

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

ATIVIDADE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA
TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA E ETÍLICA DO ÓLEO DE
SOJA

Aluna: Kenia Gabriela dos Santos
Orientador: Helton José Alves

PALOTINA-PR
Agosto de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

ATIVIDADE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA
TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA E ETÍLICA DO ÓLEO DE
SOJA

Aluna: Kenia Gabriela dos Santos
Orientador: Helton José Alves

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso Superior de
Tecnologia em Biocombustíveis da
Universidade Federal do Paraná – Setor
Palotina, como requisito parcial para
obtenção do grau de Tecnólogo em
Biocombustíveis.

PALOTINA-PR
Agosto de 2013

DEDICATÓRIA

- À Deus, pelo equilíbrio e pela força para vencer todos os obstáculos;
- Aos meus pais, Luiz Carlos dos Santos e Edinéia Regina de Castro dos Santos pelo constante apoio, amor e incentivo em todos os momentos;
- Ao meu irmão, Thales Gabriel dos Santos;
- Ao meu namorado, Eduardo De Rossi, pelo apoio, incentivo, paciência, dedicação e por fazer parte da minha vida.
- Aos meus avós, Edite Maria dos Santos e Alfeu Loevi dos Santos;
- Aos meus avós Joaninha Regina de Castro e Lazaro Alexandre de Castro, *in memoriam*;
- À minha tia, Cleuza Alexandre de Castro Royer;
- À minha madrinha, Neusa Maria dos Santos;
- Ao professor Helton pela confiança, paciência e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho;
- Aos professores que foram meus orientadores durante a graduação, Ivonete Rossi Bautitz, Adriana Ferla de Oliveira, Eliane Hermes, Leda Maria Saragiotto Colpini e Dilcemara Cristina Zenatti.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Helton José Alves pela oportunidade de realizar este trabalho sob sua orientação e pelos ensinamentos e dedicação.
- À professora Camila da Silva da Universidade Estadual de Maringá pelo fornecimento de alguns recursos para a realização de algumas análises deste trabalho;
- Eduardo De Rossi;
- Layane Crystini Antonio da Silva, Carolline Rodrigues Ranucci, Vinicius Kothe e Talita Colonelli pelo auxílio no desenvolvimento de algumas atividades laboratoriais;
- Irairde e Zeferino por me receberem em sua casa quando realizei parte do estágio em Maringá;
- Universidade Federal do Paraná, pelo fornecimento de recursos para que a pesquisa pudesse ser realizada.

RESUMO

O biodiesel é denominado uma mistura de ésteres derivados de fontes lipídicas, como óleos vegetais ou gorduras animais. O processo mais utilizado para sua produção é a reação de transesterificação. Normalmente, este método emprega o uso de metanol e a catálise homogênea, porém outros tipos de alcoóis e catalisadores podem ser utilizados nesta reação. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a síntese de ésteres metílicos e etílicos de soja, utilizando dois diferentes tipos de catalisadores heterogêneos, a peneira molecular mesoporosa [CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inox de 50 cm³ com registro de pressão autógena. As condições reacionais utilizando metanol foram temperatura de 80 °C com razão molar óleo/álcool de 1:12 e 1:9 para [CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila, respectivamente. Os tempos reacionais variaram de 1 e 2 horas. Com a aplicação do etanol manteve-se a massa de catalisador e algumas condições foram modificadas, como temperatura a 100 °C, razão molar de 1:15 e 1:12, tempo reacional de 4 horas, respectivamente. Os catalisadores foram caracterizados por meio das técnicas de fisissorção de N₂ (B,E.T), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As conversões de ésteres etílicos não mostraram-se tão favoráveis em relação aos ésteres metílicos. Com os catalisadores [CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila foram obtidos conversões de 6,4 e 63,3% com o uso de etanol, e 91,0 e 95,2% com metanol. A maior estabilidade no ensaio de lixiviação foi apresentada com a presença do etanol.

PALAVRAS-CHAVE: Etanol; metanol; catalisadores.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS	12
2.2 BODIESEL	13
2.3 PRODUÇÃO DE BODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO	15
2.4 CATALISADORES	16
2.4.1 Catálise homogênea.....	16
2.4.2 Catálise heterogênea.....	17
2.5 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS.....	19
2.6 ARGILAS MODIFICADAS.....	21
2.7 ÁLCOOIS	23
3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	25
3.1.1 Peneira Molecular.....	25
3.1.2 KF-Argila.....	26
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	26
3.2.1 Área superficial pelo método de B.E.T	26
3.2.2 Difração de raios X (DRX)	27
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
3.3 PRODUÇÃO DE ÉSTERES	27
3.3.1 Reagentes	27
3.3.2 Procedimento experimental	27
3.3.3 Quantificação em Ésteres.....	28
3.3.4 Atividade catalítica do KF na reação de transesterificação	29
3.3.5 Ensaio de lixiviação dos catalisadores	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	30
4.1.1 Área superficial.....	30
4.1.2 Difração de raios X.....	31
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	32
4.2 TRANSESTERIFICAÇÃO METÉLICA E ETÍLICA.....	33
4.3 TESTE CATALÍTICO COM FLUORETO DE POTÁSSIO.....	35

4.4	LIXIVIAÇÃO	37
5.	CONCLUSÃO	37
6.	REFERÊNCIAS	39

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Condições do meio reacional da produção de ésteres etílicos e metílicos.	28
TABELA 2. Carga de KF utilizada na avaliação catalítica.	30
TABELA 3. Transesterificação metílica e etílica com diferentes catalisadores heterogêneos ([CTA ⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila).....	33
TABELA 4. Conversão em ésteres da transesterificação com KF, KF-Argila e <i>argila in natura</i>	36
TABELA 5. Perda mássica realizada por meio do ensaio de lixiviação dos catalisadores [CTA ⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila com metanol e etanol.....	37

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Reação de síntese de biodiesel.....	15
FIGURA 2. Mecanismo da reação de transesterificação via catálise básica.....	17
FIGURA 3. Mecanismo de transesterificação via catálise heterogênea. “B” corresponde ao sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são os radicais.....	18
FIGURA 4. Representação esquemática da estrutura da peneira molecular mesoporosa MCM-41	20
FIGURA 5. Representação da estrutura da esmectita	22
FIGURA 6. Produção brasileira de etanol (m ³).....	24
FIGURA 7. Análise de DRX da peneira molecular mesoporosa [CTA ⁺]Si-MCM-41..	31
FIGURA 8. Difractogramas da argila <i>in natura</i> e do catalisador heterogêneo KF-Argila.	32
FIGURA 9. Micrografia da amostra [CTA ⁺]Si-MCM-41 (a) aumento de 10.000 X e (b) com aumento de 5.000 X.	32
FIGURA 10. Micrografia (a) Argila <i>in natura</i> e (b) KF-Argila com aumento de 10.000 X.....	33

LISTA DE ABREVIACOES

DRX	Difracção de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
BET	Brunauer-Emmett-Teller
GEE	Gases de Efeito Estufa
T	Temperatura
t	Tempo
KF	Fluoreto de Potássio
CTMABr	Brometo de cetiltrimetil amnio
EtOH	Etanol
TEOS	Tetraetilortossilicato
NH ₄ OH	Hidróxido de Amnio
rpm	Rotação por minuto

1. INTRODUÇÃO

A principal fonte energética mundial na atualidade é advinda de fonte fóssil, sendo que há uma elevada dependência desta fonte energética. No entanto, o desenvolvimento consistente de alguns países, pelo anseio da independência energética, e alternativas que tendam a minimizar a geração dos gases de efeito estufa (GEE), impulsionam o estudo e desenvolvimento dos combustíveis renováveis [1,2].

Entre os combustíveis alternativos têm-se os obtidos a partir da biomassa, e o biodiesel é um destes biocombustíveis que está sendo muito pesquisado e ganhando notoriedade, já fazendo parte da produção comercial brasileira em grande escala, possuindo elevado investimento no setor, devido à diversidade de matérias-primas, como os óleos e gorduras, vegetais ou animais [3].

Atualmente, o Brasil possui uma capacidade industrial de produção de biodiesel em torno de 7,40 milhões de m³/ano. A produção no ano de 2012 correspondeu a 2,71 milhões de m³ e em 2011 foi de 2,67 milhões de m³. Com o novo marco regulatório de biodiesel, onde a mistura passará de 5% para 7% o país tem condições para assegurar o abastecimento, apenas utilizando a capacidade não utilizada [4].

O biodiesel constitui-se de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa. Sua síntese pode ser por meio de diversos métodos. O processo de transesterificação de óleos vegetais é o mais utilizado, devido sua facilidade de aplicação e a disponibilidade da matéria-prima. A reação de transesterificação objetiva a redução da viscosidade dos óleos vegetais e aumento da volatilidade, obtendo-se quando em condições estequiométricas, apenas a glicerina como um coproduto [5-7].

A produção destes ésteres consiste na reação de fontes lipídicas com o álcool e a aplicação de um catalisador. O metanol e a catálise homogênea básica são os mais utilizados na reação de transesterificação, devido a razões técnicas e econômicas, porém este álcool apresenta alguns inconvenientes, devido à elevada toxicidade, a sua síntese é a partir de fontes não renováveis, além do Brasil não ser autossuficiente na produção deste álcool [8-10].

Uma rota alternativa ao processo de produção dos ésteres metílicos é a rota etílica. O etanol possui algumas características favoráveis em relação ao metanol,

pois não é tóxico, e é obtido através de fontes renováveis. O Brasil é considerado um dos maiores produtores de etanol do mundo, o que pode tornar viável a sua aplicação no processo de produção de biodiesel [11-13].

O processo de transesterificação empregando a catálise homogênea básica é mais utilizado, devido ao baixo custo e à capacidade de permitir a utilização de temperaturas e pressões menores, proporcionando um menor gasto energético [14, 15]. Embora a transesterificação básica tenha estas vantagens, há algumas desvantagens como produção de compostos indesejáveis, impossibilidade de reutilização do catalisador e dificuldade de purificação do biodiesel e glicerina [14].

Com isto, a busca por um processo que proporcione melhores rendimentos tem se intensificado e uma opção em substituição aos catalisadores homogêneos é a catálise heterogênea. Esta proporciona um biodiesel mais puro, o catalisador pode ser recuperado e reutilizado, além de contribuir para menor geração de resíduos durante a etapa de purificação do biodiesel [16-18].

Sendo assim, objetivou-se neste trabalho avaliar a síntese de ésteres alquílicos utilizando dois diferentes álcoois (metanol e etanol) e catalisadores heterogêneos [CTA⁺]Si-MCM-41 e a KF-Argila. Avaliando-se a conversão da transesterificação metílica e etílica, a atuação do fluoreto de potássio e a lixiviação dos catalisadores ao longo da reação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

A maior parte da energia consumida no mundo é oriunda de fontes fósseis, e uma maneira de minimizar esse consumo desenfreado é através da pesquisa e o desenvolvimento de biocombustíveis. Os fatores que tem contribuído para aumentar quantidade destes visa à redução dos problemas ambientais gerados pelo aumento das emissões dos gases poluentes, o crescimento da demanda energética mundial, o desenvolvimento agrícola, social e a insegurança energética [19].

A economia dos países é dependente da energia, isto a torna mais vulnerável aos choques de preço. A geração de energia renovável local tende a diminuir a

dependência externa de energia. No Brasil, as principais fontes renováveis de energia são utilizadas para geração de energia elétrica e no setor de transporte por meio de biocombustíveis, advindas de etanol e biodiesel [20].

O Brasil possui uma enorme capacidade para a produção de combustíveis oriundos da biomassa, porém explora menos de um terço de sua área agricultável, permitindo a instalação de novas áreas agrícolas para produção de energia sem competir com a produção de alimentos [21,22].

O Brasil é o quarto maior produtor de biocombustíveis, atrás dos Estados Unidos, Argentina e Alemanha, e possui capacidade de assumir a liderança mundial neste mercado. Uma das formas de incentivo para a produção de biodiesel é por meio da adição de biodiesel ao diesel mineral. Com isso, ocorrerá uma redução da importação de diesel, que atualmente corresponde a 20% do consumo interno de diesel.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) criado no ano de 2005, tem como os principais objetivos, organizar a cadeia produtiva de biodiesel, definir linhas de investimentos, estruturar a base tecnológica de produção e implantação do novo combustível. Este programa também tem cunho social, em 2011 cada família vinculada à produção de biodiesel recebeu em média R\$ 14.500,00, além de assistência técnica especializada. Este setor promoveu a geração aproximadamente 86 mil empregos naquele ano [23].

2.2 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível alternativo renovável, que pode ser utilizado em um motor de ignição a compressão (diesel) sem a necessidade de modificação. A sua constituição baseia-se em ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtidos por meio de óleos vegetais, gordura animal ou óleo residual. Este biocombustível tende a atender à crescente demanda energética da sociedade moderna de forma sustentável [5,6,24,25].

A matéria-prima é um dos fatores que contribuem para o elevado custo de produção de biodiesel, correspondendo a cerca de 70-85% do custo total da produção de biodiesel [26]. Os óleos mais empregados na produção de biodiesel

são: óleo de soja, canola, milho e palma; e as gorduras mais utilizadas são oriundas de aves, carnes bovina e suína [27].

No ano de 2012, o biodiesel brasileiro produzido correspondeu ao percentual de 70,5% oriundo da soja, seguida de 17,2% de sebo bovino e 4,5% de óleo de algodão [4]. A produção de biodiesel a partir de óleo vegetal de qualidade passa por uma série de processos químicos, o qual depende do tipo de matéria-prima. A composição química de óleo bruto afeta os parâmetros de processo, tipo de catalisador utilizado, a pureza do produto final e o rendimento [28].

O Brasil é considerado um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, porém a sua participação no mercado de exportação é dependente de auxílios governamentais. Os custos de produção seguem altos e para que o mercado interno continue crescendo é necessária aplicação de investimentos e ainda mais subsídios [29].

No primeiro quadrimestre do ano de 2013 o mercado de biodiesel mostrou-se positivo, apresentou um crescimento de 15% em relação ao mesmo período de 2012. Isto revela que a indústria brasileira de biodiesel encontra-se apta a elevação de responsabilidade na participação da matriz energética nacional [23].

Este biocombustível para ser utilizado deve, no Brasil, atender à especificação estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, conforme sua resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 – DOU 18.5.2012. Atualmente é adicionado a uma proporção de 5% ao diesel mineral, cuja origem é o petróleo, porém este valor será aumentado gradualmente [29].

As características físico-químicas do biodiesel são semelhantes ao combustível diesel, e isso possibilita a combinação do biodiesel ao diesel ou até mesmo o uso de biodiesel puro (B100), pois não requer significativas mudanças no motor diesel. Além disso, destaca-se por ser praticamente isento de enxofre, não ser tão facilmente inflamável e nem tóxico, possuir elevada biodegradabilidade e ser renovável. Outras características como, maior lubrificidade promovendo aumento da vida útil dos motores, há também a ampliação da vida útil do catalisador do sistema de escapamento [30].

As vantagens obtidas com a utilização do biodiesel são: geração de economia nas importações de diesel, favorecendo a balança comercial do país; a cadeia produtiva de biodiesel proporciona maior geração de empregos no campo, buscando a promoção de inclusão social; aprimoramento de novas tecnologias, fortalecendo a

indústria e a agricultura nacional; reduzindo o efeito estufa e proporcionando a preservação do meio ambiente e melhoria na qualidade do ar [31].

Existem três processos básicos para a produção de biodiesel: formação de micro emulsões, pirólise e transesterificação. Dentre esses, a transesterificação de triglicerídeos é o processo mais utilizado [32].

2.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO

O principal método de produção de biodiesel é a reação transesterificação que consiste na presença de óleos e gorduras, vegetais ou animais que reagem com álcool na presença de um catalisador formando produtos ésteres e como coproduto, o glicerol (Figura 1) [15,33]. Este processo resulta em ésteres de ácidos graxos, o que reduz a massa molecular para um terço em relação aos triglicerídeos, além de diminuir a viscosidade e aumentar a volatilidade, deixando o combustível com características próximas ao do diesel convencional [34].

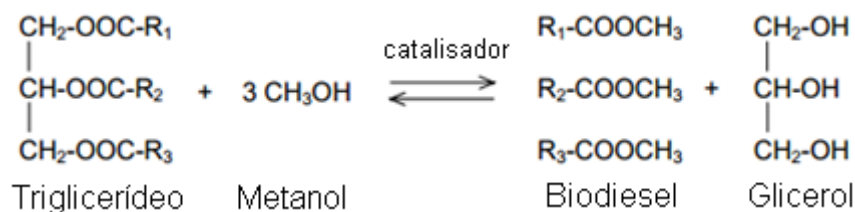


FIGURA 1. Reação de síntese de biodiesel [15].

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

A estequiométrica da reação de transesterificação requer uma razão molar entre óleo e álcool de 1:3 (1 mol de triglicerídeos para 3 mols de álcool), e um excesso de álcool deve ser adicionado, para deslocar o equilíbrio da reação em direção à produção de ésteres alquílicos [36].

O uso de álcool em excesso, favorece a formação de ésteres. A razão molar de álcool e óleo é dependente do tipo de catalisador. A aplicação de um catalisador é um aspecto muito importante na produção de biodiesel, proporcionando uma melhora no rendimento do produto e o aumento de velocidade da reação, uma vez

que, sob condições ambientais o processo é lento devido principalmente à imiscibilidade do álcool e óleo [15].

2.4 CATALISADORES

Os catalisadores utilizados em reações químicas podem ser classificados como homogêneos (quando o catalisador e os reagentes formam apenas uma fase) e heterogêneos (quando o catalisador e os reagentes apresentam-se em fases diferentes). Estes catalisadores podem ser de caráter ácido ou básico [37].

2.4.1 Catálise homogênea

A produção de biodiesel por meio da catálise homogênea básica é a mais difundida, devido ao baixo custo e a capacidade de permitir condições reacionais como, temperaturas e pressões mais amenas [15,38]. Embora a transesterificação empregando a catálise básica homogênea proporcione bons rendimentos, existem algumas desvantagens: a remoção do catalisador é necessária, os produtos gerados apresentam maior grau de impurezas principalmente quando o processo emprega óleo/gordura ricos em ácidos graxos livres e água. A eficiência da reação decresce, pois ocorre a geração de compostos indesejáveis, como sabões [14,39]. Esta é muito utilizada na reação de transesterificação descontínua, à pressão ambiente e temperatura de 60 °C a 70 °C, com excesso de metanol [28].

Na Figura 2 observa-se o mecanismo proposto para a reação de transesterificação por meio do uso de catalisador básico, onde ocorrem três ciclos com quatro etapas em cada. Na primeira etapa o álcool reage com a base formando um alcóxido. Em seguida, o grupo acila do triglicerídeo sofre ataque nucleofílico do alcóxido, que gera um carbono sp^3 intermediário. Na terceira etapa, este carbono sofre rompimento da sua ligação com o oxigênio, formando um diglicerídeo e uma molécula de éster (biodiesel). Na última etapa, o diglicerídeo sofre o ataque nucleofílico do ácido conjugado (BH^+), formado na primeira etapa. Desta forma se completa o primeiro ciclo reacional, repetindo-se o mesmo processo para o

diglicerídeo e o monodiglicerídeo. No fim, obtêm-se uma molécula de glicerol e três de ésteres.

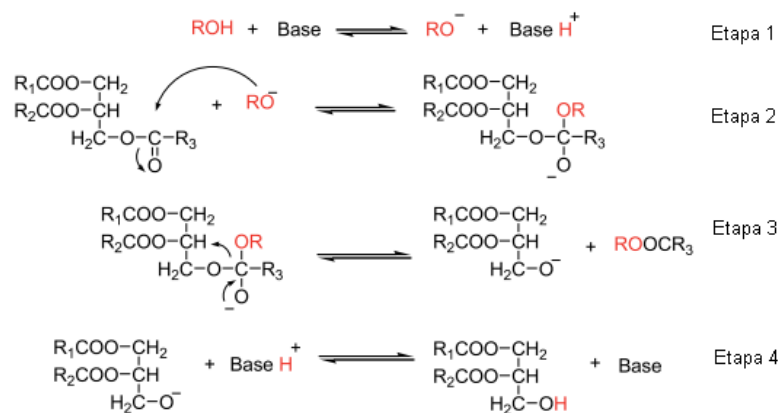


FIGURA 2. Mecanismo da reação de transesterificação via catálise básica [40].

A catálise homogênea ácida exige baixas temperaturas entre 55 e 80 °C e pode ser realizado à pressão atmosférica, a quantidade de ácidos graxos livres no meio não é relevante, porém a razão molar óleo/álcool é elevada (1:30), as concentrações de catalisador são aumentadas e a cinética da reação é lenta, ocorrendo normalmente em torno de 3 horas [17].

Os catalisadores homogêneos de transesterificação de óleos vegetais estão associados com muitos problemas que implicam em elevados custos de produção; e sobre o estudo de catalisadores heterogêneos observa-se um aumento crescente, a fim de aliviar os problemas causados pelo uso da catálise homogênea [41,42].

2.4.2 Catálise heterogênea

Os catalisadores heterogêneos têm sido estudados para aplicação ao processo de transesterificação com o objetivo de minimizar/eliminar os problemas gerados pela catalise homogênea. Algumas vantagens do uso da catálise heterogênea é a facilidade da recuperação do catalisador, pelo fato de encontrar-se em uma fase diferente do meio reacional, reutilização, diminuição de custos de purificação, a não formação de emulsões, melhor qualidade dos ésteres e do glicerol, e contribuição para redução de problemas ambientais [18,43].

As condições requeridas para este tipo de catálise são mais severas, a atividade catalítica é menor, o tempo de reação é maior e há uma maior dificuldade de transferência de massa com relação aos catalisadores homogêneos. A capacidade dos catalisadores heterogêneos está relacionada à presença dos sítios ácidos ou básicos presentes. A eficiência de um catalisador depende também de fatores como a área superficial, tamanhos de poros e volume dos poros, dentre outros [16,41,44].

Há muitos compostos químicos que têm sido estudados como catalisadores que possuem potencial para a realização de produção de biodiesel, podem-se citar: zeólitas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, bases orgânicas, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e óxidos oriundos da calcinação de HDLs [45].

Na Figura 3 verifica-se o mecanismo de transesterificação metílica via catálise heterogênea básica de Lewis. Primeiramente, no meio reacional ocorre a interação do sítio básico de Lewis do catalisador com a molécula de metanol (álcool), que contribui ao ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do triglicerídeo. Com isto, um intermediário tetraédrico é formado que em seguida, origina uma molécula de éster e um íon alcóxido. Este íon remove um próton da superfície do catalisador, dando origem a outra molécula de álcool. O catalisador regenera o seu sítio básico e novamente reage em um novo ciclo do processo.

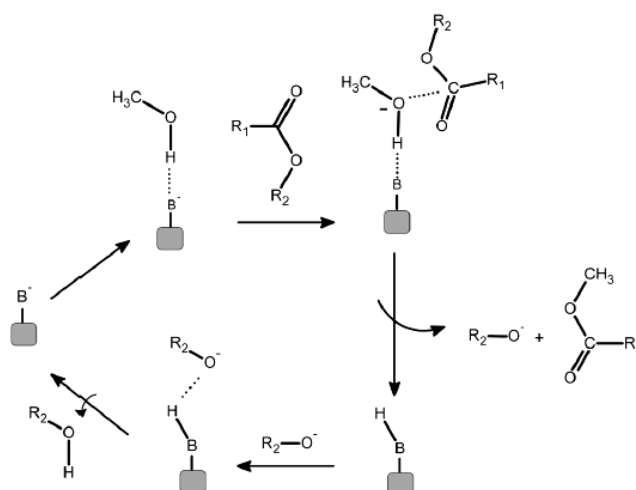


FIGURA 3. Mecanismo de transesterificação via catálise heterogênea. “B” corresponde ao sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são os radicais [36].

Os catalisadores heterogêneos básicos geralmente sofrem o efeito de lixiviação. Muitos trabalhos têm sido publicados com relação a este tipo de catálise, envolvendo óxidos individuais de metal, óxidos metálicos mistos, zeólitas, halogenetos metálicos suportados e hidrotalcitas [46].

Albuquerque *et al.* [47], testaram a aplicação do catalisador heterogêneo SBA15-14CaO na reação de transesterificação do óleo de mamona e girassol. Os valores de conversão foram de 65,7 e 95% após 1 e 5 horas, respectivamente. LIU, X. *et al.*, [48] avaliaram a produção de biodiesel utilizando o catalisador CaO, com temperatura a 65 °C e tempo de reação de 30 minutos, o rendimento foi de 98%. O estudo de Suppes *et al.* [49], baseou-se na transesterificação de ETS-10 zeólita, o rendimento obtido correspondeu a 95%, utilizando temperatura de 120 °C, por 24 horas de reação.

Os catalisadores ácidos podem ser de Lewis e de Bronsted, possuem uma atividade catalítica menor que os catalisadores básicos heterogêneos [17]. JITPUTTI *et al.* [50], trabalharam com o catalisador ZrO₂ a 200 °C e com 1 hora de reação o rendimento correspondeu a 64,5%. Já GOMBOTZ *et al.* [51], obtiveram 87-92% de rendimento, com 260 °C e 35 minutos de reação utilizando MnO-TiO.

Diversos trabalhos na literatura foram realizados para determinar melhores condições de obtenção, produção e desenvolvimento do biodiesel. Ghesti *et al.* [13] obtiveram 97% de conversão de ésteres etílicos com a utilização da zeólita Ba/USY. Colombo e Barros [14] aplicaram a combinação de hidróxido de potássio e argila na transesterificação metílica, e a conversão foi acima de 92%. A transesterificação com a catálise heterogênea é uma alternativa aos processos de produção, aplicando-se a rota etanóica ou metanóica [52]. Muitos estudos têm demonstrado que a metanólise combinada com catalisadores heterogêneos tem se mostrado eficiente e estudos relacionados a etanólise é limitada [53].

2.5 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS

O conceito sobre o que são peneiras moleculares iniciou-se em 1932 por McBain, cujos sólidos porosos são capazes de adsorver moléculas seletivamente. As primeiras formas sintéticas de peneiras moleculares mesoporosas ocorreram na década de 80 e 90, com a necessidade de gerar estruturas com poros maiores, com

o intuito de atender as exigências ambientais nos processos de purificação do petróleo [54].

As peneiras moleculares podem ser classificadas em função do tamanho de poro, sendo microporosas (< 2 nm), mesoporosas (2 a 50 nm) ou macroporosas (> 50 nm). Com isto, uma nova classe de peneiras foi criada em 1991, a família M41S obtida é composta por três mesofases: hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) [55].

Além disso, têm se destacado por serem consideradas promissoras como suportes catalíticos para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos e proporcionam aumento significativo na seletividade à formação de produtos com menor diâmetro cinético, devido a limitações estéricas e difusionais nos poros do catalisador. Com isso alguns estudos têm utilizado estas em processos de produção de biodiesel [56]. Na Figura 4 observa-se a estrutura hexagonal da peneira molecular mesoporosa MCM-41.

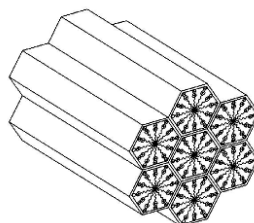


FIGURA 4. Representação esquemática da estrutura da peneira molecular mesoporosa MCM-41 [57].

Normalmente, a síntese dessas peneiras ocorre com a atuação de quatro reagentes essenciais: uma fonte de sílica, um agente mineralizante, um solvente e o direcionador de estrutura. A fonte de sílica corresponde às unidades para construção das paredes do material; o agente mineralizante tem o objetivo de tornar a sílica solúvel, que conseqüentemente faz com que esta se associe com as moléculas de surfactantes; o direcionador, também denominado surfactante, são moléculas anfílicas que são capazes de interagir duplamente e controlar o tamanho do poro do material [58].

As peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 são caracterizadas pela elevada área superficial, grande diâmetro de poros e consideráveis estabilidades térmica e hidrotérmica e apresentam poros unidirecionais [59]. A utilização destes

materiais para a produção de biodiesel tem sido estudada em reações que podem envolver moléculas de alto peso molecular, como é o caso dos triglicerídeos [58].

Um estudo com a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja com a utilização de catalisadores heterogêneos MCM-41 e 5%MoMCM-41 apresentaram conversões de 96% e 49%, respectivamente [60]. Georgogianni *et al.* [61], utilizam o catalisador Mg/MCM-41 e o rendimento da reação correspondeu a 19 e 85% em tempo de 5 e 24 horas, respectivamente. Reis e Soares [62], obtiveram uma conversão de apenas 50% utilizando a peneira molecular MCM-41.

2.6 ARGILAS MODIFICADAS

As argilas têm sido estudadas como suportes para catalisadores, principalmente na indústria petroquímica, onde são utilizadas com grandes vantagens na produção de gasolina e como descorante de óleo, embora o seu uso nos processos catalíticos seja limitado por suas características químicas e estruturais, e pelas possíveis alterações da sua superfície. É importante citar que em poucos casos as argilas são ativas na sua forma natural, necessitando, quase sempre, de tratamentos químicos baseados na sua capacidade de troca iônica [63,64].

As principais propriedades primárias das argilas são: composições químicas e mineralógicas; granulometria; capacidade de troca de cátions; área superficial específica; sais solúveis e quantidade de matéria orgânica. É um material natural, caracterizado por apresentar granulometria fina e quando em contato com a água adquire um aspecto de plástico [65].

Os catalisadores heterogêneos baseados em argilas têm recebido uma atenção, devido à sua compatibilidade com o ambiente, o baixo custo, a seletividade, a estabilidade térmica e de reciclagem [66].

Um das argilas que vem sendo estudada como suporte de catalisadores são as bentonitas, que são argilominerais do grupo de esmectitas caracterizadas com estrutura lamelar e possuem granulometria inferior a 2 μm . Estas possuem um potencial negativo que resulta na deficiência de carga, que é compensado pela adsorção de cátions sobre a superfície da própria argila, este processo é denominado troca iônica [67].

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

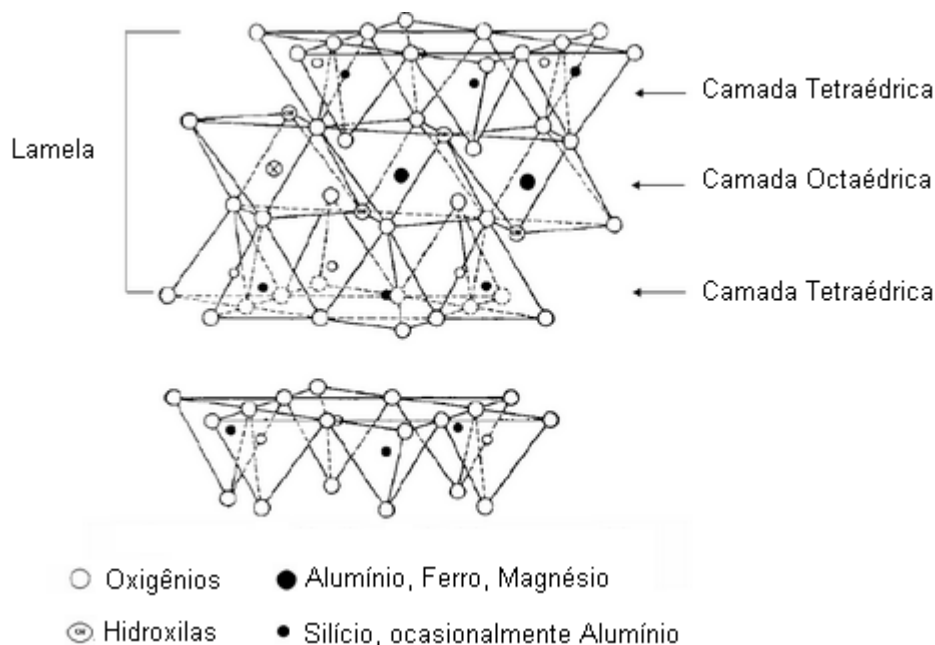


FIGURA 5. Representação da estrutura da esmectita [68].

Os fatores que influenciam na atividade catalítica da argila estão relacionados à sua constituição química e mineralógica. Os principais elementos contidos nas argilas são SiO_2 e Al_2O_3 que influenciam na basicidade deste material. Os tratamentos aplicados às argilas tendem a melhorar o desempenho catalítico destas nas reações envolvidas. Uma das formas de tratamentos é ativação da argila através de sais inorgânicos que geram uma desorganização das estruturas e a criação de mesoporos [69].

Um dos tratamentos estudado é a impregnação com fluoreto de potássio na argila. Onde se suponha que os íons fluoretos ligam-se aos íons de silício presentes na argila, originando a ligação Si-F [70]. A aplicação da argila montmorilonita KSF para a produção de biodiesel metílico de óleo de palma apresentou rendimento de 79,6% com as seguintes condições: 190 °C, tempo reacional de 3 horas, razão molar óleo/álcool de 1:8 e 3% (m/m) de catalisador [71].

2.7 ÁLCOOIS

O processo de transesterificação pode ocorrer com vários tipos de álcoois como metanol, etanol, propanol e butanol [5]. O metanol é predominantemente utilizado no processo de produção de biodiesel, pois torna o processo mais simples e eficiente. Além disso, é preferível devido às suas propriedades físico-químicas, ao baixo custo, as condições reacionais amenas, facilidade de separação de fases, menor tempo de reação, pequeno excesso no processo e alta conversão dos triglicerídeos em ésteres [33,37].

O metanol normalmente é obtido de fontes não renováveis, a partir do gás natural ou do carvão do gás de síntese. Com isto, o biodiesel obtido por meio deste álcool, não pode ser considerado integralmente de carbono neutro. Algumas desvantagens de sua utilização estão associadas ao seu baixo ponto de ebulição, que gera um grande risco de explosão e sua toxicidade. Têm-se estimulado o estudo da aplicação do etanol para a produção de biodiesel [33,37,72,73].

O etanol pode ser utilizado no processo de transesterificação sem gerar mudanças nas propriedades do biodiesel. É caracterizado com baixa toxicidade, é oriundo de fontes renováveis (cana-de-açúcar, sorgo sacarídeo, beterraba açucareira), exercendo um efeito menos prejudicial sobre o meio ambiente, sendo uma alternativa para a produção de combustíveis [5]. O uso de um álcool superior requer temperaturas mais elevadas ou um catalisador diferente deve ser empregado para atingir velocidades de reação comparáveis com a utilização de metanol [74].

Os ésteres etílicos possuem algumas propriedades que apresentam melhores condições que os ésteres metílicos, como: maior número de cetano e poder calorífico, melhor lubrificação e de ponto a frio, além de apresentar também uma maior viscosidade [75].

Com relação ao processo de produção de biodiesel, a transesterificação etílica é mais complexa, pois apresenta maiores dificuldades técnicas. Estas estão relacionadas com o maior tamanho da cadeia carbônica; dificuldades de separação das fases entre o biodiesel e o glicerol e a recuperação e purificação do etanol, que forma mistura azeotrópica com a água; a formação de uma emulsão estável durante o processo; maior tempo de reação; maior gasto energético e maiores custos em relação ao metanol [53,75,76].

A importação brasileira de metanol aumentou com o início da produção de biodiesel no Brasil. Em 2009, a importação correspondeu a 457 milhões de litros de metanol, sendo que 153 milhões foram destinados à produção de biodiesel. Isto representou uma despesa total de 98 milhões de dólares para a balança comercial brasileira [77]. Segundo Carramenha [78], no Brasil, o etanol é obtido em grande escala por meio de processos eficientes e sustentáveis.

Segundo Silva e Strchman [79], a produção de cana-de-açúcar gera um menor custo de biomassa quando comparado ao custo de produção, proporcionando ao Brasil vantagem de produção de etanol em relação aos demais países. A produção de etanol anidro teve um aumento dos 7 mi m³ no ano de 2009 para 8,6 mi.m³ em 2012 [80]. Os países que mais produzem etanol no mundo são Estados Unidos e Brasil [81]. Na Figura 6 verifica-se a produção brasileira de etanol no ano-safra de 07/08 a 12/13.

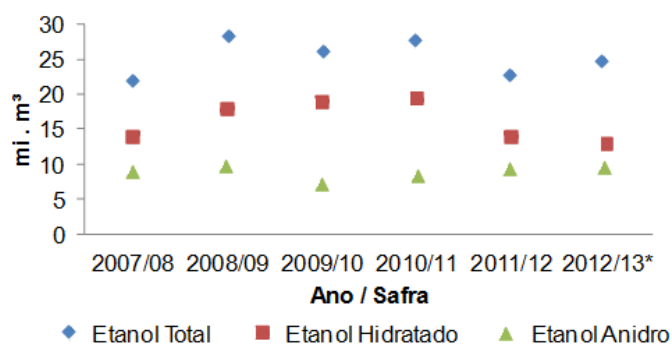


FIGURA 6. Produção brasileira de etanol (m³).

FONTE: Adaptado de Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento [82].

A substituição do metanol pelo etanol na produção de biodiesel pode promover o aumento do ciclo de vida do biodiesel brasileiro, tornando-o mais renovável, eficiente do ponto de vista energético e menores emissões de gases de efeito estufa. Além disso, as vantagens com a utilização do etanol relacionam-se com a geração de divisas com a redução das importações de metanol, geração de empregos no país, o desenvolvimento de tecnologia de transesterificação nacional e com potencial de ser exportada, menores impactos provocados pelo etanol em casos de acidentes, além da renovabilidade do etanol [75].

Tanto o etanol quanto o metanol não são miscíveis com os triglicerídeos, à temperatura ambiente, para aumentar a interação do catalisador e a mistura de reação é necessário promover a agitação da mistura para aumentar a transferência

de massa [83,84]. A condição reacional envolvendo o etanol requer temperaturas e tempo de reação elevados, além de excesso de álcool [78].

O etanol anidro é considerado mais eficiente na produção de biodiesel em relação ao álcool hidratado, pois a presença de água tende a comprometer a velocidade e o rendimento da reação. Segundo Macedo e Nogueira [85], os ésteres metílicos são caracterizados com maior desempenho em relação aos ésteres etílicos.

A produção de biodiesel etílico é mais complexa em relação à obtenção de biodiesel metílico. Contudo, as reações químicas para obtenção de ambos os ésteres são equivalentes, uma vez que, as propriedades de cada um são similares como combustíveis [85].

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

3.1.1 Peneira Molecular

Para preparo da peneira molecular mesoporosa, MCM-41, adotou-se o método de Grün *et al.*, [86]. Os reagentes utilizados foram CTMABr – 99% Sigma (agente direcionador), NH_4OH – 29% Fmaia (agente mineralizante), TEOS - 98% Acros Organics (tetraetilortosilicato) como fonte de sílica, EtOH absoluto – 96% (álcool etílico) como co-solvente do TEOS e água ultra-purificada. O CTMABr foi dissolvido em água e adicionou-se uma solução de álcool etílico/ NH_4OH . Esta mistura foi submetida à agitação por 15 minutos a 30 °C. Na sequência, o TEOS foi adicionado ao meio reacional permanecendo por mais 2 horas em agitação. O gel formado foi filtrado e lavado com 400 mL de água e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

3.1.2 KF-Argila

A argila bentonita foi submetida a uma etapa de secagem na estufa 110 °C por 24 horas. Após a etapa de secagem a amostra passou por um tratamento com o sal inorgânico (KF – 98% Synth). Inicialmente preparou-se uma suspensão de 15% (m/v) da peneira calcinada em solução de KF 1,5 mol.L⁻¹, a qual permaneceu sob agitação constante em um sistema de refluxo a 80 °C por 30 minutos. Em seguida, a suspensão passou por uma etapa de remoção de água que consiste em mantê-la em uma chapa de aquecimento com agitação, e após está remoção a amostra foi submetida a secagem completa em estufa elétrica a 110 °C durante 24 horas. Posteriormente a amostra foi desaglomerada.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Por meio da caracterização físico-química dos catalisadores, é possível determinar algumas de suas principais propriedades como, a estabilidade térmica, acidez, área superficial, porosidade. Vários métodos analíticos são utilizados para caracterizar a MCM-41 e KF-Argila. Neste trabalho, foram realizadas análises de fisissorção de N₂ pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1 Área superficial pelo método de B.E.T

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador é muito importante, pois a dimensão das partículas/porosidade está relacionada diretamente ao acesso dos centros ativos. A área específica de um catalisador constitui-se do somatório das áreas específicas externas e internas de um catalisador. Para determinação da área superficial para dos catalisadores heterogêneos envolvidos neste trabalho foi utilizado um equipamento Quantachrome Corporation modelo Nova-2000.

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

Para análise da peneira molecular mesoporosa MCM-41 realizou-se esta análise por meio de um Difratorômetro Rigaku Geingerflex (radiação de Cu K α 45kV-25mA) com varredura de $1,5^\circ < 2\Theta < 40^\circ$ com velocidade de 1 °/minuto. E para o catalisador heterogêneo KF-Argila foi realizada em equipamento Siemens Kristalloflex, no intervalo de $4^\circ < 2\Theta < 40^\circ$, com radiação K α do cobre ($\lambda = 1,54056$ nm, 40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de 0,5°/min.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises realizadas por MEV visam o estudo morfológico da textura e topografia de superfície dos pós e filmes dos materiais. A realização destas análises ocorreu por meio de um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440. As amostras foram suspensas em metanol e depositadas sob um porta-amostra, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície. As imagens foram obtidas com aumentos entre 5000 X e 50000 X.

3.3 PRODUÇÃO DE ÉSTERES

3.3.1 Reagentes

Para as reações de transesterificação foram utilizados como reagentes óleo de soja refinado, obtido em mercado local, álcool metílico (99,8%) e etílico (99,5%). Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

3.3.2 Procedimento experimental

As reações de produção de ésteres neste trabalho foram realizadas por rotas etílica e metílica. Inicialmente os catalisadores foram colocados em uma estufa a

110 °C por 12 horas para a secagem destes. A etapa seguinte consistiu no preparo da mistura reacional.

Para as reações de transesterificação metílica com a presença das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 e KF-Argila, o meio reacional caracterizou-se com razão molar óleo/álcool de 1:12 e 1:9, massa de catalisador correspondeu a 5% e 15%, respectivamente (Tabela 1), mantendo-se a temperatura constante de 80 °C e tempos de reação de 1 e 2 horas. E para a transesterificação etílica a razão molar óleo/álcool foi de 1:15 e 1:12 para a peneira molecular [CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila, respectivamente com temperatura a 100 °C em tempo reacional de 4 horas.

As condições utilizadas para a transesterificação metílica deste trabalho foram baseadas em trabalhos realizados na Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, trabalhos intitulados “Síntese e caracterização de peneiras moleculares da família M41S e aplicação na reação de transesterificação para produção de biodiesel” e “Atividade do catalisador KF-SiO₂ na reação de transesterificação”, de autoria de Vinicius Kothe e Caroline Rodrigues Ranucci, respectivamente.

TABELA 1. Condições do meio reacional da produção de ésteres etílicos e metílicos.

Catalisador	% Catalisador	Razão molar óleo/álcool	t (h)	T (°C)	Tipo de álcool
MCM-41	4	1:12	1 e 2	80	Metanol
	4	1:15	4	100	Etanol
KF-Argila	15	1:9	1 e 2	80	Metanol
	15	1:12	4	100	Etanol

Todo o procedimento de produção de éster foi conduzido em um reator de aço inox de 50 cm³ com registro de pressão autógena. Ao término da reação, o catalisador foi separado da mistura por meio de filtração à vácuo e em seguida, a mistura reacional foi centrifugada por 15 minutos a 3.000 rpm, de modo a facilitar a separação do éster e glicerina. Os ésteres obtidos foram tratados com sulfato de sódio anidro para remoção de umidade e na sequência o álcool em excesso foi eliminado por evaporação.

3.3.3 Quantificação em Ésteres

Para a etapa de preparo da amostra, foi coletado cerca de 300 mg, oriunda após a purificação da mistura de ésteres, e adicionou-se a um balão volumétrico de

10 mL e o volume do mesmo foi completado com n-heptano. Em seguida, 100 µL dessa solução foram transferidos para um balão de 1 mL, juntamente com 100 µL de solução de heptadecanoato de metila (padrão interno) na concentração de aproximadamente 13.000 mg/L. O volume do balão foi novamente completo com n-heptano. Em seguida, 2 µL de solução foram injetados em duplicata no cromatógrafo a gás Agilent GC 7890 A com detector de ionização de chama, coluna capilar ZB-WAX (Zebron) (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm), injeção split, 1:50, temperatura da coluna de 160 a 230 °C, numa taxa de 4 °C/min e foi mantida na temperatura final por 3 minutos. Gás de arraste: hélio, a 1,5 mL/min, temperatura do injetor: 250 °C. A conversão de ésteres foi determinado conforme a EN 14 103 (2001) por meio da Equação 1.

$$\text{Conversão(\%)} = \left(\frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \frac{C_{PI}}{C_{amostra}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, $\sum A$ = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0) e do padrão interno (C17:0), A_{PI} = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila), C_{PI} = Concentração do Padrão Interno na amostra injetada (mg/L) e $C_{amostra}$ = Concentração da amostra injetada (mg/L).

3.3.4 Atividade catalítica do KF na reação de transesterificação

Com o intuito de avaliar a capacidade catalítica do fluoreto de potássio, foram realizados experimentos utilizando-o sem aplicação em suporte. KF-Argila e argila *in natura* foram testadas na reação de transesterificação com dois diferentes tipos de alcoóis, o metanol e etanol. Na Tabela 2 verifica-se as cargas de KF utilizadas para estes procedimentos. A massa de 1,17 g de KF é a quantidade impregnada na argila e 2,45 g é mais que o dobro deste valor para avaliar a diferença de massa do KF na reação. As condições reacionais foram: para o metanol a razão molar óleo/álcool de 1:9 e para o etanol de 1:12, com tempo reacional de 1 e 4 horas, e temperatura de 80 e 100 °C, respectivamente.

TABELA 2. Carga de KF utilizada na avaliação catalítica.

Amostras	Álcool	Razão molar óleo/álcool	t (h)	Carga de KF (g)
Argila <i>in natura</i>	Metanol	1:9	1	0
	Etanol	1:12	4	
KF-Argila	Metanol	1:9	1	1,17
	Etanol	1:12	4	
KF	Metanol	1:9	1	2,45
	Etanol	1:12	4	

3.3.5 Ensaio de lixiviação dos catalisadores

Os catalisadores heterogêneos destacam-se pela sua capacidade de recuperação e reutilização após uma ou mais reações. Com o intuito de verificar a estabilidade e a atividade catalítica da peneira molecular mesoporosa [CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila foram realizados ensaios de lixiviação para estes catalisadores.

Inicialmente, pesou-se 1,39 g de cada catalisador e foram colocados em um papel filtro quantitativo, sendo estes fechados com várias dobras. Em seguida, manteve-se as amostras em um sistema de refluxo em soxhlet com 150 mL de metanol ou etanol por um tempo de 10 horas. Ao término do refluxo, as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 48 horas. Após esse período, pesou-se novamente as amostras para a avaliação da perda mássica dos catalisadores.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Área superficial

As propriedades texturais como área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros possuem uma relação com a atividade realizada pelos catalisadores. A peneira molecular mesoporosa [CTA⁺]Si-MCM-41 foi caracterizada com área superficial de 36,834 m².g⁻¹, volume dos poros de 0,03362 cm³.g⁻¹; e o

diâmetro dos poros de 19,64 Å encontra-se na faixa do tamanho das mesoporosas, que é de 2 a 50 nm.

A área superficial da argila *in natura* foi de 44,219 m².g⁻¹ e após o tratamento salino, correspondeu a 4,940 m².g⁻¹. Esta redução era esperada, uma vez que, após a impregnação do KF na argila, este tende a preencher os espaços vazios encontrados na argila. Devido a problemas operacionais não foi possível determinar o volume e diâmetro dos poros do catalisador KF-Argila.

4.1.2 Difração de raios X

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 apresenta três picos diferentes, o pico 100 é o mais intenso, e os outros dois são menos intensos com reflexões de 110 e 200. O difratograma de raios X da [CTA⁺]Si-MCM-41 está contido na Figura 7.

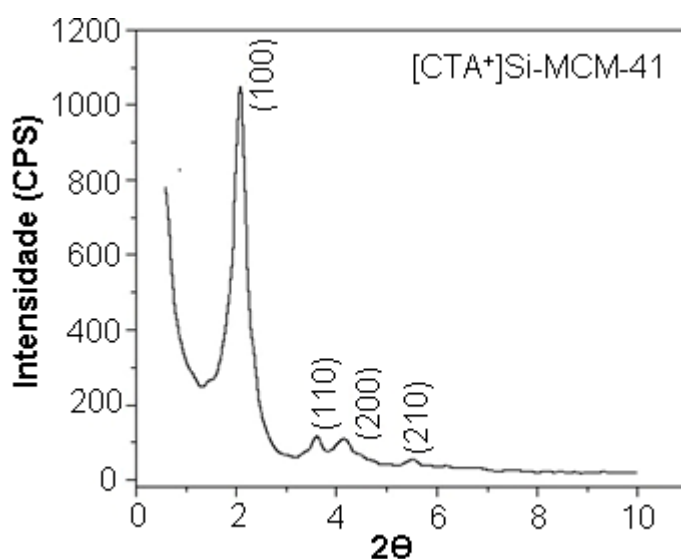


FIGURA 7. Análise de DRX da peneira molecular mesoporosa [CTA⁺]Si-MCM-41.

Estes picos são característicos da MCM-41, pois é consequência da forma hexagonal ordenada. Por meio desta análise é possível verificar o grau de organização do material [87].

A argila *in natura* e na argila com KF foram identificados os seguintes compostos: montmorilonita (Na-Mg-Al-Si₄O₁₁), quartzo (SiO₂) e albita (Na(AlSi₃O₈)), um tipo de feldspato, ambos típicos de argilas bentoníticas. Na Figura 8 verifica-se a

comparação entre os picos da argila *in natura* e após o tratamento salino. Na amostra impregnada, nota-se o aparecimento de dois picos atribuído a uma fase cristalina formada por Fe, F e K, logo acima de 30 °, que não existia antes do tratamento da argila.

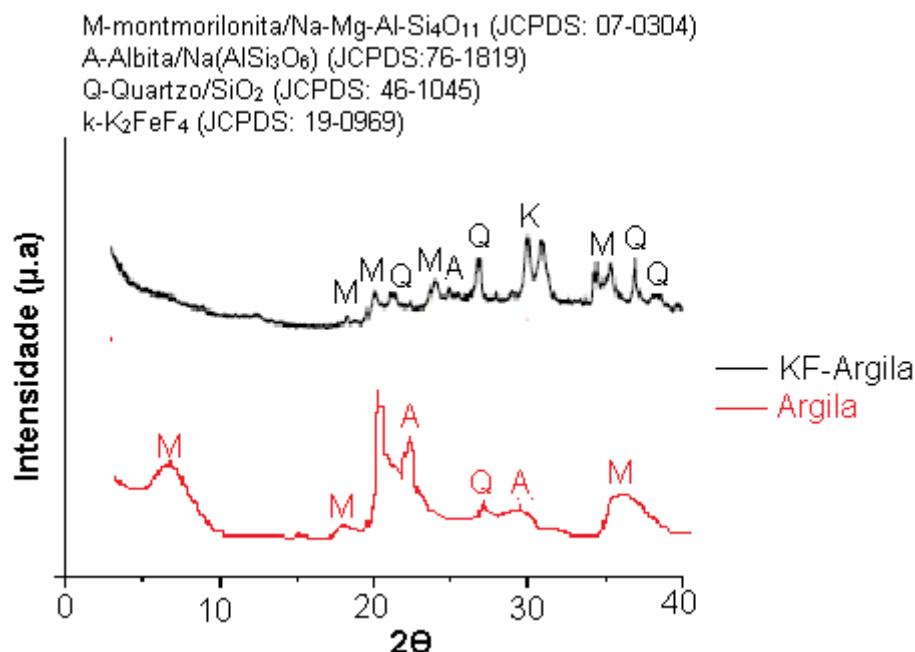


FIGURA 8. Difratogramas da argila *in natura* e do catalisador heterogêneo KF-Argila.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, é possível observar por meio da Figura 9 que as partículas estão distribuídas de forma homogênea, possuem aspecto esférico, além disso, o tamanho destas partículas é menor que 1 μm , características que denominam uma [CTA⁺]Si-MCM-41.

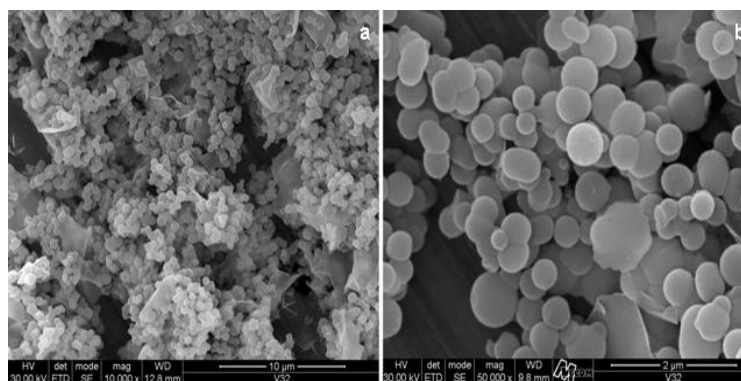


FIGURA 9. Micrografia da amostra [CTA⁺]Si-MCM-41 (a) aumento de 10.000 X e (b) com aumento de 5.000 X.

Através da Figura 10 é possível visualizar o aspecto das partículas da argila *in natura* (a) e a argila após a impregnação com KF (b). Percebe-se na presença do KF que há uma maior aglomeração das partículas, apresentando uma maior rugosidade do material.

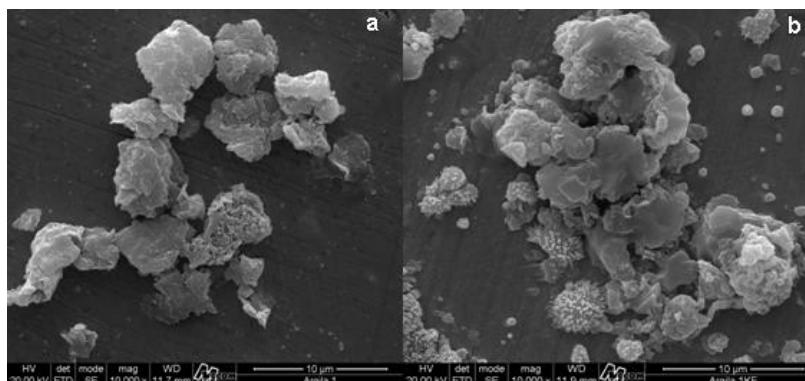


FIGURA 10. Micrografia (a) Argila *in natura* e (b) KF-Argila com aumento de 10.000 X.

4.2 TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA E ETÍLICA

Os resultados de conversão da reação de transesterificação metílica e etílica do óleo de soja, estão descritos na Tabela 3.

TABELA 3. Transesterificação metílica e etílica com diferentes catalisadores heterogêneos ([CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila).

Catalisador	Tipo de álcool	t (h)	Conversão (%)
[CTA ⁺]Si-MCM-41	Metanol	1	81,2
	Metanol	2	91,0
	Etanol	4	6,4
KF-Argila	Metanol	1	85,2
	Metanol	2	95,2
	Etanol	4	63,3

Os resultados obtidos mostraram que, tanto com o uso da peneira molecular [CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila, o tempo reacional foi um dos fatores que influenciaram na produção de ésteres metílicos. Com maior tempo das reações a produção apresentou-se mais favorável, elevando a conversão em 10% para os dois catalisadores estudados.

Na peneira molecular mesoporosa há elevadas concentrações de ânions SiO⁻ na sua superfície e o fato do direcionador estar contido neste material, a atividade

catalítica obtida é oriunda dos grupos SiO^- localizados nas entradas dos poros. E como o cátion CTA^+ do direcionador é uma molécula grande, a interação com o ânion SiO^- é pequena, deixando-o mais disponível para a atividade catalítica [57].

Em geral, a maior dificuldade por parte do etanol em quebrar a molécula de triacilglicerídeo, diacilglicerídeo e monoacilglicerídeo, ao longo da reação, é contornada com o aumento da razão molar óleo/álcool de 1:6 [70,88].

Na Tabela 3 verifica-se os resultados obtidos do monitoramento da reação de transesterificação de óleo de soja com etanol catalisada pela peneira molecular mesoporosa $[\text{CTA}^+]\text{Si-MCM-41}$ e KF-Argila, com razão molar óleo/álcool de 1:15 e 1:12, usando 4% e 15% do catalisador em relação a massa do óleo, respectivamente. Com tempo reacional de 4 para ambos catalisadores e temperatura de 100 °C.

O catalisador KF-Argila foi o que apresentou maior atividade catalítica, com conversão de 63,3% em 4 horas de reação. A $[\text{CTA}^+]\text{Si-MCM-41}$ mostrou-se menos ativa na síntese de ésteres etílicos, com conversão de 6% em tempo reacional de 4 horas.

Por meio destes resultados verifica-se que mesmo com a alta razão molar óleo/álcool o rendimento foi baixo, quando foi utilizado a $[\text{CTA}^+]\text{Si-MCM-41}$. Pereira [89] avaliou a produção de ésteres etílicos com a aplicação da Al-MCM-41 na transesterificação do óleo de soja, e as conversões obtidas foram de 16%, em tempo reacional de 180 minutos. A razão molar óleo/álcool foi de 1:9 e temperatura de 200 °C. No processo de esterificação utilizando etanol e a peneira molecular mesoporosa MCM-41, Jr. Carmo *et al.*, [90] obtiveram conversão de 67% de ésteres, utilizando temperatura elevada de 130 °C.

Um dos fatores que também pode ter influenciado nesta baixa conversão em ésteres etílicos com o uso de $[\text{CTA}^+]\text{Si-MCM-41}$ pode estar associado a presença do surfactante CTA^+ nos poros desse material, devido ao seu arranjo anfílico, dificultando a interação com etanol.

Outro fator associado a baixa conversão da reação com o uso da peneira molecular mesoporosa $[\text{CTA}^+]\text{Si-MCM-41}$ é a razão molar óleo/álcool. Esta razão foi de 1:15 e Segundo Kucek *et al.* [91] proporções molares de óleo/álcool acima de 1:12 promove o aumento da solubilidade da glicerina, gerando problemas na separação de fases da reação.

O catalisador KF-Argila mostrou-se mais favorável na reação de transesterificação etílica, porém os resultados de conversões ainda são baixos quando comparado a resultados que utilizam o metanol como álcool na reação.

O tamanho da molécula do álcool pode influenciar a atividade catalítica do catalisador, pois em cadeia lineares a atividade é minimizada com o aumento da cadeia, provavelmente esteja relacionado à polaridade do álcool, gerando a redução da produção de ésteres etílicos [92].

O etanol possui características higroscópicas podendo gerar um azeótropo com água, que propicia à formação de compostos indesejáveis, como o sabão. E também há uma facilidade em formação de uma emulsão estável entre os principais produtos da transesterificação (biodiesel e glicerol), tornando a separação destes mais complicada [93].

A formação dessas emulsões é um fator muito importante que é considerado na produção de biodiesel, pois gera complicações na separação de fases e purificação de ésteres. Já a reação que utiliza metanol forma emulsões menos estáveis e conseqüentemente a separação de fases é facilitada. A emulsão é denominada um sistema disperso onde a fase líquida dos compostos envolvidos é imiscível ou parcialmente miscível [94].

4.3 TESTE CATALÍTICO COM FLUORETO DE POTÁSSIO

Alguns catalisadores heterogêneos são obtidos a partir da impregnação do fluoreto de potássio em argilas ou demais compostos. Esta combinação mostra-se favorável na reação de transesterificação. Além disso, é um meio prático e barato que proporciona uma espécie catalítica com bons resultados [95].

Dessa forma, com o intuito de avaliar a capacidade catalítica do fluoreto de potássio, foram realizados experimentos utilizando-se o KF sem aplicação em suporte, KF-Argila e argila *in natura* à reação de transesterificação com dois diferentes tipos de álcoois, o metanol e etanol. Na Tabela 4 estão inseridos os valores de conversões de ésteres obtidos por meio destas reações.

TABELA 4. Conversão em ésteres da transesterificação com KF, KF-Argila e *argila in natura*.

Catalisador	Álcool	t (h)	T (°C)	Conversão (%)
KF	Etanol	4	100	6,50
	Metanol	1	80	63,7
KF-Argila	Etanol	4	100	63,3
	Metanol	1	80	85,2
Argila <i>in natura</i>	Etanol	4	100	Não ocorreu
	Metanol	1	80	Não ocorreu

A reação de transesterificação empregando 2,45 g de KF com etanol e metanol obtiveram 6,50 e 63,7% de conversão, respectivamente. A argila tratada com este sal utilizado na reação de transesterificação continha 1,17 g de KF, e as conversões foram de 63,3% com a presença do etanol e 85,2% com metanol. Desta forma, observa-se que uma maior concentração deste sal tende a gerar maiores conversões mesmo sem um suporte catalítico, mas a combinação com suportes também tende a elevar esses resultados com uma menor concentração de KF.

Quando reagiu-se KF puro com etanol, mesmo em elevadas concentrações, a conversão apresentou-se inferior ao resultado que empregou a impregnação do KF, com menor presença deste. A solubilidade do KF diminui à medida que o peso molecular do álcool utilizado como solvente aumenta [96], mesmo que o KF possua uma grande capacidade de formar ligações fortes de hidrogênio [95].

A quantidade aplicada de KF puro para reagir com o metanol foi em excesso, e isto promoveu menor rendimento verificado com o aumento da quantidade de KF. Segundo Bo *et al.* [97] quando o KF em excesso é aplicado em um suporte catalítico, o KF acaba descentralizando as camadas, e gera a desativação dos centros ativos, implicando no funcionamento do catalisador.

Uma maior concentração de KF impregnada gera aumento da força básica do catalisador heterogêneo. Gao *et al.*, [98] utilizaram razão molar óleo/metanol de 1:12, em massa de catalisador de 5% de óleo, o tempo de reação foi de 5 horas, e a temperatura de reação foi de 65 °C. O rendimento ésteres metílicos foi muito maior quando catalisada por KF/Ca Al-HT do que pelo Ca Al-HT, o que significa que a carga de KF largamente aumentou a atividade do catalisador. A reação utilizando apenas KF obteve um rendimento menor que 1%. Os catalisadores KF/CaAl-HT e KF/Mg Al-HT apresentaram rendimentos de 95,6 e 88,7%, respectivamente.

Murugan e Bajaj [99] avaliaram a produção de biodiesel etílico com KF/Al₂O₃ como catalisador heterogêneo básico e obtiveram conversão de 91,3% com 40% de

massa de KF. Em outro experimento, avaliando-se apenas a concentração de KF, a conversão foi de 59,8%. A atividade catalítica está relacionada à quantidade de carga de KF.

4.4 LIXIVIAÇÃO

Este ensaio é muito importante e deve ser realizado, pois a lixiviação está associada a atividade dos catalisadores, e muitos ao longo do processo perdem sua atividade ou massa no meio reacional. Além disso, este estudo é uma maneira de evitar possíveis contaminações dos ésteres produzidos. Na Tabela 5 observam-se os resultados da porcentagem de perda mássica dos catalisadores [CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila.

TABELA 5. Perda mássica realizada por meio do ensaio de lixiviação dos catalisadores [CTA⁺]Si-MCM-41 e KF-Argila com metanol e etanol.

Catalisador	Álcool	% de perda mássica
MCM-41	Metanol	33,4
KF-Argila	Metanol	26,9
MCM-41	Etanol	22,5
KF-Argila	Etanol	16,7

O catalisador [CTA⁺]Si-MCM-41 apresentou-se com maior perda mássica utilizando metanol, isto pode estar associado a maior polaridade deste álcool que proporciona um maior contato com o surfactante ocluído nos poros, promovendo a maior lixiviação destes. O catalisador KF-Argila mostrou-se mais estável em relação à [CTA⁺]Si-MCM-41, tanto com o uso de metanol ou etanol. Ambos catalisadores apresentaram-se favoráveis com o uso do etanol no processo. O melhor resultado obtido foi utilizando o catalisador KF-Argila envolvendo o etanol, onde a perda mássica correspondeu a 16,7%.

5. CONCLUSÃO

Analisando os dados obtidos neste estudo conclui-se que a caracterização dos catalisadores [CTA⁺]-Si-MCM-41 e KF-Argila foram semelhantes aos descritos

na literatura. Dentre os dois catalisadores utilizados neste trabalho, a argila bentonítica modificada com o tratamento salino de fluoreto de potássio obteve maiores conversões em ésteres metílicos e etílicos, 95,2 e 63,3% no tempo reacional de 2 e 4 horas, respectivamente.

O teste catalítico avaliando-se a conversão da reação com o uso do KF, mostrou-se favorável com a aplicação deste sal. Quando aplicado puro ao processo de transesterificação a quantidade de massa deste é maior, porém quando impregnado na argila a massa utilizada é menor e a conversão de ésteres é maior.

No ensaio de lixiviação o etanol mostrou-se mais estável em relação ao metanol. Desta forma, uso deste álcool foi favorável nas reações, indicando que a sua aplicação pode ser mais satisfatória em estudos futuros.

6. REFERÊNCIAS

- [1] MONTEIRO, R. T. T. Análise de Ciclo de Vida do Biodiesel – Aplicação à Realidade Nacional. Tese de Doutorado. 245 f. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade de Aveiro, 2009.
- [2] TAN, K. T.; GUI, M. M.; LEE, T. K.; MOHAMED, A. R. Supercritical alcohol technology in biodiesel production: A comparative study between methanol and ethanol. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 33, n. 2, p. 156–163, 2010.
- [3] QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793–808, 2009.
- [4] PORTAL DO AGRONEGÓCIO. **Oportunidade histórica para o biodiesel**. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=89984>> Acesso em: 15 mai. 2013
- [5] MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- [6] PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: **TECBIO**, 2003.
- [7] OSORIO, I. V. Transesterificação em álcoois supercríticos como alternativa para a produção de biodiesel. Monografia. Universidad de la República, Faculdade de Química, 2010.
- [8] COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. The utilization of used frying oil for the production of biodiesel. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.
- [9] MALLELA, G.; RAMU, N.; RAJ, S. B. Methyl ester production from *schlichera oleosa*. **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research**, v. 2, n. 5, p. 1244-1250, 2011.
- [10] RAHIMPOUR, M. R.; LOTFINEJAD, M. A comparison of auto-thermal and conventional methanol synthesis reactor in the presence of catalyst deactivation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 2121–2130, 2008.
- [11] BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. L.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 45–52, 2006.
- [12] CATALUÑA, R.; SILVA, R.; WAGNER, R. R.; STOBBE, A. Q.; LENGLER, H. **Produção de biodiesel etílico com catálise heterogênea e análise da conversão**

por RMN 1H e índice de refração. In: 49º Congresso Brasileiro de Química. Porto Alegre-RS, 2009.

[13] GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; SÍLVIA, C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

[14] COLOMBO, K.; BARROS, A. A. C. Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel. **Evidência**, v. 9, n. 1-2, p. 7-16, 2009.

[15] RODRIGUES, R. C. Síntese de biodiesel através de transesterificação enzimática de óleos vegetais catalisada por lipase imobilizada por ligação covalente multipontual. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

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

[17] LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

[18] CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2140-2143, 2008.

[19] DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química. Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

[20] UCZAI, P. **Energias Renováveis Riqueza Sustentável ao Alcance da Sociedade**. 10th ed. Série cadernos de altos estudos, 2012.

[21] TRZECIAK, M. B.; NEVES, M. B.; VINHOLES, P. S.; LIMA, N. B.; VILLELA, F. A. **Processos de produção de biodiesel utilizados no Brasil**. In: XVII Congresso de Iniciação Científica e X Encontro de Pós-Graduação. Pelotas-RS, 2008.

[22] PINHEIRO, M. C. **Etanol - o papel do governo e do mercado**. **Jornal do Estado de São Paulo**. 2013. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/noticias/impresso,etanol--o-papel-do-governo-e-do-mercado-,1032650,0.htm>> Acesso em: 06 jun. 2013.

[23] LOVATELLI, C. **Oportunidade histórica para o Brasil**. **Jornal Cana**. 2013. Disponível em: <<http://www.jornalcana.com.br/noticia/Jornal-Cana/52403+Oportunidade-historica-para-o-biodiesel>> Acesso em: 31 mai. 2013.

- [24] ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1999–2008, 2010.
- [25] RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S. CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.
- [26] KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel. Matérias-primas alternativas e tecnologias para a produção de biodiesel. 1 ed. São Paulo: Editora Egdgard Blücher LTDA, 2005, p. 46-61.
- [27] HAAS, M. J.; McALLON, A. J.; WC, Y.; TA, F. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresour Technology*, v. 97, p. 671–678, 2006.
- [28] SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 1–23, 2000.
- [29] BiodieselBR. **Crescimento do biodiesel esbarra nos custos de produção**. 2012. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/regulacao/r/video-crescimento-biodiesel-custos-producao-081012.htm>> Acesso em: 17 abr. 2013.
- [30] BiodieselBR. **O que é Biodiesel?** 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>> Acesso em: 17 abr. 2013.
- [31] PETROBRAS. **Biocombustíveis: O que você precisa saber sobre este novo mercado**. Ed. 2ª, 2008.
- [32] SOUZA, C. A. **Sistemas Catalíticos Na Produção De Biodiesel Por Meio De Óleo Residual**. Unifei – Engenharia Hídrica, 2006
- [33] BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 363–378, 2005.
- [34] GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.
- [35] BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1628–1634, 2009.
- [36] CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Quim. Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
- [37] COSTA, P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. **Embrapa Agroenergia**. Brasília-DF, 2011.

- [38] ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v. 717, p. 17-26, 2001.
- [39] IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**, v. 87, p. 1–6, 2008.
- [40] SHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of vegetable oils. *Journal Braz. Chemistry Society*, v. 9, p. 199-210, 1998.
- [41] SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 9, p. 207–217, 2008.
- [42] ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3787-3809, 2011.
- [43] FLOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Prentice- Hall, Englewood Cliffs. 2 ed. 1992.
- [44] ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.
- [45] KAUSHIK, N.; KRISHAN, K.; SUSHIL, K. Potencial of *Jatropha curcas* for Biofuels. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 1, n. 14, p. 301-314, 2007.
- [46] BERNARDO, J. R. M. Catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2010.
- [47] ALBUQUERQUE, M. C. G.; GONZÁLES, J. S.; ROBLES, J. M. M.; TOST, R. M.; CASTELLÓN, E. R.; LÓPEZ, A. J.; AZEVEDO, D. C. S. CAVALCANTE, C. L.; TORRES, P. M. MgM (M=Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 2, p. 162-168, 2008.
- [48] LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 216–221, 2008.
- [49] SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213–223, 2004.
- [50] JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANNATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, p. 61–66, 2006.

- [51] GOMBOTZ, K.; PARETTE, R.; AUSTIC, G.; KANNAN, D.; MATSON, J. V. MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 9-15, 2012.
- [52] BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H.; SHIRLEY, N.; RAMOS, L. P. **Uso de diferentes sólidos inorgânicos como catalisadores heterogêneos de reações de transesterificação**. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, v. 2, 2007, Brasília, DF: Resumos do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília, DF: ABIPTI, v. 1, 2007.
- [53] VELIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives kovic. **Fuel**, v. 90, p. 3141–3155, 2011.
- [54] BECK, J. S.; VARLUTI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KERGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.
- [55] CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373-2419, 1997.
- [56] NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials. **DecaGen**, Hungary, 1998
- [57] MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
- [58] CORMA, A.; RODRIGUEZ, M.; SANCHEZ, N.; ARACIL, J. Process fot the seletive production of monoesters od diols and triols using zeolitic catalysts. **WO9413617**, 1994.
- [59] CANTRELL, D. G. *et al.* Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 2, p. 183-190, 2005.
- [60] SILVA, A. A. Atividade catalítica em sistemas homogêneos e heterogêneos na produção do biodiesel utilizando a reação de transesterificação a partir do óleo de soja. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2007.
- [61] GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel Process**, v. 90, p. 1016-1022, 2009.
- [62] REIS, J. Z.; SOARES, A. B. **Emprego de KF/(CCa, Alumina e MCM-41) na esterificação do ácido oleico**. In: VI Jornada de Iniciação Científica, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Vitória-ES, 2011.

- [63] SILVA, L. R. D.; GARLA, L. C. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 169-174, 1999.
- [64] MELLO, S. M.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção – Uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta**, v. 9, n. 1, p. 141-152, 2011.
- [65] BIONDIV, J. C.; MOSER, D.; FAGUNDES, M. R.; NIEDZIELSKI, O.; LOPES, A. P.; BAHNIUK, J.; SILVEIRA, L. S. Características físicas dos minérios de caulim das minas floresta, Cavalheiro, Turvo e Kowalski, em Campo Alegre (SC), e de Trigolândia (PR). **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 67-75, 2000.
- [66] REDDY, C. R.; IYENGAR, P.; NAGENDRAPPA, G.; PRAKASH, B. S. J. Esterification of dicarboxylic acids to diesters over Mn⁺-montmorillonite clay catalysts. **Catalysis Letters**, v. 101, n. 1, p. 87-91, 2005.
- [67] LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, p. 43-92, 1999.
- [68] NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A.; ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; LUZ, A. B. **Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras**. In: XIX ENTMME, Recife, Pernambuco, 2002.
- [69] VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, 1998.
- [70] REZENDE, M. J. C. Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Química Orgânica) 139 f. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- [71] KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 3439-3443, 2008.
- [72] JONES, J. C. On the use of ethanol in the processing of biodiesel fuels. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 1183, 2010.
- [73] MARJANOVIC, A. V.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 665-671, 2010.
- [74] SARAF, S.; THOMAS, B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. **ChemE**, v. 85, p. 360–364, 2007.
- [75] BOTELHO, C. A. V. A. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel etílico de óleos residuais de fritura**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Energia. Universidade de São Paulo, 2012.

[76] MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. **Renewable Energy**, v. 28, p. 2395-2403, 2003.

[77] RATHMANN, R.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program: Has it reached the Promised Land?. **Applied Energy**, 2011.

[78] CARRAMENHA, F. Estudo de viabilidade técnica e econômica da produção de biodiesel em escala industrial no Brasil. Programa de Pós-graduação em Processos Industriais. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2007.

[79] SILVA, G.; STRACHMAN, E. **Cadeias produtivas do setor sucroalcooleiro: etapas e mudanças tecnológicas em produtos e processos**. Araraquara: UNESP. 2013. Disponível em: < http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_36833900850.pdf> Acesso em: 30 jun. de 2013.

[80] UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar. **Produção de etanol anidro, 2009/2010 – 2012/2013**. 2013. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/unicadata>>. Acesso em: 06 jun. 2013.

[81] FRANCO, L. **Como construir um Mercado global de etanol**. Revista Globo Rural. Disponível em: < <http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI339631-18531,00-COMO+CONSTRUIR+UM+MERCADO+GLOBAL+DE+ETANOL.html>> Acesso em: 30 jun. 2013.

[82] MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Secretária de produção e agroenergia** (2013). Disponível em: < http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/estatisticas/producao/JUNHO_2013/07_%20prod_cana_acucar_etanol.pdf> Acesso em: 30 jun. 2013.

[83] SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, M. A. F. C. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1-2, p. 42-48, 2009.

[84] KIM, M.; DIMAGGIO, C.; YAN, S. O.; SALLEY, K. Y. S. The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, n. 2, p. 134-143, 2010.

[85] MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação do biodiesel no Brasil: revisado**. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2004.

[86] GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207-216, 1999.

- [87] SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C. L.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos do tipo SiMCM-41 e AlMCM-41. **Perspectiva**, v. 34, n. 127, p. 99-104, 2010.
- [88] MURUGESAN, A. *et al.* Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 825-834, 2009.
- [89] PEREIRA, F. A. R. Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, 2010.
- [90] Jr. CARMO, A. C.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA, G. N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 461-468, 2009.
- [91] KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WIHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 84, p. 385-392, 2007
- [92] ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H. Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.
- [93] BATISTA, T. N.; MAYNART, M. C.; SUFFREDINI, H. B. **Separação eficiente de glicerol e biodiesel utilizando-se blends de metanol e etanol**. In: 32^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza-Ceará, 2009.
- [94] RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHART, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimentos para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, p. 1374-1380, 2007.
- [95] MIRANDA, P. O.; LIZANDRA-PUEYO, C.; PIRICÀS, M. A. Potassium fluoride: A convenient, non-covalent support for the immobilization of organocatalysts through strong hydrogen bonds. **Journal of Catalysis**, v. 305, p. 169-178, 2013.
- [96] GERMUTH, F. G. The solubilities of alkali bromides and fluorides in anhydrous methanol, ethanol, and butanol. **Journal of the Franklin Institute**, v. 212, n. 3, p.343-349, 1931.
- [97] BO, X.; GUOMIN, X.; LINGFENG, C.; RUIPING, W.; LIJING, G. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/Al₂O₃ heterogeneous base catalyst. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3109-3112, 2007
- [98] GAO, L.; TENG, G.; XIAO, G.; WEI, R. Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst. **Biomass & Bioenergy**, v. 34, p. 1283-1288, 2010.

[99] MURUGAN, C.; BAJAJ, HC. Synthesis of diethyl carbonate from dimethyl carbonate and ethanol using $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as an efficient solid base catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 77-82, 2011.