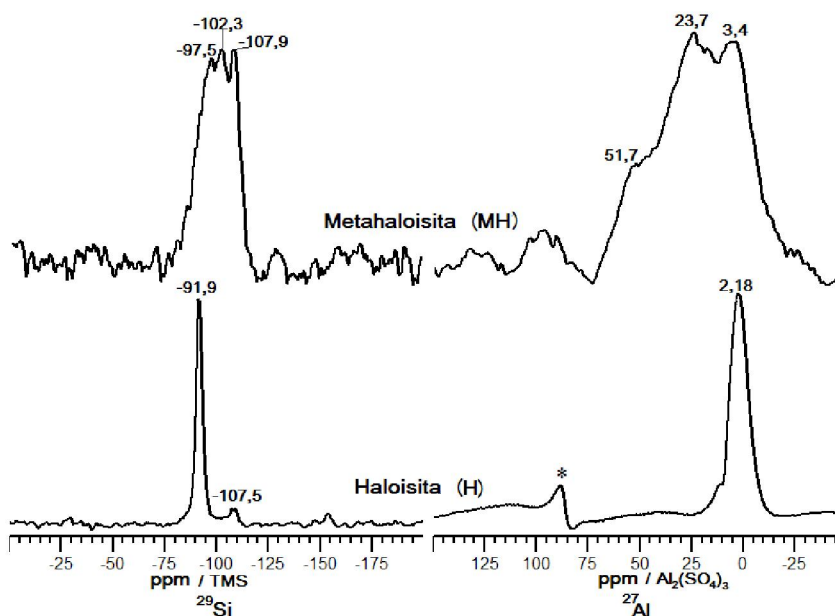


FIGURA 14 – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA HALOISITA NATURAL (H) E DA METAHALOISITA (MH). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).

Os sinais verificados na MK e na MH nos espectros MASNMR dos núcleos ^{29}Si e ^{27}Al com deslocamentos químicos próximos indicam os mesmos ambientes químicos para tais, sugerindo juntamente com os difratogramas de raios X que as estruturas resultantes do processo de desidroxilação na caulinita e na haloisita são semelhantes.

A caulinita, haloisita e os produtos provenientes da calcinação foram caracterizados por FTIR, os espectros são mostrados respectivamente na Figura 15a e b e os picos das vibrações observadas são atribuídos na Tabela 2.

Os espectros de FTIR da caulinita e da haloisita “*in-natura*” são muito semelhantes, mostrando duas pequenas diferenças, a primeira se deve à presença de apenas dois picos na região de vibrações de hidroxilas estruturais ($3700\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$) para a haloisita, enquanto que para a caulinita comumente são encontrados de três a quatro picos dependendo da cristalinidade. A caulinita utilizada na realização deste trabalho mostrou dois pequenos picos a mais que a haloisita em 3653 cm^{-1} e 3668 cm^{-1} .

Uma segunda diferença entre estas espécies consiste no ombro de vibração das hidroxilas superficiais dos grupos Al_2OH em 939 cm^{-1} [65,96] na caulinita mais destacado que na haloisita [97], estas duas diferenças verificadas estão de acordo com o que é relatado na literatura [65].

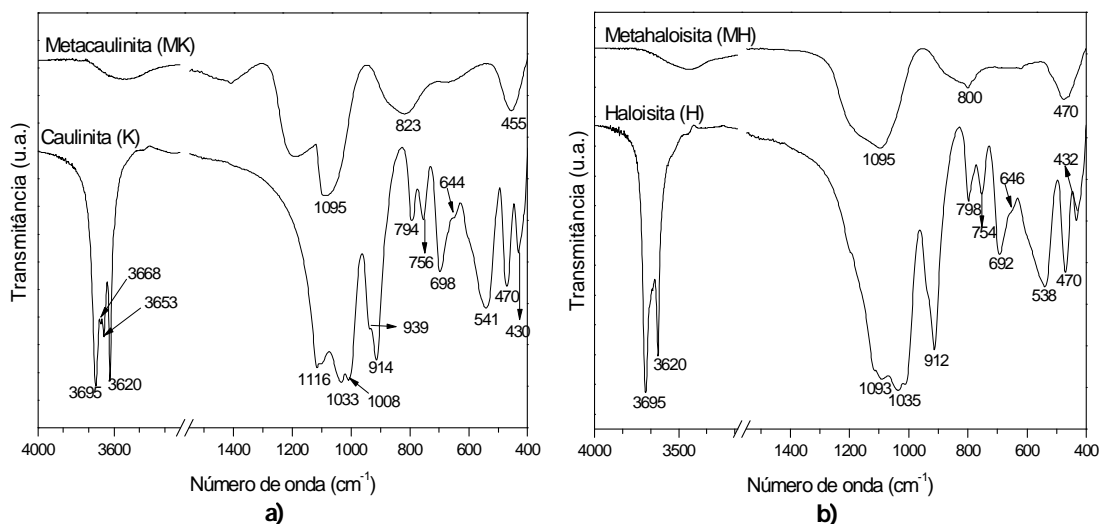


FIGURA 15 – ESPECTROS DE FTIR, a) CAULINITA (K) E METACAULINITA (MK), b) HALOISITA (H) E METAHALOISITA (MH).

O espectro de FTIR da metacaulinita e da metahaloisita são simplificados em relação a seus precursores, apresentando três picos principais, nos quais há sobreposição das vibrações descritas na Tabela 2, devido à desestruturação causada pelo tratamento térmico, confirmada pelas técnicas de XRD e NMR.

TABELA 2 – ATRIBUIÇÕES DOS PICOS DAS VIBRAÇÕES DOS ESPECTROS DA CAULINITA E HALOISITA [10,96-98].

Tipo de vibração	Caulinita (cm^{-1})	Haloisita (cm^{-1})
O–H vibração de estiramento	3695	3695
O–H interno entre as folhas tetraédricas e octaédricas	3620	3620
Si–O estiramento fora do plano, sílica amorfa	1116	1093
Si–O estiramento no plano	1033	1035
O–H superficial	939	-
Al–Al–OH flexão	914	912
Si–O estiramento simétrico	794	798
Si–O–Al vibração	756	754
O–H translação	698	692
O–H na superfície interna	644	646
Si–O–Al deformação fora do plano	541	538
Si–O no plano deformação	470	470
Si–O flexão	430	432

As bandas observadas estão centradas para a metacaulinita em 455, 823 e

1095 cm^{-1} e para a metahalosita em 470, 800 e 1095 cm^{-1} , esta última presente nas duas amostras evidencia sílica amorfa [99]. As bandas em 450, 470 e 823 cm^{-1} são vibrações Si-O e se devem à sílica tetracoordenada [100], a banda em 800 cm^{-1} indica a presença de cristobalita [101].

Não foram verificados modos vibracionais dos grupamentos OH, comprovando assim, juntamente com as técnicas de TGA e XRD, que o processo de desidroxilação na caulinita e a halosita conduz à suas fases amorfas (meta).

Como é pouco conhecido o processo de desidroxilação da halosita, pelas técnicas de TGA/DTA, XRD, RMN e FTIR, observou-se que mesmo devido à diferença estrutural em relação ao seu polimorfo a caulinita, o produto do processo de desidroxilação destes argilominerais conduz a materiais com propriedades químicas semelhantes.

6.2. COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE CAULINITA E DA HALOSITA NATURAIS E MODIFICADAS

A Tabela 3 mostra as composições químicas das amostras “*in-natura*” e modificadas determinadas pelas técnicas de fluorescência de raios X (XRF) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Para a determinação de enxofre nas amostras ativadas com ácido sulfúrico (LK6S e LH6S) a técnica de XRF foi limitada por ser necessário aproximadamente 10 g de amostra para análise semi-quantitativa, sendo que tais quantidades não foram produzidas.

Pela técnica de XPS não foram verificados sinais de enxofre nas amostras analisadas. Também foi verificado que as amostras ativadas com ácido sulfúrico na concentração 4 mol.L^{-1} tiveram lixiviação quase completa de alumínio, resultando em sílica amorfa. As amostras ativadas com ácido fosfórico (LK6P e LH6P) mostraram um comportamento distinto, apresentando quantidades consideráveis de alumínio e de fósforo.

Verifica-se que a H e MH apresentam maiores teores de silício em relação à K e MK devido aos minerais de sílica em maior proporção, como verificado também

pela técnica de XRD.

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS, TRATADOS TERMICAMENTE E ATIVADOS COM ÁCIDO SULFÚRICO E FOSFÓRICO DETERMINADAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF) E ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).

	XRF						XPS			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂ / CaO	P.F.	Al _{2p}	Si _{2p}	P _{2p}	O _{1s}
K	50,3	25,5	5,0	1,3	3,3	14,0	14,61	23,00	0,00	62,39
H	57,0	24,4	1,2	1,1	0,4	15,6	13,94	24,99	0,00	61,07
MK	57,1	29,3	6,0	1,5	4,4	1,6	17,94	24,62	0,00	57,34
MH	66,3	28,5	1,3	1,2	0,5	2,0	15,53	29,21	0,00	55,26
LK6S160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LK6S1100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LK6S460	68,1	15,2	2,2	1,7	4,0	8,8	-	-	-	-
LK6S4100	88,26	1,3	0,2	0	1,7	8,27	0,00	34,89	0,00	65,11
LK6P160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LK6P1100	37,8	20,9	2,8	6,3	2,3	6,3	-	-	-	-
LK6P460	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LK6P4100	43,8	22,5	0,6	22,7	0,8	9,61	12,54	10,80	12,54	64,12
LH6S160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LH6S1100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LH6S460	83,3	2,8	0,1	1,0	0,5	12,3	-	-	-	-
LH6S4100	88,26	0,74	0,04	0,03	0,12	10,79	0,0	34,87	0,0	65,13
LH6P160	45,2	20,4	0,9	21,6	0,5	11,5	7,3	25,85	2,79	64,06
LH6P1100	41,8	19,7	0,9	30,4	0,4	6,7	7,66	20,09	4,52	67,73
LH6P460	74,0	10,1	0,5	4,9	0,4	9,9	5,33	31,45	0,0	63,22
LH6P4100	44,9	20,9	0,2	25,6	0,8	8,37	10,27	18,35	10,91	60,47

Obs.: “-” indica que a composição da amostra não foi determinada.

6.3. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE METACAULINITA E METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO

Os difratogramas de raios X das amostras de metacaulinita e metahaloesita ativadas com ácido sulfúrico são mostrados na Figura 16a e b, respectivamente.

Para as amostras de metacaulinita ativadas não são verificadas mudanças em relação ao precursor metacaulinita, o pico de quartzo “Q” em $d = 3,51 \text{ \AA}$ persistiu em todas as amostras.

A haloesita apresentou comportamento semelhante ao da caulinita no que diz respeito na amorficidade que permanece após as ativações. É observado que os picos de quartzo (Q) tornaram-se melhor definidos em condições mais rigorosas da ativação. Dentre as condições empregadas nas ativações da metahaloesita, as amostras LH6S160 e LH6S1100 mostraram difratogramas de raios X (na região próxima à difração característica de quartzo $4,33 \text{ \AA}$) diferentes de seu precursor e

das amostras ativadas com concentração 4 mol.L^{-1} , atribuído à alguma fase derivada desse ácido e que não corresponde a nenhum composto provável investigado.

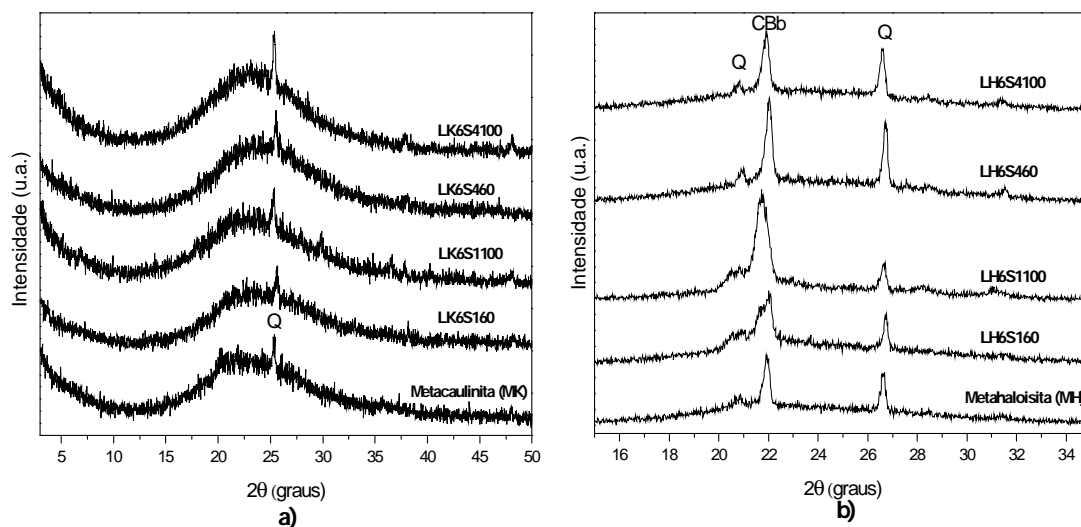


FIGURA 16 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) AMOSTRAS DE METACALUNITA E b) DE METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. Q = QUARTZO, CBb = CRISTOBALITA BAIXA TEMPERATURA.

Os espectros de FTIR das amostras de metacaulinita e metahalosita ativadas com ácido sulfúrico são mostrados pelas Figuras 17a e b, por meio destes verifica-se a permanência de vibração de Si-O em 464 cm^{-1} (MK) e 470 cm^{-1} (MH) em todas as condições de ativação.

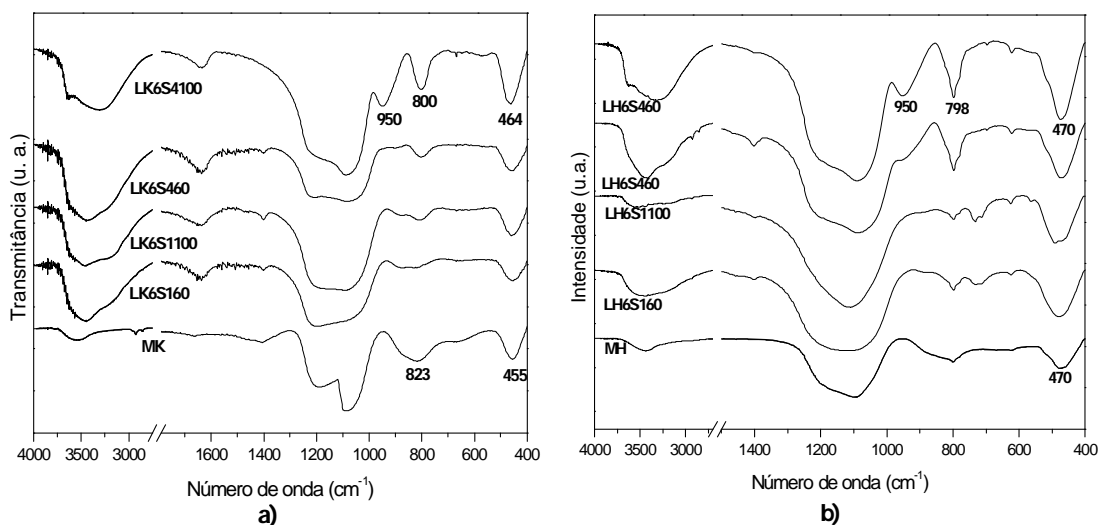


FIGURA 17 – ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS a) METACALUNITA ATIVADAS E b) METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.

Para as amostras ativadas de MK foi verificado que a banda centrada em 823 cm^{-1} característica de sílica tetraédrica é deslocada para 800 cm^{-1} , onde para as ativações da metacaulinita com concentração de 4 mol.L^{-1} de ácido sulfúrico (LK6S460 e LK6S4100) o pico torna-se melhor definido.

É verificado que as amostras de metacaulinita e metahaloisita ativadas sob concentração de 4 mol.L^{-1} apresentam pico em 3630 cm^{-1} do estiramento do grupamento hidroxila [10,97,98].

Para as amostras de metahaloisita ativadas nas condições anteriormente descritas a vibração em 798 cm^{-1} torna-se melhor definida proporcionalmente conforme aumenta-se a concentração do ácido e ou a temperatura de ativação. O aumento da intensidade da banda característica da sílica é justificado pelo aumento da intensidade e melhor definição do pico de difração relativo à CB nas amostras LH6S460 e LH6S4100 (Figura 16b).

Os espectros de ^{29}Si e ^{27}Al -MASNMR das amostras de metacaulinita ativadas na concentração de 4 mol.L^{-1} de ácido sulfúrico (LK6S460 e LK6S4100) são mostrados pela Figura 18.

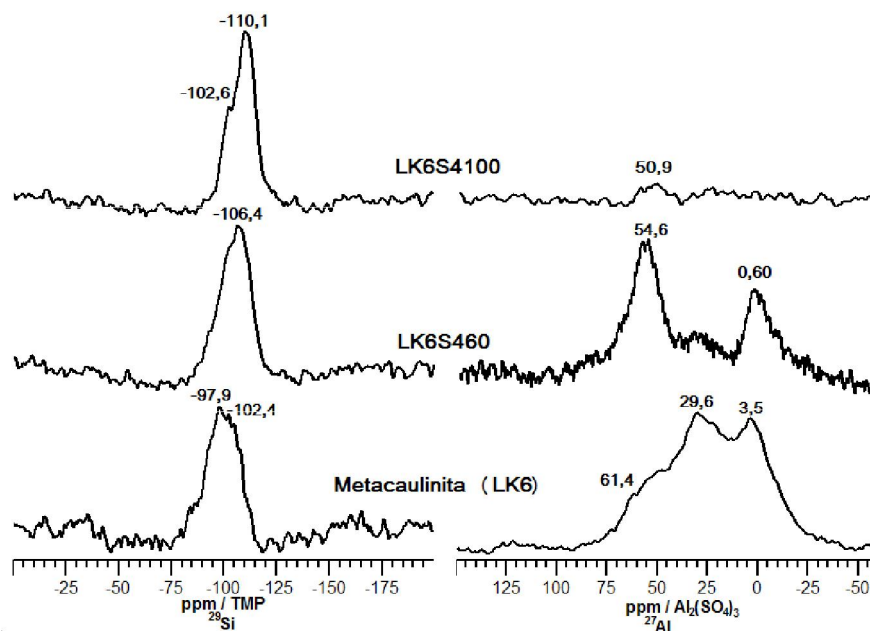


FIGURA 18 – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA METACAULINITA (MK) E SUAS AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO (4 mol.L^{-1}) SOB $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LK6S460) E $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LK6S4100).

Para o espectro do núcleo de ^{29}Si observa-se que o ambiente químico do Si é alterado devido a reação com o ácido, onde os sinais característicos da

metacaulinita em -97,9 e -102,1 ppm são deslocados para -106,4 ppm na amostra LK6S460 e em -110,1 ppm na amostra LK6S4100. Sinais nestas regiões se referem ao ambiente químico de sítios $\text{Si}(\text{OSi})_4$ de sílica amorfa, formados pelo processo de lixiviação do alumínio [102,103], para o sinal em -110,1 ppm ainda é atribuída a ausência de átomos de alumínio ligados ao silício $\text{Si}(\text{OAl})$ [104,105].

O pequeno sinal em -102,6 ppm observado na amostra LK6S4100 se deve a formação de grupo silanol como observado no espectro de FTIR desta amostra (Figura 17a), vibração em 950 cm^{-1} [43,106].

Para os espectros de ^{27}Al -MASNMR das amostras anteriormente discutidas, após o tratamento da metacaulinita com ácido sulfúrico 4 mol.L^{-1} à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (LK6S460) são verificados sinais de AlO_6 (0,60 ppm) e AlO_4 em 54,6 ppm, este último indica Al tetracoordenado em uma matriz de sílica tridimensional [107]. A ausência de sinal na região para AlO_5 indica que a lixiviação nas condições empregadas ocorreu preferencialmente para esta espécie.

Para a amostra (LK6S4100) o sinal de Al em ambiente de sílica tridimensional é o único ambiente observado por meio de um sinal de baixa intensidade em 50,9 ppm o qual é explicado pela presença de pequenas quantidades de alumínio em sua composição química, como observado por XRF.

A ausência de outros sinais, o alto grau de ruído de fundo mostrado no espectro de ^{27}Al -MASNMR e o sinal de sílica sem interação com átomos de Al no espectro de ^{29}Si -MASNMR, indicam que o procedimento empregado lixiviou praticamente todo o alumínio presente na estrutura da metacaulinita nas amostras descritas acima.

As ativações com ácido sulfúrico na concentração de 4 mol.L^{-1} na metahalosita (LH6S460 e LH4100) também foram analisadas pela técnica de ^{29}Si e ^{27}Al -MASNMR e seus espectros são mostrados na Figura 19.

Os espectros do núcleo de ^{29}Si destas amostras demonstram perfis diferentes aos da metacaulinita ativada nas mesmas condições. Para as amostras de metahalosita ativadas independentemente da temperatura empregada, formou-se o mesmo ambiente químico ao redor dos átomos de Si. O sinal bem definido em -109,2 ppm é observado nas duas amostras, o qual, assim como para a metacaulinita ativada, indica sílica amorfa sem interações com átomos de alumínio, formada pelo processo de lixiviação [100]. O ombro para LH6S460 e o pico em -101,7 ppm para LH6S4100, indicam a formação de grupos silanol [43,106], identificados também em

seus espectros de FTIR, pela vibração em 950 cm^{-1} .

Para espectros de ^{27}Al -MASNMR das amostras de metahaloisita ativadas, LH6S460 e LH6S4100, assim como para as amostras de metacaulinita, não foram verificados sinais de ambiente AlO_5 , indicando que o processo de lixiviação removeu preferencialmente o alumínio pentacoordenado. Pequenas quantidades deste metal são mantidas em sítios octaédricos e tetraédricos indicados pelos sinais respectivamente em 5,7 ppm e 55,4 ppm para a amostra LH6S460 enquanto que na amostra LH6S4100 estes sinais estão localizados em 54,3 ppm e 6,13 ppm. A presença deste último sinal referente a ambientes AlO_6 difere a amostra LH6S4100 do seu análogo da metacaulinita (LK6S4100), efeito atribuído à diferente morfologia dos cristais.

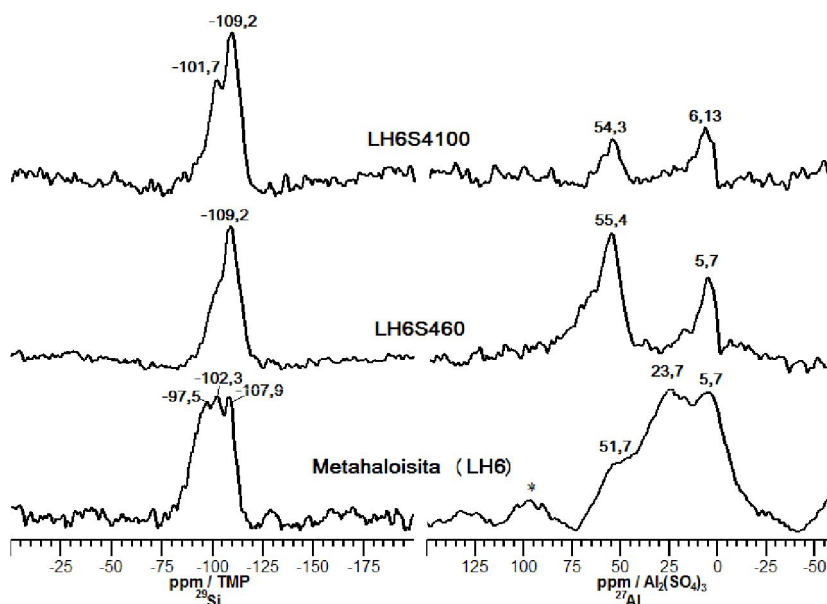


FIGURA 19 – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA METAHALOISITA (MH) E SUAS AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO (4 MOL.L^{-1}) SOB $60\text{ }^\circ\text{C}$ (LH6S460) E $100\text{ }^\circ\text{C}$ (LH6S4100). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).

A lixiviação do alumínio nas amostras LK6S4100 e LH6S4100 e uma tendência na formação de sílica como produto é confirmada pela técnica de XRF onde foi verificada uma baixa concentração de alumínio, enquanto que para a técnica de XPS esse elemento não foi detectado (Tabela 3).

De modo geral não foram verificadas diferenças entre as amostras de metacaulinita e metahaloisita analisadas, as análises de FTIR, XRD e MASNMR mostram perfis muito semelhantes para as amostras ativadas com ácido sulfúrico.

6.4. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DE CAULINITA E HALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO

Os espectros de FTIR das amostras de metacaulinita e metahaloisita ativadas com ácido fosfórico em diferentes condições são mostrados pela Figura 20 e as vibrações observadas são descritas pela Tabela 4.

Observa-se que as vibrações em 802 (MK) e 798 cm^{-1} (MH), do estiramento simétrico Si-O característico da sílica [108], tornam-se melhores definidas conforme são empregadas condições mais rigorosas de ativação, apresentando um comportamento semelhante ao da ativação com ácido sulfúrico.

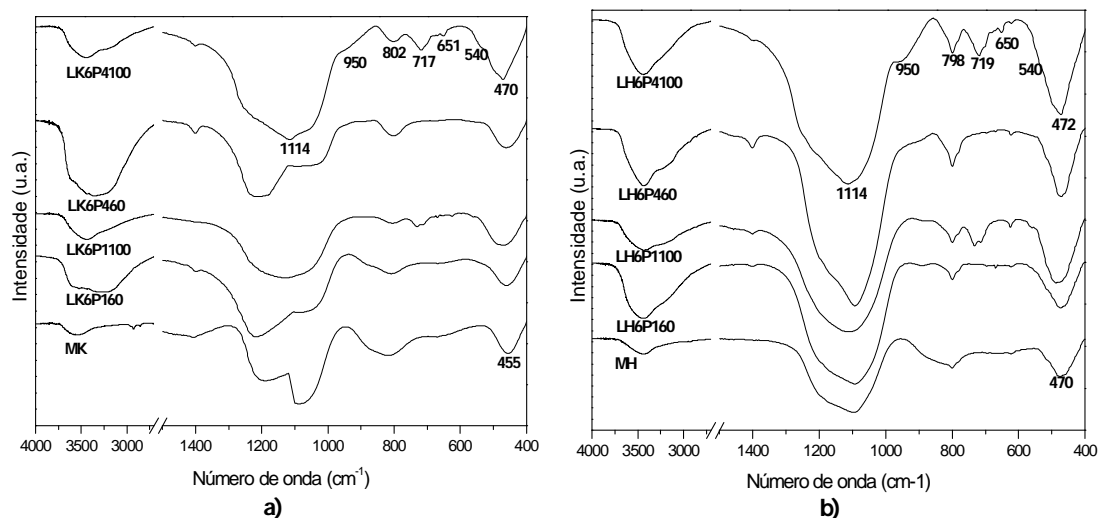


FIGURA 20 – ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS a) METACAULINITA ATIVADAS E b) METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.

As bandas em 455 cm^{-1} (MK) e 470 cm^{-1} (MH), de flexão Si-O-Si tornam-se mais largas devido à sobreposição com vibrações P-O-P ($\sim 470 \text{ cm}^{-1}$) indicando a presença de fosfato. A presença de fósforo foi confirmada pelas técnicas de XRF e XPS (Tabela 3).

A presença das pequenos picos de estiramento assimétrico P-O-Al em 717 (MK) e 719 cm^{-1} (MH) se destacam melhor nas amostras ativadas à temperatura de 100 °C. Para as amostras ativadas nesta temperatura e com concentração de 4 mol.L^{-1} de ácido (LK6P4100 e LH6P4100) são verificadas ainda vibrações de flexão Al-O e O=P-O em 650 e 540 cm^{-1} , respectivamente.

TABELA 4 – DESCRIÇÕES DAS VIBRAÇÕES DOS ESPECTROS DA METACALINITA E METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES [109-111].

Tipo de vibração	Metacaulinita (cm ⁻¹)	Metahaloisita (cm ⁻¹)
P–O–P	470	472
O=P–O flexão	540	540
Al–O flexão	650	650
P–O–Al estiramento simétrico	717	719
Si–O estiramento simétrico	802	798
Si–OH	950	950
P–O–Al	1114	1114

Os espectros de ²⁹Si-MASNMR, mostrado na Figura 21, das amostras de metacaulinita ativadas com ácido fosfórico 4 mol.L⁻¹ (LK6P460 e LK6P4100), mostram que são criados dois ambientes químicos ao redor dos átomos de Si para estas amostras.

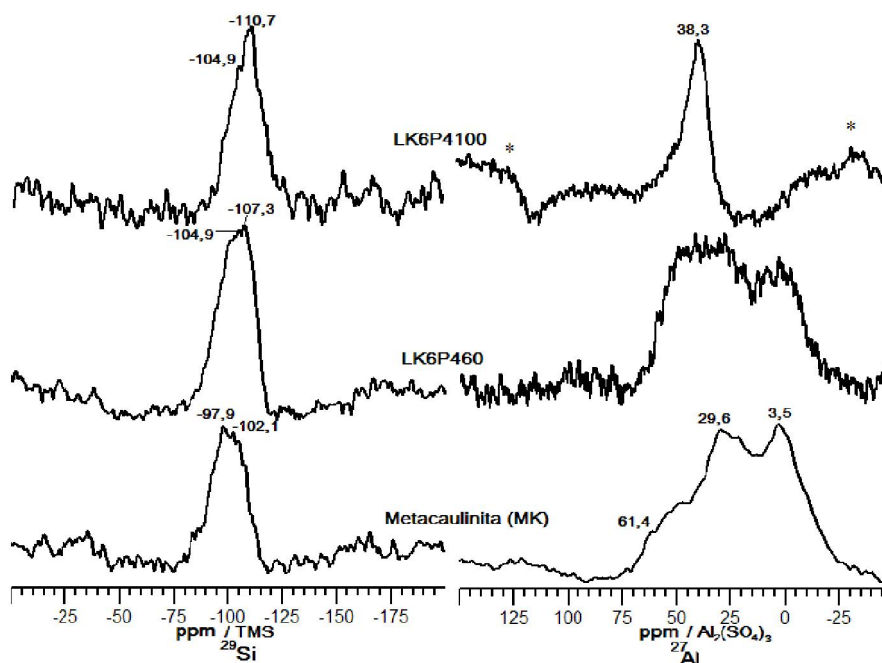


FIGURA 21 – ESPECTROS DE ²⁹SI E ²⁷AL MASNMR DA METACALINITA (MK) E SUAS AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (4 MOL.L⁻¹) SOB 60 °C (LK6P460) E 100 °C (LK6P4100). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).

Para a amostra LK6P460 é observado um pico em -107,3 ppm do ambiente de silício sem a presença de alumínio [95], o qual indica a ocorrência do processo de lixiviação, e um segundo pico em -104,9 ppm referente à Si(1Al) [112,113], este pico persiste na amostra LK6P4100. A amostra submetida à lixiviação à 100 °C apresenta um pico de ressonância em -110,7 ppm de sítios Si(OSi)₄. Não foram observados nas amostras anteriormente discutidas a presença de ressonâncias referentes à grupos silanol, demonstrando a ausência de sítios ácidos de Brönsted.

Para o espectro de ^{27}Al -MASNMR (Figura 21) da amostra LK6P460 é observado um ambiente químico diferente ao mostrado pelo precursor metacaulinita, verifica-se um sinal largo com muita interferência entre -25 ppm e 75 ppm, mas mesmo assim é possível observar ressonâncias de ambientes AlO_6 e AlO_5 .

Não foi encontrado nenhum sinal relativo ao ambiente químico AlO_4 indicando assim que ocorreu a lixiviação preferencial destas espécies, ao contrário do que aconteceu com a amostra LK6P4100 onde encontra-se um único sinal bem intenso em 38,3 ppm, esse ambiente para o núcleo de ^{27}Al indica sítios $\text{Al}(\text{OP})_4$ na região de fosfatos de alumínio coordenados tetraedricamente [113].

Para a amostra de metahaloisita ativada com ácido fosfórico na concentração de 4 mol.L^{-1} à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ é verificado em seu espectro de ^{29}Si -MASNMR (Figura 22), apenas um ambiente químico para os átomos de Si. A amostra de metacaulinita ativada nas mesmas condições apresenta também majoritariamente um sinal alargado de ambiente $\text{Si}(\text{OSi})_4$, em torno de -107 ppm (Figura 21).

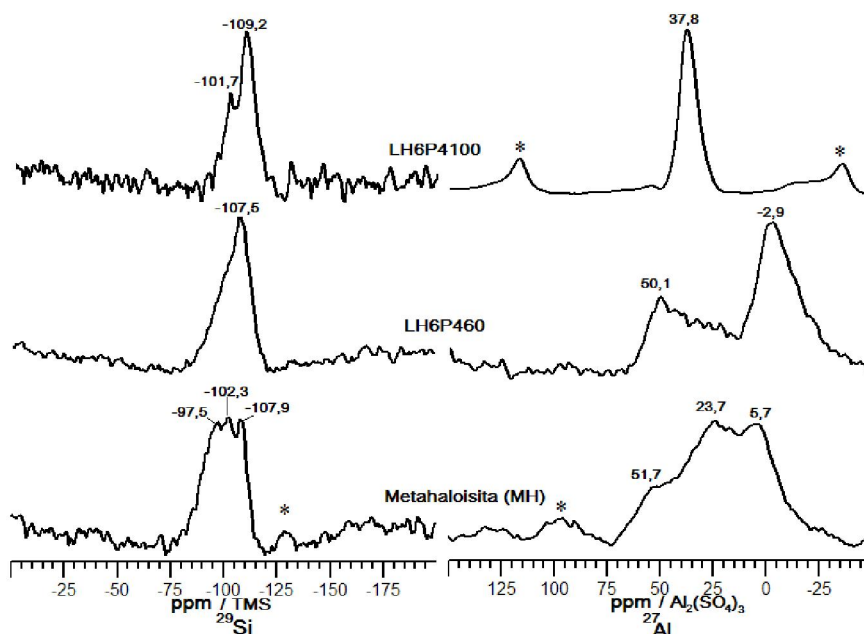


FIGURA 22 – ESPECTROS DE ^{29}Si E ^{27}Al MASNMR DA METAHALOISITA (MH) E SUAS AMOSTRAS ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (4 MOL.L^{-1}) SOB $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (LH6P460) E $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (LH6P4100). * INDICAM BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).

Para a amostra ativada à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (LH6P4100), observa-se um sinal em -109,2 ppm de sílica amorfa e sítios $\text{Si}(\text{OAl})$, formada pelo processo de lixiviação [104], além de grupamentos silanol, observados no espectro de FTIR desta amostra. Dentre as amostras de MK e MH ativadas com ácido fosfórico, esta foi a única que

apresentou a formação de grupos silanóis.

Pelos espectros de ^{27}Al -MASNMR das amostras anteriormente tratadas (figura 22), verifica-se um comportamento distinto entre as espécies LH6P460 e LH6P4100, pois para a primeira estão presentes sinais bem definidos de AlO_6 e AlO_4 correspondentemente em -2,9 ppm e 50,1 ppm, indicando que a lixiviação ocorreu preferencialmente nos átomos de alumínio pentacoordenados.

Para a amostra LH6P4100 foi verificado apenas um sinal bem definido e intenso em 37,8 ppm de sítios $\text{Al}(\text{OP})_4$. Supõe-se que esta amostra apresenta comportamento semelhante ao verificado para a amostra LK6P4100, onde para ambas foi verificado que os sinais não se encontram na faixa de ressonâncias de sítios $\text{Al}(\text{OSi})$ entre 55 a 70 ppm [115].

Sugere-se que ocorreu a lixiviação do alumínio da estrutura da metacaulinita e da metahalosita seguida da precipitação de fosfato de alumínio disperso em poros de uma matriz de sílica, essa hipótese é sustentada pela ausência de sinais de sítios contendo sítios de $\text{Si}(\text{xAl})$ nos espectros do núcleo ^{29}Si . A diferença entre estas duas amostras analisando o perfil de seus espectros de ^{27}Al -MASNMR está centrada na maior distorção dos sítios de fosfato de alumínio, na amostra LK6P4100.

Os espectros de ^{31}P -MASNMR das amostras ativadas de metacaulinita (LK6P460 e LK6P4100) e de metahalosita (LH6P460 e LH6P4100) são mostrados na Figura 23. As amostras ativadas à 60 °C (LK6P460 e LH6P460) apresentam um sinal largo na faixa de 0 a 40 ppm, onde se destacam os picos (-16,0; -21,6 ppm) e (-18,3; -21,0 ppm) respectivamente. Estes picos se encontram na faixa de ressonâncias para fosfato de alumínio [114].

Para as amostras LK6P4100 e LH6P4100 são verificados sinais bem definidos em -29,8 ppm e -30,4 ppm respectivamente, os quais se encontram na região para ressonâncias de aluminofosfatos (APOS) e silicoaluminofosfatos (SAPOS) [112,114]. O sinal para a amostra LH6P4100 se mostra mais estreito e mais intenso, o que sugere uma estrutura mais simétrica.

A Figura 24a e b mostra os difratogramas de raios X das amostras de metacaulinita e metahalosita ativadas com ácido fosfórico nas diferentes condições estudadas.

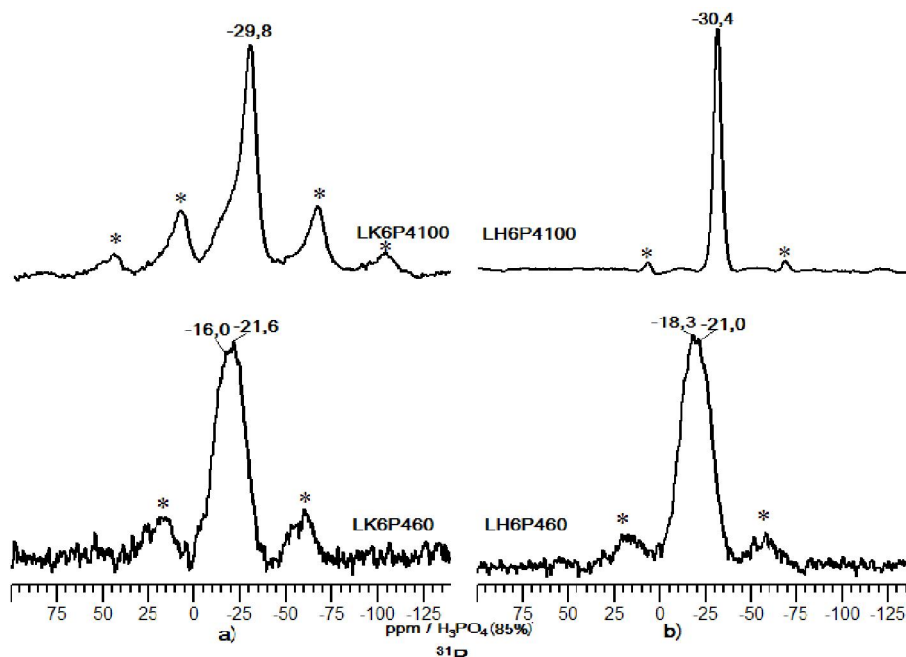


FIGURA 23 – ESPECTROS DE ^{31}P MASNMR DAS AMOSTRAS DE METACAULINITA (LK6P460 E LK6P4100) E DE METAHALOISITA (LH6P460 E LH6P4100) ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (4 MOL.L^{-1}) SOB 60°C E 100°C . * INDICA BANDAS LATERAIS (SPINNING SIDEBANDS).

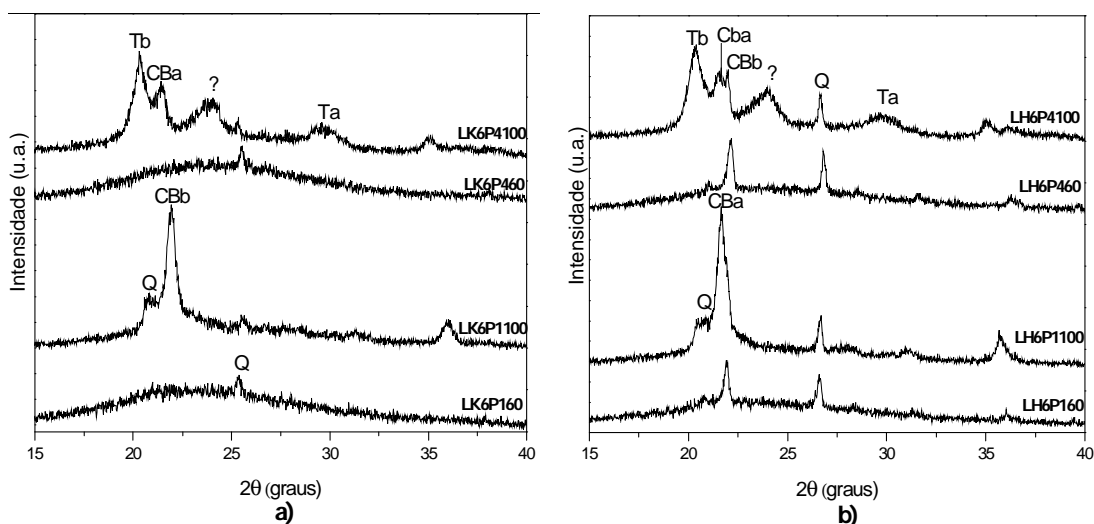


FIGURA 24 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) AMOSTRAS DE METACAULINITA E b) DE METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES. Q ($3,34 \text{ \AA}$) = QUARTZO, CBb = CRISTOBALITA BAIXA TEMPERATURA, CBa ($4,11 \text{ \AA}$) = CRISTOBALITA ALTA TEMPERATURA, Tb ($4,37 \text{ \AA}$) = TRIDIMITA BAIXA TEMPERATURA, CBa ($4,15 \text{ \AA}$) = CRISTOBALITA ALTA TEMPERATURA, ? ($3,70 \text{ \AA}$) = PICOS NÃO IDENTIFICADO E Ta ($3,01 \text{ \AA}$) = TRIDIMITA ALTA TEMPERATURA [89].

Em geral não são verificadas diferenças entre as espécies de metacaulinita e metahaloisita ativadas sob as mesmas condições, os perfis de seus difratogramas de raios X são muito semelhantes. Para as amostras ativadas sob temperatura de

60 °C, LK6P160, LK6P460, LH6P160 e LK6P460 os difratogramas são semelhantes ao de seus precursores (MK e MH, Figura 14 a e b), onde prevalecem como sólidos amorfos.

As amostras ativadas sob temperatura de 100 °C apresentaram picos de difração distintos dos precursores MC e MH. A amostra LK6P1100 mostra em seu difratograma de raios X, um pico largo centrado em Q (4,27 Å) de quartzo e um pico intenso em CBb (4,05 Å) de cristobalita [89]. A amostra de metahaloisita LH6P1100 apresenta um perfil muito semelhante ao discutido anteriormente, onde são observadas as difrações em Qb (4,27 Å) e CBa (4,11 Å) de quartzo e cristobalita, respectivamente.

Os difratogramas das amostras ativadas sob 100 °C mas com concentração do ácido de 4 mol.L⁻¹ apresentaram uma maior cristalinidade dentre todas as amostras. A amostra LK6P4100 mostrou picos largos centrados em Tb (4,37 Å – tridimita baixa temperatura), CBa (4,15 Å – cristobalita alta temperatura), ? (3,70 Å – pico não identificado) e Ta (3,01 Å – tridimita alta temperatura), para a amostra LH6P4100 verificou-se o pico CBa (4,11 Å) também presente na amostra LH6P1100 e os picos em Tb (4,36 Å – tridimita baixa temperatura), ? (3,71 Å – pico não identificado) e Ta (3,00 Å – tridimita alta temperatura) [89].

A diferença entre as duas amostras anteriormente descritas consiste nos picos melhores definidos na amostra LH6P4100, supõe-se que esta justifica as diferenças verificadas pelos espectros de MASNMR destas amostras. O surgimento dos picos anteriormente descritos em relação aos precursores MK e MH se devem possivelmente a lixiviação do alumínio e formação dos minerais de sílica, conforme observado.

A presença de fósforo na composição química das amostras ativadas com ácido fosfórico foi confirmada pelas técnicas de XRF e XPS. Nas amostras de metahaloisita ativadas, foram observados maiores quantidades de fósforo especialmente nas amostras ativadas sob temperatura de 100 °C, justificando assim o surgimento de picos de vibrações P-O-Al em 719 cm⁻¹ nos espectros de FTIR e os picos de silicoaluminofosfatos observados nos espectros de ²⁷Al e ³¹P-MASNMR das amostras LH6P1100 e LH6P4100.

6.5. ANÁLISES DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

A Tabela 5 mostra as áreas superficiais das amostras “*in-natura*”, calcinadas e ativadas com ácidos sulfúrico e fosfórico da caulinita e haloisita, determinadas pela adsorção de nitrogênio (N₂), método BET.

TABELA 5 - MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE CAULINITA E HALOISITA "IN-NATURA", CALCINADAS E ATIVADAS COM ÁCIDOS SULFÚRICO E FOSFÓRICO.

Amostra	Área superficial (m ² .g ⁻¹)
Caulinita	14,47
Haloisita	27,56
Metacaulinita (MK)	15,19
Metahaloisita (MH)	27,88
LK6S460	77,64
LK6S4100	148,38
LK6P460	42,94
LK6P4100	89,51
LH6S460	179,26
LH6S4100	208,76
LH6P460	45,25
LH6P4100	126,97

As áreas superficiais da caulinita e da haloisita “*in-natura*” estão de acordo com o que é relatado na literatura [64,116]. A haloisita possui maior área superficial dentre os dois argilominerais, devido à sua morfologia cilíndrica “tubular”. Verifica-se que com o processo de calcinação a área superficial dos argilominerais não é alterada significativamente.

Para as amostras ativadas com os ácidos sulfúrico e fosfórico, verifica-se que a área superficial dos materiais é dependente da natureza do ácido e da temperatura de ativação, onde obteve-se maiores áreas superficiais quando da utilização do ácido sulfúrico e ou temperatura de 100 °C. As maiores áreas superficiais obtidas na metacaulinita e metahaloisita ativadas com ácido sulfúrico em comparação à utilização do ácido fosfórico se devem possivelmente ao maior grau de lixiviação do alumínio para as amostras em questão observadas pelas análises de composição química por XRF e XPS, como mostradas pela Tabela 3. Ainda supõe-se, que conforme aumenta o grau de lixiviação do alumínio das estruturas dos argilominerais calcinados, obteve-se uma maior porosidade, a qual contribui diretamente com o aumento na área superficial.

As amostras de metahaloisita ativadas tanto com ácido sulfúrico quanto com o

fosfórico conduziram às maiores áreas superficiais em comparação com as amostras de metacaulinita ativadas nas mesmas condições.

6.6. ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS “IN-NATURA”, CALCINADAS E ATIVADAS COM ÁCIDOS.

A Figura 25.1 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de caulinita e haloisita “*in-natura*”, metacaulinita (MK) e metahaloisita (MH).

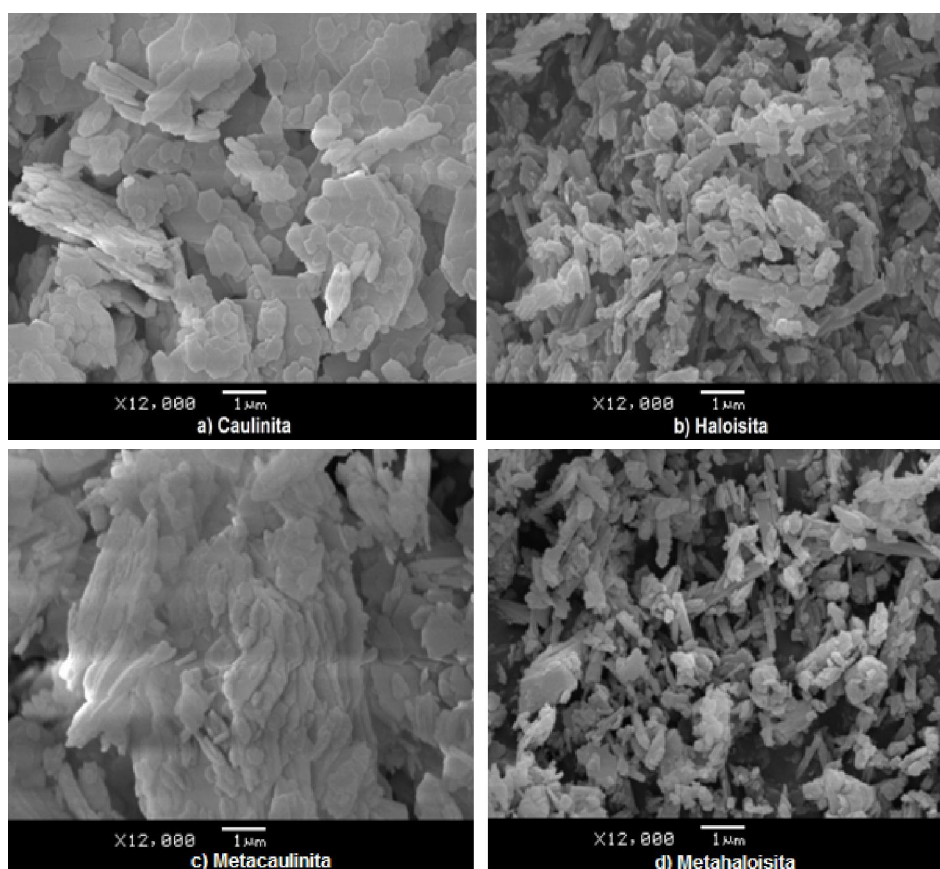


FIGURA 25.1 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA a) CAULINITA, b) HALOISITA “*IN-NATURA*”, c) METACAULINITA. E d) METAHALOISITA.

Observa-se que os microcristais da caulinita (Figura 25.1a) apresentam hábito hexagonal, enquanto que a haloisita (Figura 25.1b) apresenta cristais menores de perfil mais alongado, confirmando o que é relatado na literatura [64]. Estas diferenças de morfologia influenciam na maior área superficial observada para a haloisita.

A micrografia da metacaulinita (Figura 25.1c) mostra que durante a calcinação a morfologia original se mantém, o mesmo ocorrendo para a metahaloisita (Figura 25.1d).

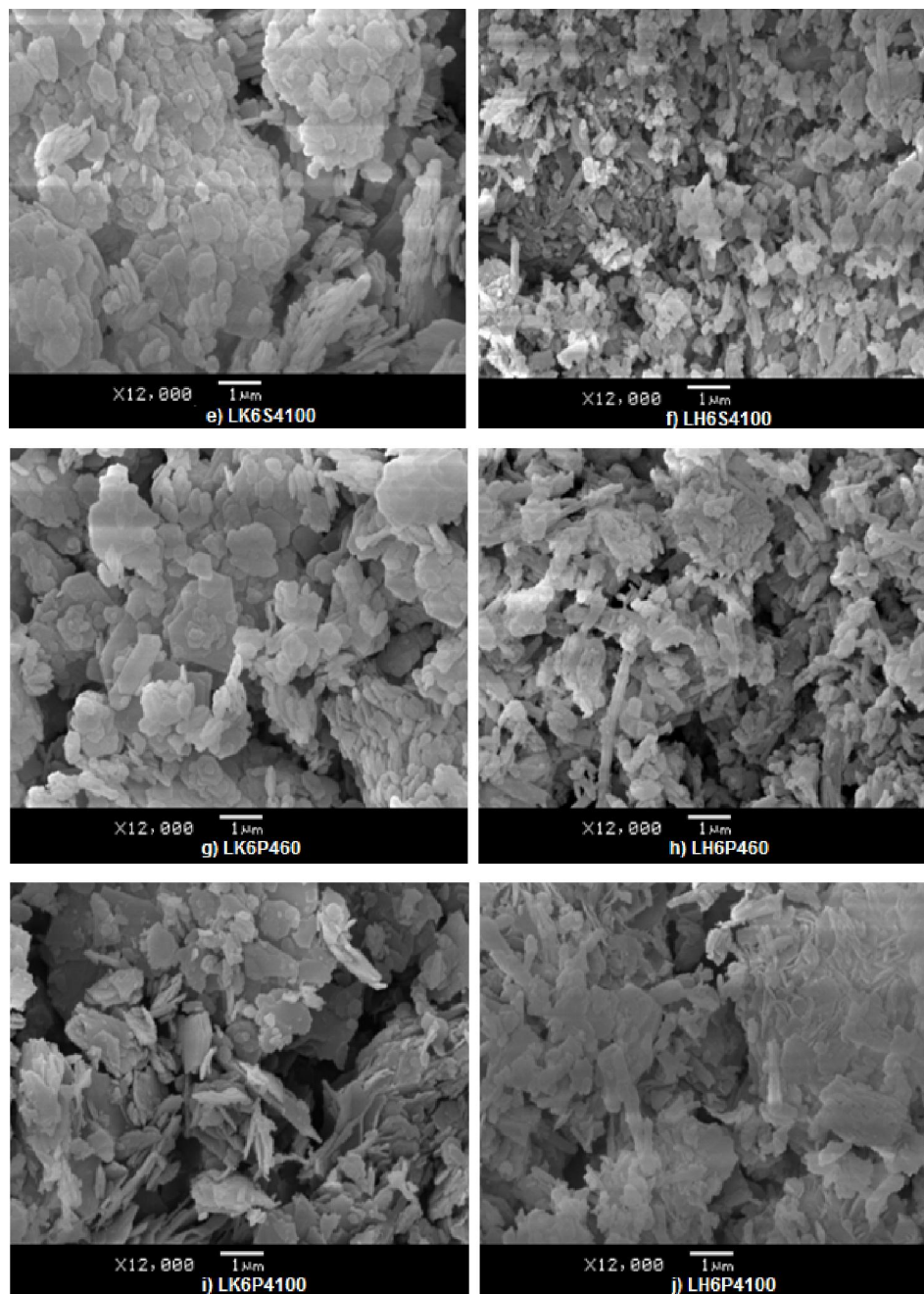


FIGURA 25.2 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS e) LK6S4100, f) LH6S4100, g) LK6P460, h) LH6P4100, i) LK6P4100 E j) LH6P4100.

Para a amostra LK6S4100 (Figura 25.2 e) verifica-se que apesar do alumínio ter sido quase que completamente lixiviado da estrutura da metacaulinita, a morfologia dos cristais se manteve praticamente a mesma com arredondamento das

bordas devido à ação física do agitador magnético, indicando que ocorreu o processo de lixívia topotática.

A amostra LH6S4100 (Figura 25.2 f) mostrou-se muito mais fragmentada em relação ao precursor metahaloisita devido à ação da ativação com ácido sulfúrico, além do efeito mecânico, como descrito acima. Essa observação justifica a alta área superficial obtida para esta amostra, como mostrado pela Tabela 5.

Para a amostra LK6P460 (Figura 25.2 g) não são verificadas mudanças significativas no que diz respeito à morfologia em relação ao precursor da ativação, a metacaulinita. Para a metahaloisita ativada nas mesmas condições, amostra LH6P460 (Figura 25.2 h), observa-se que a morfologia do precursor persiste, a diferença consiste em uma agregação em blocos maciços dos cristais devido à ativação, tal observação possivelmente contribuiu para uma área superficial (Tabela 5) próxima ao da amostra análoga de metacaulinita.

A ativação com ácido fosfórico na concentração de 4 mol.L^{-1} sob temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ na metacaulinita, amostra LK6P4100 (Figura 25.2 i), conduziu ao processo de delaminação, onde observa-se perfil dos cristais levemente distintos em relação à metacaulinita. Para a amostra LH6P4100 (Figura 25.2 j) observa-se perfil semelhante ao da amostra análoga de metacaulinita (LK6P4100), onde ocorre a aglomeração de tubos da metahaloisita.

6.7. AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE SÍTIOS ÁCIDOS

Os sítios ácidos de Lewis e Brønsted são identificados pela análise de espectros de FTIR de moléculas básicas adsorbidas como sonda, como a piridina, a qual gera espécies com frequências de vibração características que são correlacionadas aos sítios, identificados nas seguintes frequências: ~ 1577 e $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ para piridina fisorvida; ~ 1440 e $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ da ligação Hidrogênio-piridina; ~ 1450 , 1490 , 1590 e 1620 cm^{-1} para piridina ligada pelo sítio ácido de Lewis; $\sim 1607 \text{ cm}^{-1}$ piridina coordenada pelos seus elétrons aromáticos- ; e em ~ 1540 e 1640 cm^{-1} referentes à ligação ácida de Brønsted do cátion piridínio [41].

Os espectros de FTIR das amostras de caulinita, haloisita, metacaulinita e metahaloisita após tratamento com a piridina são mostrados na Figura 26, onde para

tais não são verificadas as bandas referentes a sítios ácidos de Lewis e Brönsted.

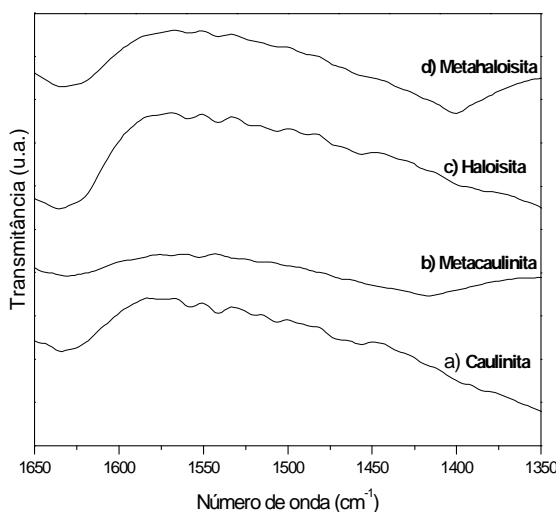


FIGURA 26 – ESPECTROS DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NA a) CAULINITA “*IN-NATURA*”, b) METACAULINITA, c) HALOISITA “*IN-NATURA*” E d) METAHALOISITA.

Para as amostras de metacaulinita ativadas com ácido sulfúrico (Figura 27a) não são verificados sítios ácidos, com exceção da amostra LK6S460, que mostra sítio ácido de Lewis, caracterizado pelas bandas de vibrações em 1543 e 1490 cm^{-1} . Para as amostras de metahaloisita ativadas com ácido sulfúrico, onde seus espectros são mostrados pela figura 27b, apenas nas amostras ativadas sob concentração de 4 mol.L^{-1} (LH6S460 e LH6S4100) são verificados sítios ácidos de Lewis (1448 e 1490 cm^{-1}) de Brönsted (1544 cm^{-1}).

Para a amostra LH6S4100 são observadas vibrações em 1602 cm^{-1} para piridina coordenada pelos elétrons aromáticos- e em 1448 cm^{-1} , referentes a sítio ácido de Lewis, as quais não estão presentes na amostra análoga ativada sob 60 °C. Esta observação indica que a temperatura de 100 °C contribui para formação de espécies quimicamente ativas.

Supõe-se que as maiores intensidades dos sítios ácidos mostradas nos espectros das amostras de metahaloisita ativadas com ácido sulfúrico (Figura 26b) comparadas com as amostras análogas da metacaulinita (Figura 26a) estejam relacionadas às maiores áreas superficiais obtidas para as amostras de metahaloisita (Tabela 5), contribuindo assim para uma maior densidade dos sítios observados.

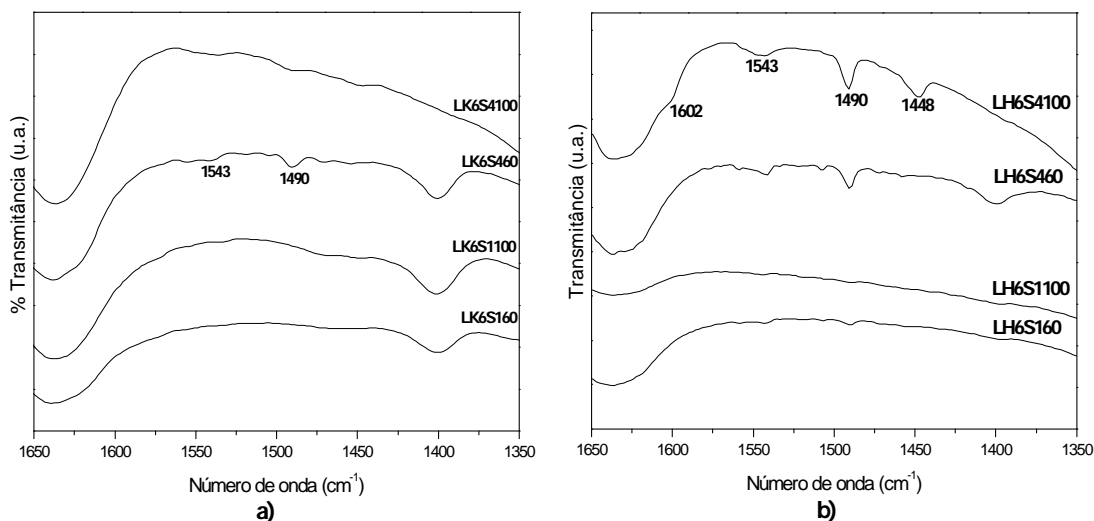


FIGURA 27 – ESPECTROS DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS AMOSTRAS DE a) METACAULINITA E b) METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO SULFÚRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.

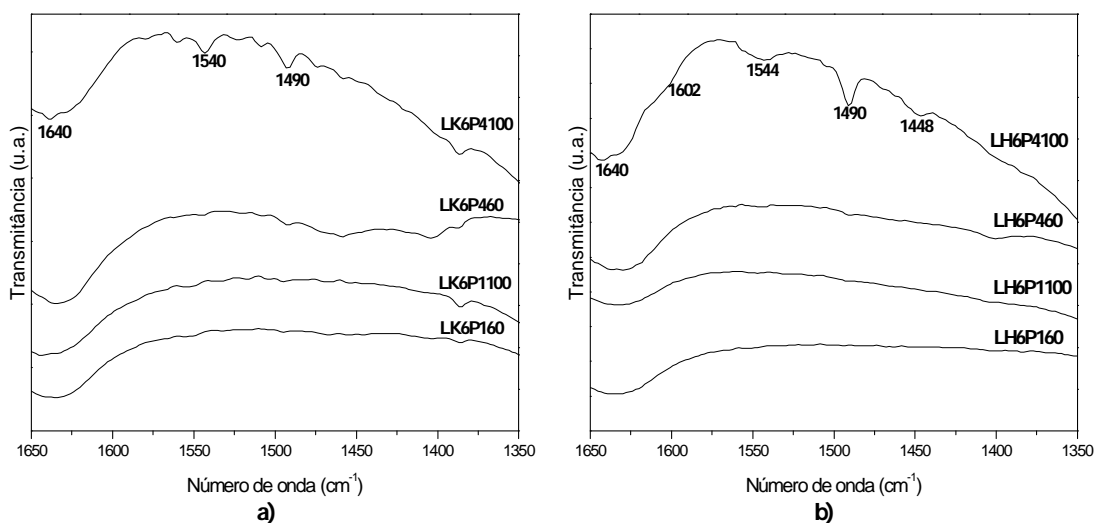


FIGURA 28 – ESPECTROS DE FTIR PARA PIRIDINA, NA DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SÍTIOS ÁCIDOS NAS AMOSTRAS DE a) METACAULINITA E b) METAHALOISITA ATIVADAS COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.

Na identificação de sítios ácidos nas amostras de metacaulinita e metahaloisita ativadas com ácidos fosfórico (Figura 28a e b), constata-se que apenas as amostras ativadas com ácido fosfórico na concentração de 4 mol.L^{-1} e sob temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (LK6P4100 e LH6P4100) apresentaram sítios ácidos. A diferença entre estas duas amostras se deve à presença apenas das vibrações em 1490 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted em 1640 cm^{-1} para a metacaulinita ativada, enquanto que a amostra LH6P4100 (Figura 27b) apresenta picos adicionais de sítios ácidos de Lewis em 1448 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} , pico para

piridina coordenada em 1602 cm^{-1} e sítios ácidos de Brønsted em 1640 cm^{-1} . Essa amostra apresentou uma maior área superficial em comparação ao análogo da metacaulinita, como mostrado pela Tabela 5.

7. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

7.1. ESTUDO PRÉVIO

Foi realizado um estudo prévio em diferentes condições de razão molar (RM), temperatura, concentração e tipo de catalisador. As condições dos experimentos e as conversões do ácido láurico em laurato de metila deste estudo são mostrados na Tabela 6.

Este estudo teve como objetivo verificar sob qual temperatura seriam observadas diferenças significativas entre os resultados da conversão térmica (experimentos 1 ao 5), indicados na tabela por (A) e catalisada (experimentos 6 ao 32), e também verificar dentre os catalisadores preparados quais apresentariam atividade catalítica, indicados na Tabela por (X).

Entre as condições estudadas a temperatura de 160 °C foi a que apresentou conversões catalisadas significativamente superiores à conversão térmica quando do emprego da haloisita natural e as amostras de metahaloisita ativadas com o ácido fosfórico (LH6P160, LH6P1100, LH6P460 e LH6P4100) como catalisadores. A partir destas observações a temperatura de 160 °C foi definida para a realização de estudos mais detalhados.

As conversões obtidas utilizando a caulinita e suas amostras ativadas com os ácidos sulfúrico e fosfórico conduziram a quantidades de éster muito próximas ou inferiores aos 80,84% obtidos pela conversão térmica (branco de reação) quando da RM 6:1 e temperatura de 160 °C. Nas mesmas condições utilizando a haloisita “*in-natura*” obteve-se um máximo de 90,60% de éster e com a amostra LH6P4100 o valor foi de 91,19%, portanto as amostras de caulinita natural e ativadas com ácidos foram descartadas para serem empregadas como catalisadores nas reações propostas neste trabalho.

Para a metahaloisita, as amostras ativadas com ácido sulfúrico também não mostraram diferenças pronunciadas em relação à conversão térmica. Em contrapartida, todas as amostras ativadas com ácido fosfórico mostraram atividade catalítica neste estudo prévio nas condições de RM de 6:1 e 12% de catalisador (Figura 29).

TABELA 6 – CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS NO ESTUDO PRÉVIO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO; OS EXPERIMENTOS 1-5 REFEREM-SE À CONVERSÃO TÉRMICA NAS CONDIÇÕES EMPREGADAS.

Experimento	Catalisador	Razão molar	Temperatura	% catal.	% Acidez	% Éster metílico (Titulação)
1	-	6:1	120	-	53,4	46,6
2	-	6:1	150	-	36,8	63,2
3	-	6:1	160	-	19,2	80,8
4	-	3,5:1	160	-	21,8	77,2
5	-	12:1	160	-	24,4	75,6
6	K	6:1	150	2	42,9	57,1
7	K	6:1	160	12	16,8	83,2
8	H	6:1	150	2	39,9	60,1
9 ^x	H	6:1	160	12	9,4	90,6
10	MK	6:1	120	12	55,0	45,0
11	LH6P160	6:1	120	12	52,0	48,0
12	LH6P1100	6:1	120	12	54,1	45,9
13	MK	6:1	150	2	29,2	65,8
14	MK	6:1	150	6	21,7	68,3
15	MK	6:1	160	12	14,9	85,1
16	MH	6:1	150	4	25,3	64,7
17	MH	6:1	150	6	22,4	67,6
18	MH	6:1	160	12	13,3	86,7
19	LH6S460	6:1	150	4	24,7	65,3
20	LK6S4100	6:1	155	6	18,3	63,7
21 ^x	LK6P460	6:1	150	2	32,1	67,9
22 ^x	LH6P460	6:1	150	4	21,2	78,8
23 ^x	LH6P160	6:1	160	12	10,6	89,4
24 ^x	LH6P1100	6:1	160	12	12,2	87,8
25 ^x	LH6P460	6:1	160	12	9,7	90,3
26 ^x	LH6P4100	6:1	160	12	8,8	91,2
27 ^x	LH6P460	12:1	160	4	16,5	83,6
28	LK6P4100	3,5:1	160	4	18,0	82,0
29	LK6P4100	3,5:1	160	8	19,5	80,5
30	LK6P4100	6:1	160	4	15,8	84,2
31	LK6P4100	12:1	160	4	13,2	86,8
32	LH6S4100	12:1	160	4	20,6	79,4

Obs.: experimentos indicados por (A) indicam conversão térmica e experimentos indicados por (x) indicam catalisadores que mostraram atividade catalítica.

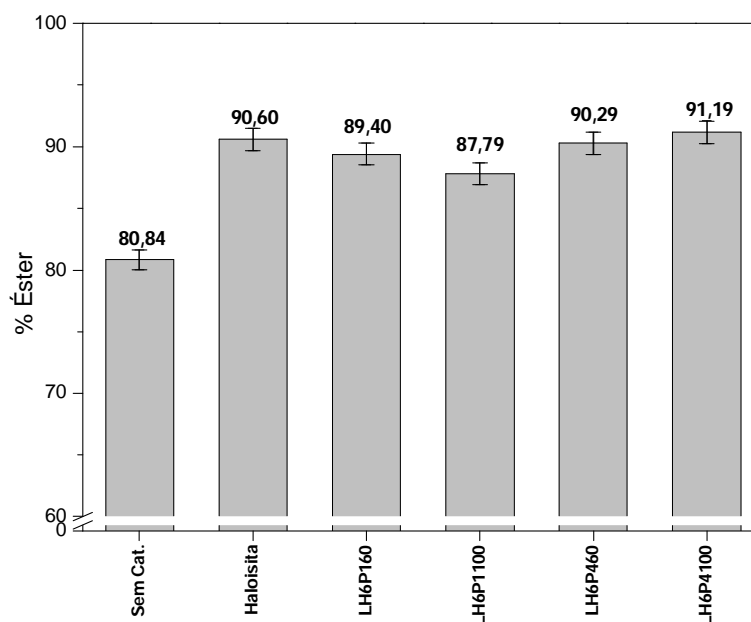


FIGURA 29 – CONVERSÕES DO LAURATO DE METILA UTILIZANDO A HALOISITA “*IN-NATURA*” E A METAHALOISITA ATIVADA COM ÁCIDO FOSFÓRICO, AS REAÇÕES OCORRERAM COM TEMPERATURA DE 160 °C, RM 6:1 E 12% DE CATALISADOR.

Verifica-se que as quantidades de laurato de metila obtidos foram próximas entre as amostras H, LH6P160, LH6P1100, LH6P460 e LH6P4100, considerando os desvios algumas amostras mostraram as mesmas conversões, o valor médio encontra-se em torno de 89,85%.

A menor conversão obtida foi com a amostra LH6P1100 (87,79%), enquanto que o máximo obtido se deve ao uso da amostra LH6P4100 com 91,19% de éster, seguido da haloisita "*in-natura*" (90,60%). A partir destes resultados estas duas últimas amostras foram selecionadas para a realização do estudo de suas atividades catalíticas em diferentes condições.

7.2. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO

7.2.1. Haloisita "*in-natura*" como Catalisador em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico

A Tabela 7 e a Figura 30 mostram os resultados obtidos nas reações de esterificação metílica do ácido láurico catalisadas pela haloisita "*in-natura*" (H). Os experimentos assinalados com asterisco na tabela indicam a conversão térmica, ou seja, conversão do ácido láurico sem a presença de catalisador.

A conversão térmica do ácido láurico foi maior conforme a RM foi aumentada de 3,5:1 para 6:1, mas quando a reação ocorreu com RM de 12:1, a conversão foi reduzida em relação à RM 6:1.

Esta última condição se destaca para a conversão térmica e para a presença de 4% de catalisador. Os valores das conversões térmicas para razões molares 3,5:1, 6:1 e 12:1 foram de 77,88; 91,60 e 75,61%, respectivamente. Conforme o teor de catalisador foi aumentada de 4 para 8 e 12% na RM 6:1, obteve-se 91,60%, 93,68% e 94,79% de éster, respectivamente, o que caracteriza um efeito positivo no aumento do teor de catalisador. Este comportamento se repete para as RM 3,5:1 e 12:1, destacando para esta última os valores obtidos de 84,26; 94,40 e 95,02%.

TABELA 7 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, CONVERSÃO TÉRMICA (EXPERIMENTOS 1-3) E UTILIZANDO A HALOISITA “*M-NATURA*” COMO CATALISADOR (EXPERIMENTOS 4-12).

Experimento	Catalisador	Razão molar	% catal.	% Acidez	% Éster metílico (Titulação)
1*	-	3,5:1	-	22,12	77,88
2*	-	6:1	-	19,16	80,84
3*	-	12:1	-	24,39	75,61
4	Haloisita	3,5:1	4	15,66	84,37
5	Haloisita	3,5:1	8	12,28	87,72
6	Haloisita	3,5:1	12	11,53	88,47
7	Haloisita	6:1	4	8,40	91,60
8	Haloisita	6:1	8	6,32	93,68
9	Haloisita	6:1	12	5,21	94,79
10	Haloisita	12:1	4	15,74	84,26
11	Haloisita	12:1	8	5,60	94,40
12	Haloisita	12:1	12	4,98	95,02

Obs.: Experimentos indicados por (*) indicam conversão térmica.

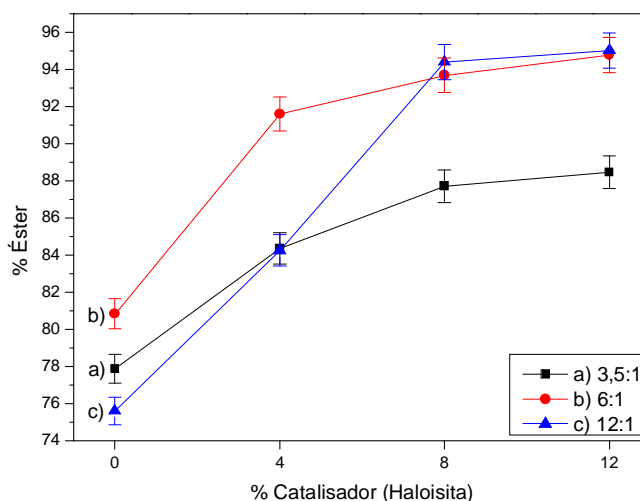


FIGURA 30 – CONVERSÃO DO LAURATO DE METILA EM DIFERENTES RAZÕES MOLARES E TEOR DE CATALISADOR (HALOISITA “*M-NATURA*”).

Obeve-se para RM 6:1 um ganho máximo de conversão em pontos percentuais de 13,95% em relação à conversão térmica à laurato de metila, utilizando 12% de catalisador, o maior valor de conversão foi obtido para RM 12:1 com a mesma concentração de catalisador, implicando em um ganho de conversão de 19,41%.

O experimento 12 mostra a maior conversão à laurato de metila (95,02%) dentre as condições estudadas, porém as conversões obtidas entre as RM 6:1 e 12:1 com 12% de catalisador são muito próximas, considerando os desvios mostrados na Figura 30, sugerindo assim que o excesso de metanol em relação ao ácido láurico não mostrou efeito significativo, qualificando a RM 6:1 como a condição ideal.

Foram realizados ensaios de reuso da haloisita, com o intuito de verificar a

reprodutibilidade do procedimento de esterificação utilizado e manutenção da atividade catalítica, possibilitando o reuso do catalisador. Foram empregadas as condições de RM 6:1 com 12% de catalisador, os resultados para três ciclos de reuso são mostrados na Figura 31. Observou-se uma diminuição gradativa na conversão do ácido láurico conforme o catalisador é reutilizado, mas os valores obtidos superaram a conversão térmica nas mesmas condições experimentais, mesmo após o terceiro ciclo de reuso do catalisador, indicando que a haloisita pode ser reutilizada após o primeiro uso como catalisador.

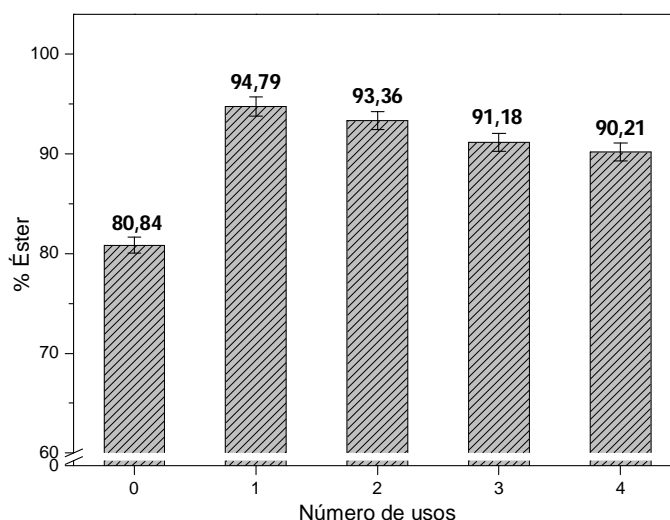


FIGURA 31 – EXPERIMENTOS DE REUSO DA HALOISITA “*IN-NATURA*”, RAZÃO MOLAR 6:1 E 12% DE CATALISADOR.

7.2.2. Estudo da Atividade Catalítica da Haloisita “*in-natura*” em Função do Tempo

As reações de esterificação metílica foram conduzidas com tempos de reação de 30 a 270 minutos, mantendo a RM em 6:1, temperatura de 160 °C e concentração do catalisador em 4%. Os resultados das conversões das reações sem a presença de catalisador e catalisadas (curvas a e b) são mostradas na Figura 32.

Para a reação sem a presença de catalisador, é verificada uma queda na produção de laurato de metila em torno de 210 minutos de reação, isso se deve possivelmente pela hidrólise do éster. O máximo de éster obtido nas condições

estudadas foi de 88,76% com 210 minutos de reação.

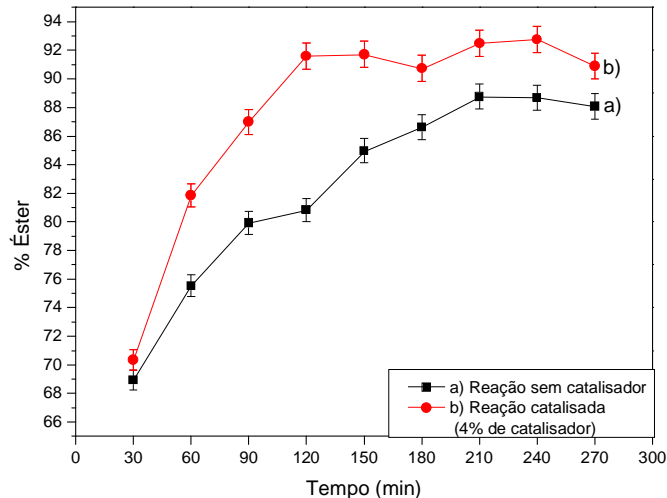


FIGURA 32 – PRODUÇÃO DE LAURATO DE METILA, a) CONVERSÃO TÉRMICA E b) CATALISADA COM 4% DE HALOISITA “*IN-NATURA*”.

Para as reações catalisadas pela haloisita “*in-natura*” a queda na produção do éster ocorre com um tempo menor quando comparado a reação sem catalisador, este evento ocorre em torno de 150 minutos persistindo até 180 minutos, para a reação não catalisada verificou-se queda a partir de 240 minutos de reação.

O máximo de éster obtido para a reação catalisada foi de 92,76% com 240 minutos de reação. Este resultado é inferior quando comparado ao do experimento 9 citado na Tabela 7, que foi conduzido durante 120 minutos e com 12% de catalisador, onde obteve-se uma conversão de 94,79%, evidenciando a atividade catalítica da haloisita “*in-natura*” e o efeito positivo do aumento do teor do catalisador.

A atividade catalítica mostrada pela haloisita se deve possivelmente à sua morfologia acrescida de sua área superficial, já que este argilomineral não demonstrou vibrações no espectro de FTIR da piridina adsorvida (Figura 28) referentes à sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

7.2.3. Avaliação estrutural da Haloisita Após Uso em Reações de Esterificação Metílica

A haloisita utilizada no primeiro e no quarto ciclo de uso foram

caracterizadas pelas técnicas de FTIR e XRD, o catalisador utilizado foi empregado em condições de reação de RM 6:1 e com 12% de concentração, este material, após o uso foi lavado, centrifugado, e seco.

A Figura 33 mostra os difratogramas de raios X da haloisita “*in-natura*”, após primeiro ciclo de uso (b) e após quarto ciclo de uso (c).

As distâncias interplanares dos picos basais indexados (001, 002 e 003) foram determinados para estas amostras como sendo respectivamente de (7,42; 3,60 e 2,50 Å), (7,24; 3,61; 2,49 Å) e (7,23; 3,60 e 2,49Å). A diferença observada entre os difratogramas se deve à uma melhor definição dos picos basais para a haloisita após sua utilização como catalisador. Esta observação é sustentada pela hipótese de que devido à temperatura e à pressão exercida sobre o sólido durante a reação de esterificação ocorreu a reestruturação do material, aumentando a sua ordem estrutural e/ou tamanho dos cristais. Vale salientar que a pressão exercida pelo metanol nas condições empregadas para as reações estudadas medida no reator foi de aproximadamente 9 bar, o que possivelmente contribuiu para o efeito observado.

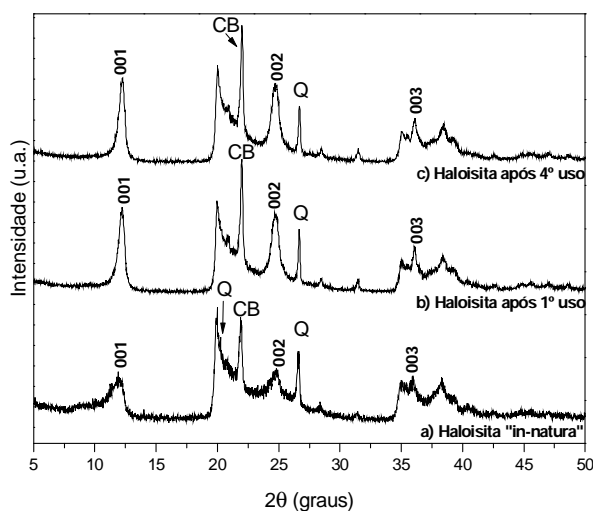


FIGURA 33 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) HALOISITA “*IN-NATURA*”; b) APÓS PRIMEIRO CICLO DE USO E c) APÓS QUARTO CICLO DE USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CONDUZIDA SOB RAZÃO MOLAR 6:1 E 12% DE CATALISADOR. Q = QUARTZO, CB = CRISTOBALITA.

As áreas superficiais da haloisita após primeiro e quarto ciclo de uso como catalisador são de 27,41 e 25,78 m².g⁻¹, respectivamente, valores não muito distantes ao da haloisita “*in-natura*” (27,88 m².g⁻¹). A diferença entre os valores pode

ser atribuída à adsorção de espécies provenientes das reações de esterificação ou do processo de lavagem na superfície do catalisador ou até mesmo à pressão e temperatura empregadas durante as reações, que promove o aumento do tamanho dos cristais e ordem estrutural.

As amostras reutilizadas como catalisadores foram caracterizadas também pela técnica de FTIR (Figura 34).

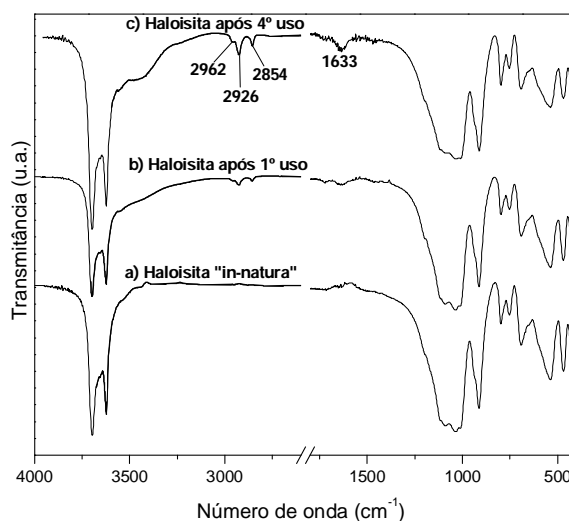


FIGURA 34 – ESPECTROS DE FTIR PARA a) HALOISITA “*IN-NATURA*”; b) APÓS PRIMEIRO USO E c) APÓS QUARTO USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CONDUZIDA SOB RAZÃO MOLAR 6:1 E 12% DE CATALISADOR.

Verifica-se nos espectros da halosita após o primeiro uso (Figura 34b) e quarto uso (Figura 34c) como catalisador, um aumento da banda na região entre 3300-3500 cm⁻¹ indicando a presença de água adsorvida [115].

O surgimento de bandas em 2926 e 2854 cm⁻¹ correspondendo respectivamente à vibração de estiramento assimétrico da ligação C–H do grupo metila e vibrações estiramento assimétrico e simétrica da ligação C–H do grupo metileno [117], sugerem a presença de resíduos orgânicos não removidos ou provenientes da lavagem do sólido. A banda em 1633 cm⁻¹ se deve à vibração de dobramento da água molecular adsorvida [115], a qual se destacou no espectro c da Figura 34.

7.2.4. Amostra LH6P4100 como Catalisador em Reações de Esterificação Metílica do Ácido Láurico

A Tabela 8 e a Figura 35 mostram os resultados obtidos nas reações de esterificação metílica do ácido láurico catalisadas pela amostra de metahaloisita ativada com ácido fosfórico na concentração de 4 mol.L⁻¹ e sob temperatura de 100 °C (LH6P4100).

TABELA 8 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, CONVERSÃO TÉRMICA (EXPERIMENTOS 1-3) E UTILIZANDO O CATALISADOR LH6P4100 (EXPERIMENTOS 13-21).

Experimento	Catalisador	Razão molar	% catal.	% Ácidez	% Éster metílico (Titulação)
1*	-	3,5:1	-	22,12	77,88
2*	-	6:1	-	19,16	80,84
3*	-	12:1	-	24,39	75,61
13	H6P4100	3,5:1	4	18,09	81,91
14	H6P4100	3,5:1	8	17,18	82,82
15	H6P4100	3,5:1	12	14,07	85,93
16	H6P4100	6:1	4	10,30	89,70
17	H6P4100	6:1	8	7,17	92,83
18	H6P4100	6:1	12	8,81	91,19
19	H6P4100	12:1	4	23,37	76,63
20	H6P4100	12:1	8	8,56	91,44
21	H6P4100	12:1	12	510,21	89,79

Obs.: Experimentos indicados por (*) indicam conversão térmica.

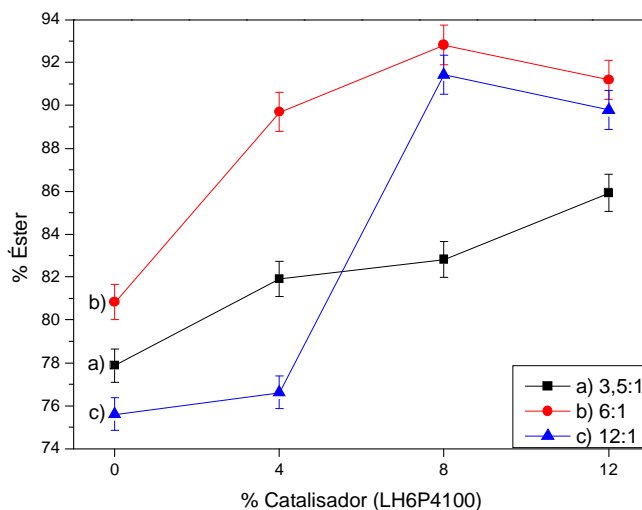


FIGURA 35 – CONVERSÃO DO LAURATO DE METILA EM DIFERENTES RAZÕES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (METAHALOISITA ATIVADA).

A conversão do ácido foi maior conforme a RM foi aumentada de 3,5:1 para

6:1, mas quando a reação ocorreu com RM de 12:1, o comportamento observado é distinto ao apresentado empregando a haloisita como catalisador, onde a quantidade de éster produzido foi menor que para a RM 6:1. Esse resultado indica que excessos de álcool inibem a atividade catalítica da metahaloisita ativada, tal comportamento já foi relatado na literatura para outros tipos de catalisadores heterogêneos [16,118]. O aumento na concentração do álcool provavelmente bloqueia os sítios ativos do catalisador [40].

Comparando-se os valores da conversão térmica com RM 3,5:1 (reação 1), com experimentos nas mesmas condições conduzidas com 4, 8 e 12% de catalisador (reações 13-15), os ganhos de conversão foram de 4,03, 4,94 e 8,05%, respectivamente. Essas diferenças foram de 8,86, 11,99 e 10,35% para RM 6:1 (reação 2 da Tabela 7, comparada com as reações 7-9 da Tabela 8) e de 1,02, 15,93 e 14,18 (reação 3 da Tabela 7 comparada com as reações 19-21 da Tabela 8) para RM 12:1.

O efeito da concentração do catalisador LH6P4100, quando em comparação ao comportamento mostrado pela haloisita foi distinto, obteve-se menores conversões do ácido láurico nas RM 6:1 e 12:1 quando a concentração do catalisador foi aumentada de 8 para 12%, obtendo-se (92,83 e 91,19%) e (91,44 e 89,79%) respectivamente, indicando que excessos deste catalisador inibem a reação.

Foram realizados ensaios de reuso do catalisador LH6P4100, em condições de reação de RM 6:1 e 8% de catalisador, os resultados para três ciclos de reuso são mostrados na Figura 36.

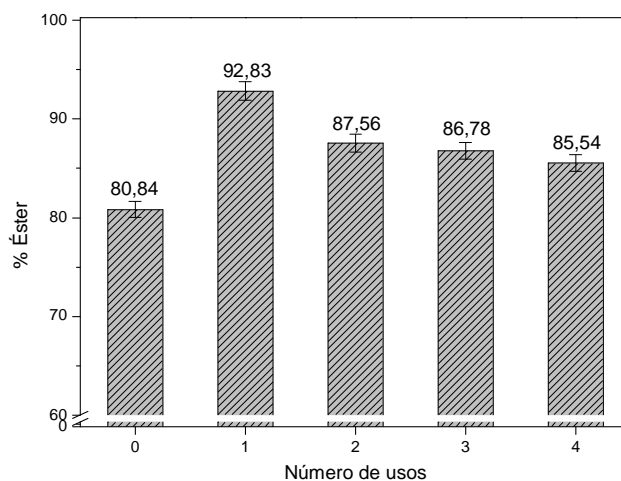


FIGURA 36 – EXPERIMENTOS DE REUSO DO CATALISADOR LH6P4100, RAZÃO MOLAR 6:1 E 8% DE CATALISADOR.

Observou-se uma diminuição na conversão do ácido láurico conforme o catalisador foi reutilizado, os valores a partir do segundo até o quarto ciclo de uso são próximos considerando seus desvios. As conversões obtidas mesmo após o quarto ciclo de uso superaram a conversão térmica nas mesmas condições experimentais.

7.2.5. Estudo da Atividade Catalítica do Catalisador LH6P4100 em Função do Tempo

As reações de esterificação metílica foram conduzidas com tempos de reação de 30 a 270 minutos, mantendo a razão molar álcool:ácido em 6:1, temperatura de 160 °C e concentração dos catalisadores em 4%, os resultados das conversões das reações sem catalisador e catalisadas (curvas a e b) são mostradas na Figura 37. A atividade catalítica da metahaloisita ativada é verificada a partir de 60 minutos de reação, apresentando maiores conversões nas mesmas condições da reação sem catalisador. Observa-se para a curva da reação catalisada, uma leve diminuição na conversão entre os tempos de 120 a 150 minutos.

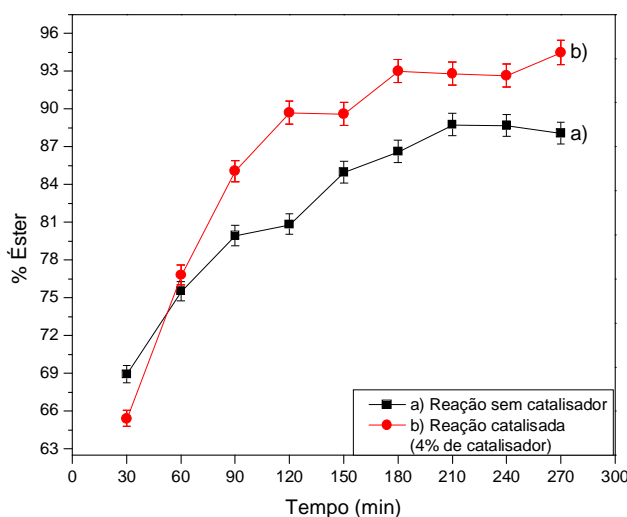


FIGURA 37 – PRODUÇÃO DE LAURATO DE METILA, a) CONVERSÃO TÉRMICA E b) CATALISADA COM 4% DE LH6P4100.

O máximo de éster obtido foi de 94,79% com 240 minutos de reação catalisada, este valor é inferior ao obtido quando do emprego de 8% de catalisador

no tempo de 120 minutos, indicando assim como observado para a haloisita “*in-natura*”, a atividade catalítica e o efeito positivo da concentração de catalisador.

A atividade catalítica da amostra LH6P4100 se deve à presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted observados pelo espectro de FTIR da piridina adsorvida (Figura 30), e à alta área superficial do catalisador.

7.2.6. Avaliação Estrutural do Catalisador LH6P4100 Após Uso em Reações de Esterificação Metílica

A metahaloisita ativada (LH6P4100) utilizada no primeiro e no quarto ciclo de uso foram caracterizadas pelas técnicas de FTIR e XRD, após lavagem e secagem. O material utilizado foi empregado em condições de reação de RM 6:1 e com um teor de 8% de catalisador.

A Figura 38a mostra os difratogramas de raios X de catalisador LH6P4100 sem ser utilizado, após o primeiro ciclo de uso (Figura 38b) e após o quarto ciclo de uso (Figura 38c).

Para os difratogramas (Figura 38 b e c), verifica-se que todos os picos de difração mostrados pela amostra LH6P4100 (a) tornam-se melhor definidos e mais intensos. Isso se deve a uma possível reestruturação devido à temperatura e à pressão empregadas nas reações de esterificação. As diferenças entre os difratogramas (b) e (c) residem no fato de que os picos indicados por ? (3,88 Å) e por (2,56 e 2,53 Å) se apresentam melhores definidos e mais estreitos no difratograma (c).

Verifica-se que os picos relativos ao quartzo (Q) em 3,34 Å e de cristobalita (CB) em 4,04 Å, tornam-se menos intensos quando comparados à intensidade dos outros picos conforme o catalisador foi reutilizado, fato que pode ser associado à intensificação dos picos de difração do catalisador.

As áreas superficiais da amostra LH6P4100 após o primeiro e quarto ciclo de uso são de 106,71 e 93,93 m².g⁻¹, respectivamente, em comparação à amostra sem ter sido utilizada como catalisador (126,97 m².g⁻¹) onde sugere-se que a diminuição na área superficial se deva ao aumento da ordem estrutural e

crescimento dos cristais causados pela temperatura e pressão empregadas durante as reações.

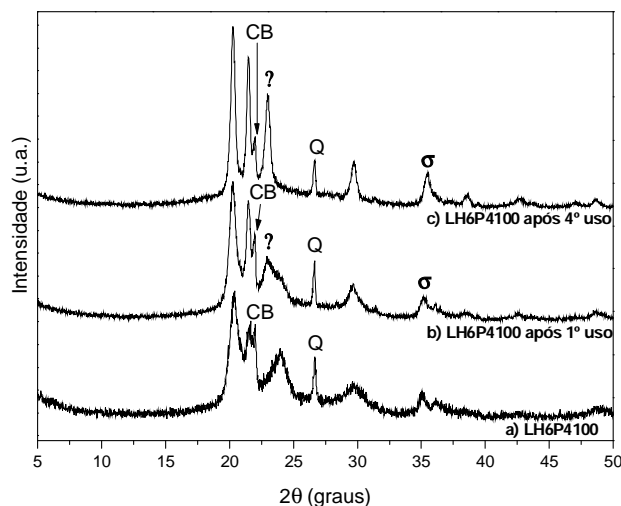


FIGURA 38 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA a) LH6P4100 SEM SER UTILIZADA, b) APÓS PRIMEIRO USO E c) APÓS QUARTO USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CONDUZIDA SOB RAZÃO MOLAR 6:1 E 8% DE CATALISADOR. Q = QUARTZO, CB = CRISTOBALITA, ? (3,88 Å) E (2,56 EM b E 2,53 Å EM c).

A figura 39 mostra os espectros de FTIR dos catalisadores anteriormente discutidos.

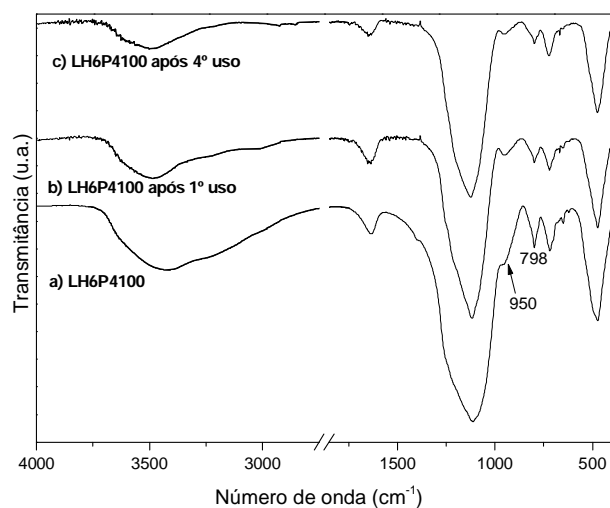


FIGURA 39 – ESPECTROS DE FTIR PARA a) LH6P4100 SEM SER UTILIZADA, b) APÓS PRIMEIRO CICLO DE USO E c) APÓS QUARTO CICLO DE USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CONDUZIDA SOB RAZÃO MOLAR 6:1 E 8% DE CATALISADOR.

Ao contrário do que foi verificado para a halosita “*in-natura*”, o catalisador LH6P4100 não apresenta bandas referente à presença de resíduos orgânicos. A diferença verificada para os espectros (b) e (c), os quais correspondem ao primeiro e

quarto ciclo de uso como catalisador em relação à amostra sem uso (espectro a), se situa na diminuição da intensidade das bandas referentes ao estiramento simétrico da ligação Si–O e do grupo silanol em 798 e 950 cm^{-1} , respectivamente. Para a diminuição da intensidade da banda do grupo silanol supõe-se que ocorra o consumo da espécie (H^+) presente neste grupo durante a reação de esterificação.

Pelos resultados de FTIR e XRD verificou-se que o catalisador sofreu leves alterações mesmo após o quarto ciclo de uso na reação de esterificação metílica do ácido láurico, qualificando-o como um catalisador possível de ser reciclado.

7.3. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO

Pelo comportamento observado para as reações de esterificação metílica do ácido láurico, decidiu-se pela não realização de experimentos com a razão molar 3,5:1 para as reações de esterificação etílica, portanto as condições para esta variável foram fixadas em 6:1 e 12:1.

7.3.1. Haloisita “*in-naturá*” como Catalisador em Reações de Esterificação Etílica do Ácido Láurico

A Tabela 9 e a Figura 40 mostram os resultados obtidos nas reações de esterificação etílica do ácido láurico catalisadas pela haloisita “*in-naturá*” (H). Verifica-se para as reações de conversão térmica (reações 22 e 23) do laurato de etila o mesmo comportamento mostrado pela conversão empregando o metanol, onde excessos de álcool em relação ao ácido láurico apresentam menores conversões.

Pelas curvas a e b da Figura 40, verifica-se um efeito positivo no aumento na concentração de catalisador, assim como também observado para as reações de esterificação metílica.

TABELA 9 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, CONVERSÃO TÉRMICA (EXPERIMENTOS 22 E 23) E UTILIZANDO A HALOISITA NATURAL COMO CATALISADOR (EXPERIMENTOS 24-29).

Experimento	Catalisador	Razão molar	% catal.	% Ácidez	% Éster etílico (Titulação)
22*	-	6:1	-	31,56	68,44
23*	-	12:1	-	40,14	59,86
24	Haloisita	6:1	4	26,91	73,09
25	Haloisita	6:1	8	25,71	74,29
26	Haloisita	6:1	12	15,42	84,58
27	Haloisita	12:1	4	36,89	63,11
28	Haloisita	12:1	8	33,38	66,62
29	Haloisita	12:1	12	12,89	87,11

Obs.: Experimentos indicados por (*) indicam conversão térmica.

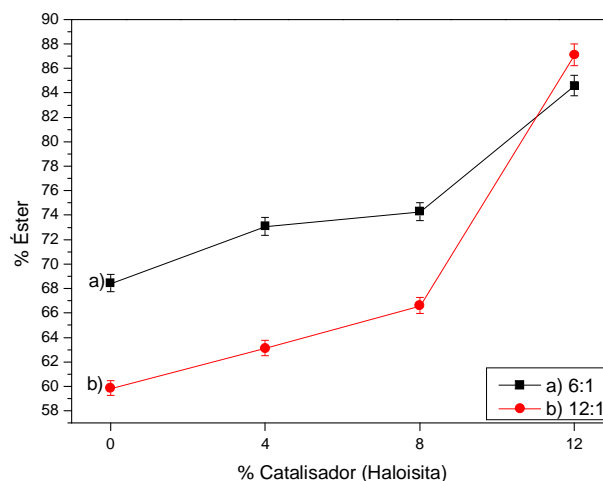


FIGURA 40 – CONVERSÃO DO LAURATO DE ETILA COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (HALOISITA “*N-NATURA*”).

Comparando-se os valores da conversão térmica com RM 6:1 (reação 22), com experimentos nas mesmas condições conduzidas com 4, 8 e 12% de catalisador (reações 24-26), os ganhos de conversão foram de 4,56, 5,85, e 16,44% respectivamente. Essas diferenças foram de 3,25, 6,76 e 27,25% para RM 12:1 (reações 23 comparadas com as reações 27-29).

Comparando-se os ganhos obtidos entre as RM 6:1 e 12:1 observa-se efeitos positivos da concentração do catalisador e da razão molar, sendo determinada a melhor condição para a reação de esterificação etílica utilizando a haloisita natural como catalisador com RM 12:1 e 12% de catalisador.

Vale destacar o ganho máximo de conversão de 27,25% obtido para a RM 12:1, pois a reação de esterificação etílica geralmente conduz a conversões inferiores às obtidas para as reações utilizando o metanol. No caso do experimento 29 obteve-se 87,11% de éster, valor não muito distante às conversões obtidas para

a esterificação metílica, mostrando uma boa atividade catalítica da haloisita “*in-natura*” para as reações estudadas.

7.3.2. Amostra LH6P4100 como catalisador em reações de esterificação etílica do ácido láurico

A Tabela 10 e a Figura 41 mostram os resultados obtidos nas reações de esterificação etílica do ácido láurico catalisadas pela metahaloisita ativada (LH6P4100).

O catalisador LH6P4100 conduziu à maiores conversões do ácido láurico em todos os experimentos, para a RM 6:1 observa-se que o perfil mostrado pela curva (a) da Figura 41 é muito semelhante ao apresentado para este catalisador na reação de esterificação metílica, onde verifica-se que o emprego de 8% de catalisador conduz à maior conversão em relação a utilização de 12%. Tal fato não foi observado para a RM 12:1 mostrado pela curva (b) da mesma figura, onde o máximo de éster obtido para esta RM se deve ao uso de 12% de catalisador.

TABELA 10 – RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO, CONVERSÃO TÉRMICA (EXPERIMENTOS 22 E 23) E UTILIZANDO A METHALOISITA ATIVADA (LH6P4100) COMO CATALISADOR (EXPERIMENTOS 30-35).

Experimento	Catalisador	Razão molar	% catal.	% Ácidez	% Éster etílico (Titulação)
22*	-	6:1	-	31,56	68,44
23*	-	12:1	-	40,14	59,86
30	LH6P4100	6:1	4	25,13	74,87
31	LH6P4100	6:1	8	19,01	80,99
32	LH6P4100	6:1	12	23,31	76,69
33	LH6P4100	12:1	4	31,69	68,31
34	LH6P4100	12:1	8	25,51	74,49
35	LH6P4100	12:1	12	24,38	75,62

Obs.: Experimentos indicados por (*) indicam conversão térmica

Comparando-se os valores da conversão térmica com RM 6:1 (reação 22), com experimentos nas mesmas condições conduzidas com 4, 8 e 12% de catalisador (reações 30-32), os ganhos de conversão foram de 6,43, 12,55, e 8,25%, respectivamente.

Para a RM 12:1 foram de 8,45, 14,63 e 15,76% (reação 23 comparada com as reações 33-35). Os ganhos obtidos entre as RM 6:1 e 12:1 mostram efeito

negativo quando empregado excesso de etanol em relação à massa de ácido láurico. Assim como suposto para as reações de esterificação metílica, excessos de álcool provavelmente bloqueiam os sítios ativos do catalisador LH6P4100, sendo que este efeito não é verificado para a haloisita “*in-natura*” o que evidencia a diferença entre os dois catalisadores.

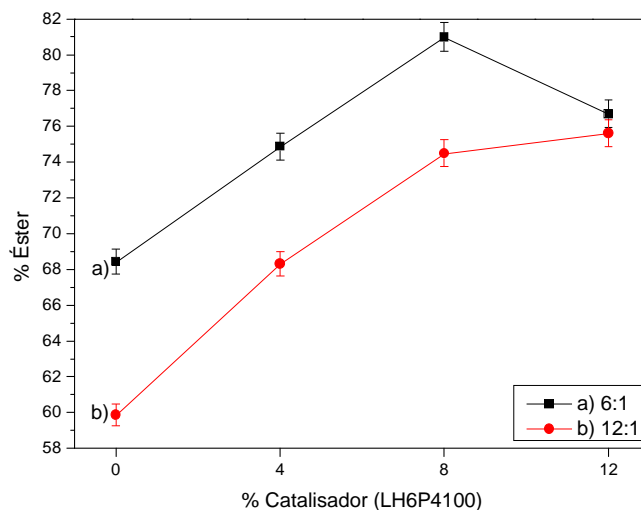


FIGURA 41 – CONVERSÃO DO LAURATO DE ETILA COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR (LH6P4100).

A melhor condição para a reação de esterificação etílica utilizando a metahaloisita ativada com ácido fosfórico (LH6P4100) como catalisador foi de RM 6:1 e 8% de catalisador.

7.4. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DA MISTURA DOS ÁCIDOS LÁURICO, PALMÍTICO E ESTEÁRICO

Tendo em vista que alguns óleos vegetais são compostos por consideráveis teores de ácidos graxos livres, como o óleo de coco babaçu, por exemplo, foram realizados experimentos utilizando como material graxo uma mistura dos ácidos graxos saturados presentes em maiores teores no óleo anteriormente referido [119], a mistura foi composta dos ácidos láurico, palmítico e esteárico. O tamanho da cadeia carbônica e os teores dos ácidos na mistura são mostrados pela Tabela 11.

TABELA 11 - COMPOSIÇÃO DA MISTURA DE ÁCIDOS GRAXOS UTILIZADO PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA.

Ácido	N.º de Carbonos	Teor (%)
Láurico	12	55,18
Palmítico	16	27,58
Esteárico	18	17,24

Foram realizados dois experimentos de esterificação metílica, sendo o primeiro para a conversão térmica da mistura de ácidos e o segundo, para a conversão catalisada pela haloisita “*in-natura*”. As reações foram conduzidas nas melhores condições obtidas para a haloisita como catalisador nas reações de esterificação metílica do ácido láurico, RM 6:1 e 12% de catalisador, ainda sob temperatura de 160 °C e tempo de reação de duas horas.

Para a conversão térmica obteve-se 80,47% de ésteres enquanto que para a reação catalisada o resultado foi de 92,87%. Assim como apenas para o ácido láurico a haloisita “*in-natura*” mostrou atividade catalítica para uma matriz mais complexa de mistura de ácidos graxos saturados.

7.5. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO TALL OIL

O *Tall Oil* foi escolhido por se tratar de uma mistura complexa de ácidos graxos, possibilitando assim o teste da haloisita “*in-natura*” como catalisador em uma matéria-prima representativa.

A composição química do *Tall oil* comercial utilizado neste trabalho foi determinada e relatada anteriormente em outro trabalho do grupo de pesquisa [16], a qual é mostrada pela Tabela 12.

Assim como para a mistura de ácidos graxos, as reações de esterificação metílica do *tall oil* foram conduzidas nas melhores condições obtidas para a esterificação metílica do ácido láurico, RM 6:1 e 12% de haloisita *in-natura*.

A conversão térmica apresentou 81,09% de ésteres enquanto que a reação catalisada mostrou 88,28%.

Com os resultado supra citados, a haloisita se mostrou também ativa no que diz respeito à reações utilizando matrizes complexas de ácidos graxos como o *tall oil*.

TABELA 12 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA COMERCIAL DE ÁCIDOS GRAXOS DE TALL OIL.

Ácido Graxo	Teor (%)
Ácidos graxos saturados	2
Ácido oléico	50
Ácido linoléico, não conjugado	37
Ácido linoléico, conjugado	7
Outros ácidos graxos	4

8. CONCLUSÕES

Não foram verificadas diferenças entre os eventos de decomposição térmica da caulinita e da haloisita, onde o pico referente ao processo de desidroxilação das estruturas e formação das fases metacaulinita e metahaloisita ocorreram em torno de 510 °C.

As ativações com ácido sulfúrico mostraram uma tendência na formação de sílica amorfa e ao contrário do que se esperava, não foram detectados teores de enxofre pelas técnicas de XRF e XPS. Não foram observadas diferenças significativas entre as ativações na metacaulinita e na metahaloisita, os sólidos obtidos apresentaram características químicas muito semelhantes.

As ativações com ácido fosfórico proporcionaram a inserção de grupamentos fosfatos nos materiais ativados. As diferenças mais pronunciadas foram para as amostras ativadas com ácido fosfórico na concentração de 4 mol.L⁻¹. Para a amostra ativada sob 60 °C verificou-se a cristalização de fosfato de alumínio (APOS) enquanto que para a ativação sob 100 °C houve a formação de silicoaluminofosfatos (SAPOS). As diferenças entre a metacaulinita e metahaloisita ativadas sob esta última temperatura e concentração do ácido de 4 mol.L⁻¹ se devem a uma maior cristalinidade e a formação de grupos silanol na metahaloisita ativada (LH6P4100), as quais possivelmente refletiram na sua atividade catalítica das reações estudadas, enquanto que seu análogo (LK6P4100) não apresentou estas características.

Para as reações de esterificação, verificou-se a partir de testes prévios na esterificação metílica do ácido láurico, que entre todos os materiais testados a haloisita "*in-natura*" e as amostras de metahaloisita ativadas com ácido fosfórico, possuíram atividade catalítica, mas dentre estas últimas a amostra LH6P4100 apresentou melhor resultado. Por meio de estudos mais detalhados verificou-se também a possibilidade de reuso destes catalisadores no que diz respeito à reações de esterificação metílica do ácido láurico, onde as conversões catalisadas mantiveram-se superiores às conversões térmicas nas diferentes condições estudadas.

A atividade catalítica da haloisita "*in-natura*" em comparação à caulinita se deve possivelmente à sua morfologia e à sua área superficial. Para a metahaloisita ativada (LH6P4100) se deve à alta área superficial e à presença de sítios ácidos,

propriedades estas adquiridas com a ativação ácida.

Comparando-se as conversões metílicas do ácido láurico obtidas, a haloisita “*in-naturá*” se mostrou superior, conduzindo a melhores resultados aos da amostra LH6P4100 além de ter sido utilizada sem qualquer tratamento prévio, apresentando como vantagens a redução de etapas de purificação e preparação do catalisador implicando em menores custos associados ao material.

A haloisita “*in-naturá*” foi testada como catalisador na esterificação etílica do ácido láurico e metílica de materiais graxos, como a mistura dos ácidos láurico, palmítico e esteárico, e do *Tall-Oil*, onde as conversões catalisadas foram superiores às conversões térmicas, classificando o material como um catalisador promissor.

8.1. ETAPAS FUTURAS

Dentre as condições estudadas nas reações de esterificação serão avaliadas outras condições, buscando maiores conversões dos ácidos e materiais graxos utilizados.

Os catalisadores que apresentaram atividade catalítica no que diz respeito à reações de esterificação serão testados na transesterificação de óleos vegetais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; NGAOSUWAN, K.; GOODWIN JR, J. G. **Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in-situ removal of water and unreacted methanol.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 2810-2818, 2009.
2. KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J (EDS). **Biodiesel handbook.** AOCS Press, Champaign, Illinois, 1 ed., 2005.
3. 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.
4. CARMO, A. C. Jr.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; FILHO, G.N. R. **Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41.** *Fuel*, v. 88, p. 461-468, 2008.
5. 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.
6. MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVEZ, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIMA, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. **New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, p. 1291-1296, 2006.
7. PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBIERO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An Overview.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1313-1330, 2005.
8. RONG, T.; XIAO, J. **The Catalytic Cracking Activity of the Kaolin-group Minerals.** *Materials Letters*, v. 57, p. 297-301, 2002.
9. CENTI, G.; PERATHONER, S. **Catalysis by layered materials: A review.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107, p. 3-15, 2008.
10. BELVER, C.; MUÑOZ, M. A. B.; VICENTE, M. A. **Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions.** *Chem. Mater.*, v. 12, p. 2033-2043,

2002.

11. LENARDA, M.; STORARO, L.; TALONA, 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.

12. 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.

13. VARMA, R. S. **Clay and clay-supported reagents in organic synthesis.** *Tetrahedron*, v. 58, p. 1235-1255, 2002.

14. KONWAR, D.; GOGOI, P. K.; GOGOI, P.; BORAH, G.; BARUAH, R.; HAZARIKA, N.; BORGOHAIN, R. **Esterification of carboxylic acids by acid activated Kaolinite clay.** *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 15, p. 75-78, 2008.

15. CHING, W. H.; RODRIGUES, C. W. *Cartilha do Sebrae sobre biodiesel*. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf> Acesso em: 30 jul. 2009.

16. CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etilica.** Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Curitiba: UFPR, 2008.

17. KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HOND, K. **Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production.** *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3439-3443, 2008.

18. HELWANIA, 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.

19. PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; CASTRO, M. D. L. de; 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.

20. 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.
21. QUEIROZ, A. A. A., CAPAZ, R. S. **Metanólise do Óleo de Soja sob Catálise Heterogênea por Suporte Nanoestruturado.** *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2008.
22. GOVERNO BRASILEIRO, *Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel*. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/>> Acesso em 03 de ago. 2009.
23. SORIANO, N. U. Jr.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S. **Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification.** *Fuel*, v. 88, p. 560-565, 2009.
24. SILVA, I.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; COSTA, A. M.; S., J. A. A. **Transesterificação de Óleo de Soja a Biodiesel Utilizando Catalisador Básico Sólido.** *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2008.
25. KNOTHE, G.; **"Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties.** *Energy & Fuels*, v. 22, p. 1358-1364, 2008.
26. BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. **Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol.** *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007.
27. FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia. *Quim. Nova*, v. 28, p. 19-23, 2005.
28. SCHUCHARDT, U; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S; MARCINIUK, L. L. **Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida.** *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007.
29. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 199-210, 1998.

30. SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, MARIA APARECIDA F. **Estudo de Catalisadores Heterogêneos Ácidos na Metanólise do Óleo de Soja.** *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2008.
31. ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. **Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids.** *Catal. Lett.*, v. 122, p. 20-25, 2008.
32. MOUZINHO, A. M. C.; SILVA, F. C.; MACIEL, A. P.; VASCONCELOS, A. C. S. **Produção de Biodiesel a Partir do Óleo Vegetal de Babaçu (*Orbignya martiniana*) Empregando Catalisadores Heterogêneos Comerciais.** *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2008.
33. MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production.** *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 740-748, 2008.
34. 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.
35. MUSGUEIRA, L. C. **Obtenção de Derivados Oxigenados do Glicerol de Potencial Uso como Aditivos para Combustíveis.** Monografia, 2006 – UFRJ, Centro de ciências matemáticas e da natureza, instituto de química.
36. JUAN, J. C.; ZHANG, J. Z.; 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.
37. XU, L.; YANG, X.; YU, X.; GUO, Y. **Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid.** *Catalysis Communications*, v. 9, p. 1607-1611, 2008.
38. CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G.; SILVA, M. J. **Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation.** *Energies*, v.1, p. 79-92, 2008.
39. SILVA, M. J.; AUGUSTI, R.; DA SILVA, K. A.; ROBLES-DUTNHEFNER, P. **Esterificação de Ácidos Graxos em Fase Líquida Catalisada pelo**

Heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ em Sistemas Homogêneos. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007.

40. SEJIDOVA, F. T.; MANSOORIB, Y.; GOODARZIAN N. **Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 240, p. 186-190, 2005.

41. KIRUMAKKI, S.R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R. **Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H , HY and HZSM5.** *Applied Catalysis A: General*, v. 299, p. 185-192, 2006.

42. REDDY, C. R.; BHAT, Y. S.; NAGENDRAPP, B. S.; PRAKASH, J. **Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalyst determined by FT-IR spectroscopy.** *Catalysis Today*, v. 141, p. 157-160, 2008.

43. 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.

44. RAHMAN, M. B. A.; TAJUDIN, S. M.; HUSSEIN, M. Z.; RAHMAN, R. N. Z. R. A.; BASRI, SALLEH, A. B. S.; BARIA, 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.

45. CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M.; **Industrial applications of acid-treated clays as catalysts.** *Reactive & Functional Polymers*, v. 32, p. 93-115, 1997.

46. COELHO, A. C.; SANTOS, P. D. (2007). **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades.** *Química Nova*, v. 30, p. 146-152, 2007.

47. GRIM, E. R., **Applied Clay Mineralogy.** 1 ed, New York: McGraw Book Company, 1962.

48. GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M. F.; WYPYCH, F. **Comportamento térmico da caulinita hidratada.** *Quim. Nova*, v. 26, p. 30-35, 2003.

49. **Crystallography Open Database.** Disponível em: <<http://cod.ibt.lt/>> Acesso em abril de 2008 até setembro de 2009.

50. MERCURY 1.4.2 (Build 2). Copyright CCDC 2001-2007. Disponível em <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>>
51. GRIM, E. R. **Clay Mineralogy**. 1 ed., New York: McGraw-Hill Book Company, INC., 1953.
52. SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2 ed., vol. 1, São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1989.
53. 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*, v. 54, p. 1397-1406, 1998.
54. AUERBACH, S.; CARRADO, K.; DUTTA, P. **Handbook Of Layered Materials**. 1 ed., New York: Marcel Dekker INC., 2004.
55. DOUCHA, J.; HAMDANIA, 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: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 338, p. 51-60, 2009.
56. RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing**. 1 ed., Boca Raton: CRC Press, 2007.
57. LEVIS, S. R.; DEASY, P. B. **Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 243, p. 125-134, 2002.
58. FELHI, M.; TLILI, A.; GAIED, M. E.; MONTACER, M. **Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi El Bader in the far north of Tunisia**. *Applied Clay Science*, v. 39, p. 208-217, 2008.
59. SPOSITO, G.; SKIPPER, N. T.; SUTTON, R.; PARK, S.; SOPER, A. K. GREATHOUSE, J. A. **Surface geochemistry of the clay minerals**. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 96, p. 3358-3364, 1999.
60. ARÍZAGA, G. G. C. **Modificação química de superfícies da brucita (hidróxido de magnésio) e hidróxinitrato de zinco com ácidos mono e dicarboxílicos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Curitiba: UFPR, 2003.

61. WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. 1 ed., Amsterdam: Elsevier, 2004.
62. CHAIMAN, S. W. B. **Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals**. *American Mineralogist*, v. 65, p. 1-7, 1980.
63. Nickel, E. **The Definition of a Mineral**. *The canadian mineralogist*, v. 33, p. 689-690, 1995.
64. VLACK, Y. A. **A Diffuse Spectral Reflectance Library of Clay Minerals and Clay Mixtures within the VIS/NIR Bands**. Tese (Mestrado em Ciências) – Kent: KSU, 2004.
65. JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B. **Halloysite clay minerals - a review**. *Clay Minerals*, v. 40, p. 383-426, 2005.
66. WEAVER, C. E. **Clays, Muds and Shales**. 1 ed., Amsterdam: Elsevier, 1989.
67. GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1 ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
68. KUGLER, R. L.; PASHIN, J. C. **Reservoir heterogeneity in Carter Sandstone. North Blowhorn Creek oil unit and vicinity, Black Warrior Basin, Alabama**, 1 ed., Tuscaloosa: Association for Information and Image Management, 1994.
69. MURRAY, H. H. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview**. *Applied Clay Science*, v. 17, p. 207-221, 2000.
70. VARGA, G. **The structure of kaolinite and metakaolinite**. *Épít anyag*, v. 59, p. 6-9, 2007.
71. CRUZ, M. D. R.; CRUZ, M. D. R.; FRANCO, F. **Thermal behavior of the kaolinite-hydrazine intercalation complex**. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, p. 63-67, 2000.
72. SETO, H.; CRUZ-CUMPLIDO, M. I.; FRIPIAT, J. J. **Reactivity of a long-spacing ammonium-propionate-kaolinite intercalate toward diol, diamines and quaternary ammonium salts**. *Clay Minerals*, v. 13, p. 309-323, 2007.

73. ECE, Ö. I.; SCHROEDER, P. A. **Clay mineralogy and chemistry of Halloysite and Alunite deposits in the Turplu area, Balikesir.** *Clays and Clay Minerals*, v. 55, p. 18-35, 2007.
74. SAND, L. B.; COMER, J. J. **A study in morphology by electron diffraction.** *Clays and Clay Minerals*, v. 3, p. 26-30, 1954.
75. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** vol. 1, 1 ed., Amsterdam: Elsevier, 2006.
76. OKADA, K.; YOSHIZAKI, H.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A. **Effect of the crystallinity of kaolinite precursors on the properties of mesoporous silicas.** *Applied Clay Science*, v. 41, p. 10-16, 2008.
77. CHEN, C.Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. **Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 2519-2525, 2000.
78. AKOLEKAR, D.; CHAFEE, A.; HOWE, R. F. **The transformation of kaolin to low-silica X zeolite.** *Zeolites*, v. 19, p. 359-365, 1997.
79. KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. **Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity.** *Applied Clay Science*, v. 20, p. 73-80, 2001.
80. LAMBERT, J. F.; MILLMAN, W. S.; FRIPIAT, J. J. **Revisiting Kaolinite Dehydroxylation: A ^{29}Si and ^{27}Al MASNMR Study.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, p. 3511-3522, 1989.
81. MACKENZIE, K. J. D.; OKADA, K.; TEMUJIN, J. **Nanoporous inorganic materials from mineral templates.** *Current Applied Physics*, v. 4, p. 167-170, 2004.
82. SÁNCHEZ, R. M. T.; BASALDELLA, E. I.; MARCO, J. F. **The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite: Characterization by XPS and IEP Measurements.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 215, p. 339-344, 1999.
83. NGUETNKAM, J. P.; KAMGAC R.; VILLIÉRAS, F.; EKODECKD, G. E.; RAZAFITIANAMAHARAVO, A.; YVON, J. Y. **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.

84. MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of Chemical Terminology The Gold Book.** 2 ed., Blackwell Science, 1997.
MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido.** *Quim. Nova*, v. 32, p. 538-542, 2009.

85. ROCHA J.; ADAMS, J. M.; KLINOWSKI, J. **The Rehydration of Metakaolinite to Kaolinite: Evidence from solid-state NMR and cognate techniques.** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, v. 89, p. 260-274, 1990.

86. DÍAZ, F. R. V.; SANTOS, P. de S. **Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays.** *Quim. Nova*, v. 24, p. 345-353, 2001.

87. FJELLVÅG, H.; GRØNVOLD, F.; STØLEN, S. **On the crystallographic and magnetic structures of nearly stoichiometric iron monoxide.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 125, p. 52-57, 1996.

88. BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification.** 1 ed., London: Mineralogical Society, 1980.

89. KO, T. H.; CHU, H. **Characterization of southern Taiwan red soils as a regenerable sorbent for sorption of hydrogen sulfide from coal gas with spectroscopic techniques.** *Spectrochimica Acta Part A*, v. 62, p. 407-414, 2005.

90. HE, H. P.; GUO, J. G.; ZHU, J. X.; HU, C. HU **^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study of the thermal transformations of kaolinite from North China.** *Clay Minerals*, v. 38, p. 551-559, 2003.

91. CHAKRABORTY, B.; PULIKOTTIL, A. C.; VISWANATHAN, B. **Physico-chemical and MAS NMR characterization of mesoporous SAPOs.** *Applied Catalysis A: General*, v. 167, p. 173-181, 1998.

92. RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; FULLEN, M. A. **Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: A comparative study.** *Applied Clay Science*, v. 43, p. 228-237, 2009.

93. LIU, Q.; SPEARS, D. A.; LIU, Q. **MAS NMR study of surface-modified Calcined kaolin.** *Applied Clay Science*, v. 19, p. 89-94, 2001.
94. NEAL, G. S.; SMITH, M. E.; TRIGG, M. B.; DRENNANA, J. **Solid-state NMR Examination of the Formation of P-Sialon by Carbothermal Reduction and Nitridation of Halloysite Clay.** *J. Mater. Chem.*, v. 4, p. 245-251, 1994.
95. 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.
96. FROST, R. L. **Fourier transform Raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite.** *Clay and Clay Minerals*, v. 43, p. 191-195, 1995.
97. MADEJOVÁ, J. **FTIR techniques in clay mineral studies.** *Vibrational Spectroscopy*, v.31, p. 1-10, 2003.
98. TEMUJJINA, J.; JADAMBAA, Ts; BURMAA, G.; ERDENECHIMEG, S.; AMARSANA, J.; MACKENZIE, K. J. D. **Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia).** *Ceramics International*, v. 30, p. 251-255, 2004.
99. BURZO, E. **Phyllosilicates.** 1 ed., Berlin: Springer, 2007.
100. MAKÓ, É.; SENKÁR, Z.; KRISTÓF, J.; VÁGVÖLGYI, V. **Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, p. 362-370, 2006.
101. ERTL, G.; KNÖZINGER H.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**, vol. 2, 2 ed., Weinheim: Wiley, 2008.
102. FITZGERALD, J. J.; HAMZA, A I.; BRONNIMANN, C. E.; DEC, S. F. **Studies of the Solid/Solution "Interfacial" Dealumination of Kaolinite in HCl(aq) Using Solid-State ¹H CRAMPS and SP/MAS ²⁹Si NMR Spectroscopy.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 119, p. 7105-7113, 1997.
103. RANGSRIWATANANON, K.; CHAISENA, A.; THONGKASAM, C. **Thermal and acid treatment on natural raw diatomite influencing in synthesis of sodium zeolites.** *Journal of Porous Materials*, v. 15, p. 499-505, 2008.

104. SEELAN, A. K.; SEELAN, S. **Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media.** *Applied Catalysis A: General*, v. 270, p. 245-252, 2004.
105. TAN, J.; LIU, Z.; BAO, X.; LIU, X.; HAN, X.; HE, C.; ZHAI, R. **Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 53, p. 97-108, 2002.
106. 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.
107. TKÁČ, I.; KOMADEL, P.; MÜLLER, D. **Acid-treated montmorillonites – A study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR.** *Clay Minerals*, v. 29, p. 11-19, 1994.
108. VICENTE-RODRIGUEZ, M. A.; SUAREZ, M.; BAFIARES-MUFIOZ, M. A.; LOPEZ-GONZALEZ, J. D. **Comparative FT-IR study of the removal and structural modifications during acid silicates of octahedral cations treatment of several silicates.** *Spectrochimica Acta Part A*, v. 52, p. 1685-1694, 1996.
109. LUCACEL, R. C.; HULPUS, A. O.; SIMON, V.; ARDELEAN, I. **Structural characterization of phosphate glasses doped with silver.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 425-429, 2009.
110. MA, Y.; LI, N.; XIANG, S. **Synthesizing pure AlPO_4 -41 phase from the gels containing H_3PO_3 as the phosphorous source: A new reproducible route.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, p. 329-334, 2005.
111. VENKATATHRI, N. **Synthesis of AlPO_4 -31 from nonaqueous systems.** *Materials Letters*, v. 58, p. 241-244, 2003.
112. AKOLEKAR, D.; HOWE, R. F. **NMR investigation of substituted aluminophosphate AEL, ATS, ATN, AFS, AFY and GIS molecular sieves.** *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 93, 3263-3268, 1997.
113. WIJZEN, F.; KOCH, B.; ROCHA, J.; ESCULCAS, A.; LI, 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.

114. EMMERIK, T. J. V.; SANDSTRÖM, D. E.; ANTZUTKIN, O. N.; ANGOVE, M. J.; JHNSON, B. B. **³¹P Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of the Sorption of Phosphate onto Gibbsite and Kaolinite.** *Langmuir*, v. 23, p. 3205-3213, 2007.
115. LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, L. W. **Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-DIMETILFORMAMIDA.** *Química Nova*, v. 25, p. 893-896, 2002.
116. YUAN, P.; SOUTHON, P. D.; LIU, Z.; GREEN, M. E. R.; HOOK, J. M.; ANTILL, S. J.; Kepert, C. J. **Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with -Aminopropyltriethoxysilane.** *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 15742–15751, 2008.
117. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. ***Spectrometric identification of organic compounds.*** 7 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
118. RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; NAKAGAKI, S. **Investigação da atividade catalítica do óxido de bismuto em reações de transesterificação e esterificação metílica.** *Anais do 2º Simpósio Nacional de Biocombustíveis*, Recife: Associação Brasileira de Química, 2009.
119. MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. **Composição em Ácidos Graxos e Caracterização Física e Química de Óleos Hidrogenados de Coco Babaçu.** *Revista Ceres*, v. 53, p. 463-470, 2006.