

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAULO RICARDO SCHIZAKI DOS SANTOS

ESTUDO CINÉTICO DA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO
CATALISADA POR MONTMORILONITA ATIVADA

CURITIBA

2016

PAULO RICARDO SCHIZAKI DOS SANTOS

ESTUDO CINÉTICO DA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO
CATALISADA POR MONTMORILONITA ATIVADA

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química - PPGEQ - Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná como requisito
parcial para a obtenção do grau de mestre em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2016

S237e

Santos, Paulo Ricardo Schizaki dos

Estudo cinético da esterificação etílica do ácido láurico catalisada por montmorilonita ativada/ Paulo Ricardo Schizaki dos Santos. – Curitiba, 2016. 69 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2016.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza – Co-orientador: Fernando Wypych. Bibliografia: p. 57-63.

1. Biodiesel. 2. Ácidos graxos. 3. Argilominerais. 4. Catalisadores. 5. Cinética química. I. Universidade Federal do Paraná. II. Corazza, Marcos Lúcio. III. Wypych, Fernando. IV. Título.

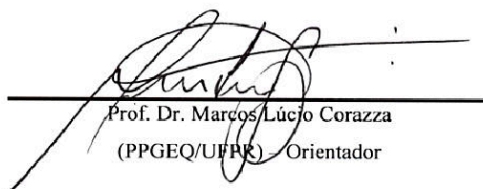
CDD: 665.37

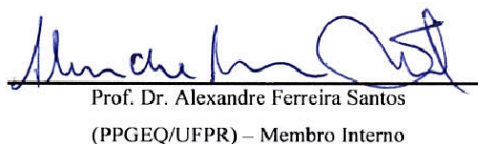


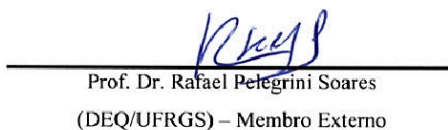
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e dois dias do mês de fevereiro de 2016, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Marcos Lúcio Corazza, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a octogésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores: Dr. Marcos Lúcio Corazza (PPGEQ/UFPR), Dr. Alexandre Ferreira Santos (PPGEQ/UFPR), Dr. Rafael Pelegrini Soares (DEQ/UFRGS). Às 10h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Paulo Ricardo Schizaki dos Santos** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Estudo cinético da esterificação etílica do ácido láurico catalisada por montmorilonita ativada*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

Curitiba, 22 de fevereiro de 2016.


Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
(PPGEQ/UFPR) – Orientador


Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno


Prof. Dr. Rafael Pelegrini Soares
(DEQ/UFRGS) – Membro Externo

DEDICATÓRIA

A Deus.

Aos meus pais, Jaqueline e Natanael.

Aos meus avós Elza e Paulo (em memória).

Por todo amor, carinho e apoio durante
todas as etapas da minha vida.

À minha amada noiva, Luana Almeida, pelo
amor, companheirismo e dedicação em
todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela iluminação, por ser fonte inesgotável de forças e por sempre estar ao meu lado.

À minha família, em especial aos meus pais Jaqueline e Natanael e aos meus avós Elza e Paulo (em memória), por todo o amor, apoio e incentivos durante todas as etapas da minha vida.

À minha amada noiva, Luana Almeida, por ser minha fonte de motivação, por todo o amor, carinho, compreensão, paciência e incentivos.

Ao Professor Dr. Marcos Lúcio Corazza, pela orientação, apoio, incentivo, amizade e confiança em todos os momentos.

Ao Professor Dr. Fernando Wypych, pela coorientação, paciência, prontidão e contribuições científicas.

Ao Professor Dr. Alexandre Ferreira Santos, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por sua competência e prontidão.

Ao Professor Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, que esteve frente da coordenação do PPGEQ durante o período inicial do mestrado, por sua competência, prontidão e ensinamentos.

À secretária do PPGEQ Cintya Kuznharski, por todo suporte fornecido durante o curso.

Aos demais professores do PPGEQ e do Departamento de Engenharia Química da UFPR, por suas contribuições na minha formação acadêmica.

Aos amigos do PPGEQ Luana Almeida, Ana Christofis, Priscila Higuti, Priscila Zorzenão, Gustavo Batista, Diego Pessoa, João Fávares.

Aos amigos do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA) Prof. Dr. Fernando Voll, Luís Kanda, Alexis Escorsim, Fabiane Hamerski, Paloma Cabral, Aline Lima, Francisco Paes, Guilherme Panini, Laís Koop e Amanda Guedes.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás (PRH-24 ANP/MCTI).

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho e que não foram citados.

“(...) tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

Ayrton Senna da Silva

RESUMO

Industrialmente a rota mais utilizada para a produção de biodiesel é a transesterificação alcalina dos triacilgliceróis presentes nos óleos, geralmente utilizando alcoóxidos de sódio ou potássio como catalisadores. No entanto, esta rota de produção exige que a matéria-prima seja refinada, com baixos teores de ácidos graxos livres (AGL) e de água, característica esta que eleva seus custos. Uma vez que a matéria-prima representa a maior contribuição em relação aos custos, o uso de óleos com maiores teores de AGL pode representar um ponto importante para a viabilização econômica da produção de biodiesel, uma vez que estes apresentam menor valor de mercado. Neste sentido, o objetivo desse trabalho é estudar a cinética da reação de esterificação catalítica do ácido láurico com o etanol, utilizando como catalisador o argilomineral montmorilonita (STx1-b) modificado através do processo de ativação ácida. O catalisador obtido foi caracterizado por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis na conversão de ácido láurico em laurato de etila: temperatura ($T = 140$ e 180 °C), razão molar etanol:ácido láurico ($RM = 6:1$ e $12:1$) e concentração de catalisador (% em massa em relação à massa de ácido láurico, $CAT = 2$ e 10%). Os resultados das esterificações do ácido láurico com etanol catalisadas por STx1-b foram comparados a resultados de cinéticas sem catalisador. A temperatura foi o fator que apresentou efeito mais significativo, porém, o seu efeito foi diminuído com o uso do catalisador. Para a modelagem cinética foram obtidos os dados cinéticos em diferentes condições ($T = 140, 160$ e 180 °C; $RM = 3:1, 6:1$ e $9:1$, $CAT = 0, 10$ e 20%). O mecanismo de Eley-Rideal foi utilizado para representar a reação catalítica, com a reação na superfície do catalisador entre o etanol adsorvido nos sítios ácidos e o ácido láurico na fase bulk como etapa limitante. A etapa da reação não-catalítica foi representada por um mecanismo elementar. A taxa global de reação foi expressa como a soma da reação não catalítica (conversão térmica) e da reação catalisada pelo argilomineral. A partir dos resultados obtidos, observou-se que este catalisador apresenta desejáveis propriedades como estabilidade térmica, mecânica, resistência à desativação e é capaz de conduzir o sistema a altas conversões (aproximadamente 90% , a 180 °C, $RM = 6:1$ e $CAT = 10\%$) em menores intervalos de tempo (90 minutos), quando comparada à reação não catalítica.

Palavras-chaves: Biodiesel, esterificação de ácidos graxos, montmorilonita, catalisador heterogêneo, Eley-Rideal.

ABSTRACT

Most of the biodiesel is currently produced by the transesterification of triacylglycerols reaction using alkaline catalysts such as sodium or potassium alkoxides. However, in this production route, especially attention must be given on the quality of the raw materials. A satisfactory conversion is obtained when both the amount of water and free fatty acids (FFA) in the oil are low. The biodiesel production through conventional route using oils of lower quality can be very difficult, the raw materials corresponds to the costly of the biodiesel production chain. Therefore, the use of acid oils can be an important point to the economic viability of the biodiesel production. In this context, this work is focused on the kinetic study of catalyzed esterification of lauric acid with anhydrous ethanol related to biodiesel production. The catalyst consists of a clay mineral, montmorillonite (STx1-b), which was prepared according to procedure previously described in literature. The acid activation was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Operating parameters: temperature ($T = 140$ and 180 °C), ethanol to lauric acid molar ratio (RM = 6:1 and 12:1) and catalyst amount (CAT = 2 and 10 wt%, in relation to the fatty acid weight) were evaluated. Temperature is clearly the factor that contributes the most to the highest conversion of fatty acid found, however, its effect was less pronounced with the use of the catalyst. Moreover, kinetic data at different conditions ($T = 140, 160$ and 180 °C; RM = 3:1, 6:1 and 9:1, CAT = 0, 10 and 20 wt %) as well as kinetic modeling are presented. The Eley-Rideal mechanism was proposed to represent the catalyzed reactions, with the reaction taking place on the catalysts surface between the adsorbed ethanol and lauric acid in the bulk as the limiting step. Global reaction rate was expressed as the summation of non-catalyzed (thermal conversion) and catalyzed reactions. From the results presented, it can be seen that the catalyst used in this work presented desirable catalytic properties: it was thermally and mechanically stable and resistant to deactivation. Furthermore, it was able to lead the system to high conversions (approximately 90%, at 180 °C, MR = 6:1 and CAT = 10 wt%) in shorter time (90 minutes), when compared to the non-catalyzed reaction.

Keywords: Biodiesel, fatty acid esterification, montmorillonite, heterogeneous catalyst, Eley-Rideal.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL (PERFIL NACIONAL).....	8
FIGURA 2.2 - UNIDADE TETRAÉDRICA, A) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS); B) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA TETRAEDRO.	20
FIGURA 2.3 - UNIDADE OCTAÉDRICA, A) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS); B) REPRESENTAÇÃO EM DIFERENTE ROTAÇÃO; C) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA OCTAEDRO.	20
FIGURA 2.4 - REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DAS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA	21
FIGURA 2.5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM ARGILOMINERAL 2:1.....	21
FIGURA 2.6 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DAS LAMELAS DE UM ARGILOMINERAL 2:1.....	22
FIGURA 2.7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ATIVAÇÃO ÁCIDA.....	23
FIGURA 4.1 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MONTMORILONITA STx1-B <i>IN NATURA</i> (a) E ATIVADA (b).	36
FIGURA 4.2 - ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1-b <i>IN NATURA</i> (a) E APÓS (b) ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO (0,5 mol/L E 2 h).....	37
FIGURA 4.3 - ESPECTROS DE FTIR ANTES (a), APÓS ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO (b) E APÓS 4 USOS CICLOS CONSECUTIVOS DE REUSO (c-f). ...	39
FIGURA 4.4 - ATIVIDADE CATALÍTICA DO ARGILOMINERAL ATIVADO EM QUATRO CICLOS CONSECUTIVOS DE USO, EM 180 °C, RM 6:1, 10% DE CATALISADOR E 2 h DE REAÇÃO.....	39
FIGURA 4.5 - EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO A 180 °C, RM DE 6:1, CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR DE 10% E 2 h DE REAÇÃO.	41
FIGURA 4.6 - DIAGRAMA DE PARETO PARA OS EFEITOS DAS VARIÁVEIS NAS CONVERSÕES DAS REAÇÕES SEM A PRESENÇA DE CATALISADOR...	43

- FIGURA 4.7 - DIAGRAMA DE PARETO PARA OS EFEITOS DAS VARIÁVEIS NAS CONVERSÕES DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO NA PRESENÇA DO CATALISADOR STx1-b ATIVADO..... 45
- FIGURA 4.8 - CINÉTICAS DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM ETANOL A 180 °C E RM DE 6:1; NÃO CATALÍTICA NAS MESMAS CONDIÇÕES (●, EXP; —, MODELO), EXTRAÍDOS DE DE PAIVA et al. (2014); CATALISADA POR 10 % DE STx1-b *IN NATURA* (+, EXP) E 10 % DE STx1-b ATIVADO (□, EXP; ----, MODELO). 48
- FIGURA 4.9 - DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO AJUSTADO PARA A CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO NA RM DE 6:1 E 10% DE CATALISADOR EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 180 °C (●, EXP; —, MODELO), 160 °C (■, EXP; ---, MODELO) E 140 °C (▲, EXP; -·-·-, MODELO). 49
- FIGURA 4.10 - DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO AJUSTADO PARA A CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO A 180 °C, RM DE 6:1 E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CATALISADOR: 0% (Δ, EXP; ---, MODELO), 10% (○, EXP; —, MODELO) E 20% (+, EXP; ·····, MODELO). 50
- FIGURA 4.11 - DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO AJUSTADO PARA A CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO A 180 °C; 10 % DE CATALISADOR; RM DE 6:1 (●, EXP; —, MODELO), 3:1 (+, EXP; -·-·-, MODELO) E 9:1 (□, EXP; ----, MODELO). 50
- FIGURA 4.12 - CONVERSÕES OBTIDAS NAS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA DE 180 °C, 10% DE CATALISADOR E TEMPO DE 2 h. 51
- FIGURA 4.13 - CONVERSÕES DO ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS A 180 °C, RM 6:1, 10% DE CATALISADOR PARA OS SISTEMAS COM ETANOL ANIDRO (○, EXP; —, MOD) E ETANOL HIDRATADO 93,1% (□, EXP; ---, MOD). 52

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - EMISSÕES MÉDIAS (EM %) DO B100 E B20 COMPARADAS COM O DIESEL DE PETRÓLEO.....	5
TABELA 2.2 - DADOS SOBRE OS PRINCIPAIS PRODUTORES MUNDIAIS DE BIODIESEL	6
TABELA 2.3 - DADOS SOBRE OS PRINCIPAIS PRODUTORES MUNDIAIS DE BIODIESEL	6
TABELA 2.4 - CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS COMUNS	10
TABELA 2.5 - COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM ALGUNS ÓLEOS E GORDURAS	11
TABELA 2.6 - CONDIÇÕES DE PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO.....	17
TABELA 3.1 - FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	27
TABELA 3.2 - MATRIZ PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ²	27
TABELA 3.3 - MATRIZ PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	28
TABELA 4.1 - TEOR DE ÁGUA CALCULADO (ESTEQUIOMÉTRICO) E OBTIDO POR ANÁLISE KARL FISCHER.....	42
TABELA 4.2 - CONVERSÕES DAS REAÇÕES NÃO CATALÍTICAS.....	42
TABELA 4.3 - VARIÁVEIS E PARÂMETROS DO MODELO AJUSTADO.....	44
TABELA 4.4 - CONVERSÕES DAS REAÇÕES CATALISADAS PELA MONTMORILONITA STx1-b	44
TABELA 4.5 - VARIÁVEIS E PARÂMETROS DO MODELO AJUSTADO.....	46
TABELA 4.6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS PARA O DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM CINÉTICA DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM O ETANOL.....	47
TABELA 4.7 - PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO NÃO CATALÍTICA E CATALISADAS PELA MONTMORILONITA STx1-b ATIVADA.....	48

LISTA DE SIGLAS

A, Et, E, W – Representação de um mol de ácido láurico, etanol, laurato de etila e água, respectivamente

ASTM 6751 D – Conjunto de normas regulamentadoras para especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel

ANOVA – Análise de variância

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS - American Oil Chemistry's Society

B100 – Mistura contendo 100% de biodiesel

B20 – Mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de diesel derivado de petróleo

CAT – Concentração de catalisador no sistema, em % de massa em relação à massa de ácido láurico

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

CM_{NaOH} - concentração molar da solução padronizada de hidróxido de sódio

$CM_{NaOH}^{aparente}$ - concentração molar aparente da solução de NaOH, 0,1 mol/L

C_i – concentração do componente *i* no sistema

DAG – Diacilglicerol

DRX - Difração de raios-X

Ea_j – Energia de ativação da reação direta ($j = 1$) e inversa ($j = 2$)

EN 14214 – Norma reguladora, publicada pelo Comitê Europeu de Normalização, que descreve os requisitos e métodos de ensaio para os ésteres metílicos de ácidos graxos

FTIR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier

FO – Função objetivo

HDL – Hidróxido duplo lamelar

HSL - Hidroxissal lamelar

k_{0j} – Fator pré-exponencial da reação direta ($j = 1$) e inversa ($j = 2$)

$k_{cat,1}$ – Constante de velocidade da reação catalítica

k_j – Constante de velocidade da reação não catalítica direta ($j = 1$) e inversa ($j = 2$)

K_e – Constante de equilíbrio da reação

K_i – Constante de adsorção/dessorção do componente i

K_γ, K_c – Constantes de equilíbrio da reação, em função das atividades e concentrações das espécies envolvidas, respectivamente

LDO – Óxidos estruturados

MAG – Monoacilglicerol

$m_{amostra}$ - Massa da amostra pesada, em g

$\frac{m_{cat}}{V}$ – Concentração de catalisador no sistema

MM_{AG} - Massa molar do ácido láurico 200,32 g/mol

N_{obs} – Número de observações experimentais

NO_x – Óxidos de nitrogênio

p – Valor p ou nível descritivo

$P_{biftalato}$ - Massa de biftalato de potássio, em g

PSO – Método de otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization - PSO*)

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

$(-rA)_{NC}$, $(-rA)_C$, $(-rA)$ – taxa da reação não catalítica, catalítica e global, respectivamente

RM – Razão molar etanol:ácido láurico

Rpm – Rotações por minuto

STx1-b – Nome comercial da montmorilonita fornecida pela Clay Minerals Society

T – Temperatura

TAG – Triacilglicerol

R – Constante universal dos gases

R^2 - Coeficiente de determinação

$RMSD$ – Desvio médio quadrático

V_{NaOH} - Volume gasto de solução de NaOH na neutralização, em mL

X – Conversão do ácido láurico (em %)

$x_{A,i}^{Exp}$ e $x_{A,i}^{Calc}$ - Conversões do ácido láurico, experimentais e calculados pelo modelo (em %), respectivamente.

a_i – Atividade do componente i

γ_i – Coeficiente de atividade do componente i

σ_p – Desvio padrão dos parâmetros cinéticos

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação e relevância.....	1
1.2. Objetivo Geral	3
1.3. Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Biodiesel.....	4
2.1.1. Matérias-primas.....	7
2.1.1.1. Óleos vegetais.....	7
2.1.1.2. Gorduras animais.....	9
2.1.1.3. Óleos residuais de fritura.....	9
2.1.1.4. Microalgas	9
2.1.1.5. Ácidos graxos livres (AGLs).....	10
2.1.1.6. Álcool.....	11
2.1.2. Rotas de produção	12
2.1.2.1. Catálise alcalina homogênea	12
2.1.2.2. Catálise ácida homogênea	14
2.1.2.3. Hidroesterificação	15
2.1.2.4. Catálise enzimática.....	15
2.1.2.5. Processos não catalíticos - Supercrítico	16
2.1.2.6. Catálise heterogênea.....	17
2.2. Catalisadores heterogêneos para reações de produção de biodiesel.....	17
2.3. Argilominerais como catalisadores heterogêneos em reações de produção de biodiesel.....	18
2.3.1. Estrutura dos argilominerais	19
2.3.2. Montmorilonita	21
2.3.3. Modificações químicas nos argilominerais	22
2.4. Considerações gerais	23
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Reagentes.....	25
3.2. Síntese do catalisador	25
3.3. Caracterização do catalisador	26

3.3.1. Difração de raios X (DRX)	26
3.3.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	26
3.4. Planejamento fatorial	26
3.5. Reações de esterificação	28
3.6. Reuso do catalisador	29
3.7. Análise de acidez	29
3.8. Determinação do teor de água por Karl Fischer	30
3.9. Modelagem cinética	30
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1. Caracterização do catalisador	36
4.1.1. Difração de Raios X (DRX)	36
4.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	37
4.2. Reuso do catalisador	38
4.3. Efeito da difusão externa	40
4.4. Estudo da adsorção de água pelo catalisador	41
4.5. Planejamento Fatorial	42
4.5.1. Reações não catalíticas	42
4.5.2. Reações catalisadas pela STx1-b ativada	44
4.6. Cinéticas da esterificação catalítica do ácido láurico	46
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	54
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
APÊNDICE A	64
APÊNDICE B	68

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e relevância

Com a crescente demanda energética a busca e desenvolvimento de tecnologias eficazes voltadas para o abastecimento da matriz energética mundial tem sido foco de intensas pesquisas nas últimas décadas. Uma alternativa que tem atraído a atenção é a obtenção de combustíveis a partir de biomassa, a qual é uma fonte renovável e cujo uso, de forma sustentável, minimiza os impactos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa disponíveis estão os óleos vegetais, com os quais por meio de processos como a transesterificação é obtido o biodiesel, que é um combustível biodegradável e renovável. Porém, este ainda não possui preços competitivos frente ao diesel de petróleo, sendo em torno de 10% a 50% superior (LEUNG; GUO, 2006). Neste sentido, vários grupos de pesquisa têm estudado e proposto alternativas nos processos produtivos convencionais, utilizando-se de diferentes matérias-primas, catalisadores e distintas condições de processo em geral.

O processo industrial mais difundido é baseado na catálise alcalina em meio homogêneo do óleo de soja com metanol ou etanol, nos quais se utilizam hidróxidos de sódio ou potássio para a geração *in situ* dos alcoóxidos correspondentes como catalisadores (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Em termos energéticos, a reação de transesterificação é vantajosa, pois se completa em condições brandas, ou seja, em pressão atmosférica, temperatura de aproximadamente 60 a 70 °C e com um excesso de álcool, comumente na razão molar 6:1 (álcool:triacilglicerol) (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). Todavia, nesta rota de produção, deve-se ter especial atenção na qualidade da matéria-prima utilizada; esta deve ser rigorosamente selecionada. O fator decisivo para uma conversão satisfatória é a quantidade de água e de ácidos graxos livres no óleo; estes reagem com o catalisador básico e formam sabões, que são prejudiciais ao sistema, diminuindo a conversão em ésteres, além de dificultar a separação destes da fase glicerol. Ainda, há o consumo de catalisador o que torna necessária a sua reposição para a continuidade do processo. A água, por sua vez, pode provocar a hidrólise dos triacilgliceróis, gerando mais ácidos graxos livres no sistema (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; LOTERO et al., 2005).

O valor máximo aceitável de ácidos graxos livres em processos de catálise alcalina é de 2,5%, em massa. Portanto o emprego dessa rota de produção requer uma matéria-prima refinada, a qual possui um custo mais elevado quando comparado a materiais não refinados ou de aproveitamento de rejeitos. Caso o óleo tenha um teor acima, recomenda-se realizar uma etapa de pré-tratamento antes da transesterificação para adequar suas propriedades às condições da reação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Uma vez que o custo com matéria-prima representa aproximadamente 60% a 80% do total da produção de biodiesel, logo, a escolha por uma fonte adequada é de extrema importância (SINGH; SINGH, 2010).

Nesse contexto, o uso de catalisadores heterogêneos apresenta grande potencial para contornar os problemas técnicos relacionados à catálise alcalina homogênea, tornando, do ponto de vista econômico, o biodiesel mais competitivo frente ao diesel derivado de petróleo. Ressalta-se que esses catalisadores são úteis para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, os quais, na presença de álcool, são esterificados (KULKARNI et al., 2006; WANG et al., 2006).

Entre as opções de catalisadores heterogêneos estão os argilominerais, os quais estão sendo largamente estudados devido à sua potencial aplicação em diversas áreas (KORICHI; ELIAS; MEFTI, 2009). No contexto de produção de biodiesel, os argilominerais têm recebido atenção devido a inúmeros fatores como: ampla disponibilidade; fácil recuperação do meio reacional, bem como a possibilidade de reuso, alta seletividade e estabilidade térmica (NEJI; TRABELSI; FRIKHA, 2011; ZATTA et al., 2012).

A montmorilonita consiste em um tipo de argilomineral com propriedades adsorptivas e catalíticas, resultante da sua grande área superficial e acidez. Estas podem ser potencializadas através do processo de ativação ácida (CHRISTIDIS; SCOTT; DUNHAM, 1997).

A motivação e relevância deste trabalho consistem em oferecer uma contribuição técnica para o desenvolvimento de processos de obtenção de biodiesel com menor valor de mercado, tornando-o competitivo frente ao diesel derivado de petróleo. Especificamente, biodiesel produzido a partir de matérias-primas residuais e com menor valor de mercado (óleos com altos teores de ácidos graxos), renováveis (etanol) e utilizando materiais que não oferecem riscos ao meio ambiente (argilomineral, utilizado como catalisador).

Nesse sentido, os objetivos deste trabalho são a seguir apresentados.

1.2. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo experimental e modelagem da cinética da esterificação etílica do ácido láurico utilizando o argilomineral montmorilonita STx1-b modificado pelo processo de ativação ácida como catalisador.

1.3. Objetivos específicos

- I. Síntese do catalisador através do processo de ativação ácida (ácido fosfórico 0,5 mol/L).
- II. Caracterização do catalisador através das técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- III. Realizar testes de ciclos de reuso do catalisador.
- IV. Avaliação do efeito do processo de ativação ácida na atividade do catalisador, por meio da comparação das conversões obtidas usando o argilomineral *in natura*.
- V. Estudo do efeito da difusão externa no sistema e da adsorção de água pelo catalisador.
- VI. Estudo das variáveis de processo: temperatura (T), razão molar etanol:ácido láurico (RM) e concentração de catalisador no sistema, massa em relação à massa de ácido láurico (CAT). Verificação do efeito destas na conversão em ésteres por meio de um planejamento fatorial e análise de variância (ANOVA).
- VII. Identificação das condições de processo otimizadas e obtenção de dados cinéticos da reação de esterificação etílica do ácido láurico.
- VIII. Modelagem matemática da cinética do sistema reacional proposto, com base nos dados experimentais obtidos em diferentes condições de temperatura, razão molar e concentração de catalisador.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre o biodiesel, destacando-se suas vantagens técnicas e ambientais; sobre as matérias-primas e rotas de produção, na qual se inclui à catálise heterogênea com o uso de argilominerais.

2.1. Biodiesel

Devido a possibilidade de esgotamento das reservas mundiais de petróleo, assim como a crescente preocupação com o meio ambiente, criou-se uma grande demanda por fontes alternativas e sustentáveis de energia em relação aos combustíveis derivados de petróleo, por exemplo, gasolina e óleo diesel (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Além do aumento dos preços desses combustíveis, têm-se questões mais preocupantes associadas ao seu uso, que são os riscos à saúde e as degradações ambientais (KNOTHE, 2010).

Nesse sentido, o biodiesel tem se tornado uma opção atrativa devido a suas vantagens ambientais: é um combustível renovável; limpo, pois emite menos poluentes para o ar por quantidade de energia gerada comparada ao diesel de petróleo. O consumo deste biocombustível é energeticamente eficiente, uma vez que em seu uso tem-se um ganho estimado entre 40 e 90% em relação à energia despendida em sua produção (DI SERIO et al., 2008).

O biodiesel é considerado como o melhor candidato para a substituição do óleo diesel, derivado de petróleo, uma vez que pode ser usado em qualquer motor de ignição por compressão de forma isolada ou misturado em qualquer proporção ao diesel de petróleo sem qualquer necessidade de modificações neste. Comparado ao combustível de origem fóssil, o biodiesel apresenta maior lubrificidade, biodegradabilidade e eficiência na combustão (TAN; ABDULLAH; NOLASCO-HIPOLITO, 2015).

No dia 4 de dezembro de 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) cujo principal objetivo é garantir a viabilidade econômica da produção deste biocombustível, tendo como argumentos a inclusão social e o desenvolvimento regional. Este programa inseriu os biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira através da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Em seu artigo 4º o biodiesel tem a seguinte definição: “Biocombustível derivado

de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Por esta definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e craqueamento de gorduras e óleos vegetais (SUAREZ; PLENTZ MENEGHETTI, 2007).

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e, tipicamente, sintetizado a partir de fontes biológicas como óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais de cozinha produzido a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

O biodiesel é livre de emissões de enxofre; os motores alimentados com esse combustível emitem quantidades significativamente menores de materiais particulados, hidrocarbonetos e monóxido de carbono comparado a motores alimentados com óleo diesel. Porém, as emissões de materiais nitrogenados (NO_x) são levemente maiores (SCHUMACHER, 1996).

A TABELA 2.1 apresenta um perfil de emissões, em porcentagem, do biodiesel puro (B100), sintetizado a partir do óleo de soja, e de uma mistura de 20% do mesmo biodiesel com 80% de petrodiesel (B20). Os valores de referência são do diesel derivado do petróleo.

TABELA 2.1 - EMISSÕES MÉDIAS (EM %) DO B100 E B20 COMPARADAS COM O DIESEL DE PETRÓLEO

Emissões	B100	B20
Óxidos de nitrogênio (NO _x)	+10 ^a	+2 ^b
Material particulado	-47 ^a	-10,1 ^b
Hidrocarbonetos	-67 ^a	-21,1 ^b
Monóxido de carbono	-48 ^a	-11 ^b
Enxofre	-100 ^a	-20 ^a

FONTE: ADAPTADO DE GOERING et al., 1982^a E UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002^b

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros (ANP, 2015; RICO; SAUER, 2015) e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros (ANP, 2015).

Quando implantado o PNPB, em 2005, a lei n° 11.097 previu o uso opcional de misturas de 2% de biodiesel até o início de 2008 e, após essa data, o uso foi obrigatório. Entre 2008 e 2013 o percentual foi aumentado em até 5% de biodiesel, tornando-se obrigatório ao final desse período (SUAREZ; PLENTZ MENEGHETTI, 2007). Desde novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2015).

Os principais produtores mundiais, bem como dados sobre suas produções de biodiesel, oleaginosas e preços estão apresentados nas TABELA 2.2 e 2.3.

TABELA 2.2 - DADOS SOBRE OS PRINCIPAIS PRODUTORES MUNDIAIS DE BIODIESEL

País	Produção de biodiesel em 2013 e produção estimada de 2014 (10 ⁶ ton)	Área plantada das principais matérias-primas (10 ⁶ ha)	% de biodiesel produzido - principal matéria-prima 2014	Produção de matéria-prima em 2014 (10 ⁶ ton)
Estados Unidos	4,53 - 4,3	33,7	52,7% - soja	107
Alemanha	2,70 - 2,75	1,5	89% - colza	4,82 (em 2012)
Indonésia	2,63 - 3,8	8,1	100% - palma	113
Brasil	2,56 - 3,0	30	72% - soja	86,7
Argentina	2,0 - 2,05	20	100% - soja	55
Malásia	0,47 - 0,63	5	100% - palma	97

FONTE: RICO; SAUER, 2015.

TABELA 2.3 - DADOS SOBRE OS PRINCIPAIS PRODUTORES MUNDIAIS DE BIODIESEL

País	Preço óleo vegetal (US\$/ton)	Preço do óleo diesel no varejo (US\$/ton)	Custo de produção/preço do biodiesel (US\$/ton)
Estados Unidos	721	804	616/924
Alemanha	835	1350	700/1250
Indonésia	574	830	430/720
Brasil	873	1000	545/700
Argentina	842	1320	704/826
Malásia	606	560 (subsidiado) - 900 (não subsidiado)	460/560-900

FONTE: RICO; SAUER, 2015.

Na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN 14214. Nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D e no Brasil através da resolução ANP 07/2008 (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

Mesmo apresentando algumas vantagens técnicas e ambientais, o biodiesel ainda apresenta um inconveniente, que é o preço superior ao petrodiesel, geralmente em torno de 10% a 50% (LEUNG; GUO, 2006). Em muitos países, a produção é subsidiada objetivando a redução dos impactos ambientais e também da dependência do fornecimento de petróleo de países politicamente instáveis (SANTACESARIA et al., 2012).

2.1.1. Matérias-primas

O custo com matéria-prima representa aproximadamente 60% a 80% do total da produção de biodiesel, logo, a escolha por uma fonte adequada é de extrema importância (SINGH; SINGH, 2010). Também o rendimento e as propriedades do combustível produzido de diferentes fontes podem diferir umas das outras.

2.1.1.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais são uma matriz promissora para a produção de combustíveis por serem provenientes de fontes renováveis, o que traz diversas vantagens ambientais. Os óleos apresentam ainda grande disponibilidade em várias partes do mundo, o que favorece sua utilização na indústria (WANG et al., 2006).

Mais de 95% da produção de biodiesel é sustentada pelo uso de matérias-primas que são aptas à alimentação humana. Acredita-se que a produção em larga escala pode trazer um desequilíbrio global à oferta de alimentos e à demanda de mercado. Além disso, esse assunto tem sido amplamente debatido por ambientalistas devido ao efeito negativo que pode ser gerado, como a degradação de florestas e dos ecossistemas (GUI; LEE; BHATIA, 2008). O uso de matérias-primas derivadas de fontes não comestíveis pode ser significativo em países desenvolvidos, uma vez que a demanda das oleaginosas à alimentação é elevada e, dessa forma, o seu uso resulta em um custo elevado para a produção de combustíveis (MAHANTA; SHRIVASTAVA, 2012).

As principais oleaginosas utilizadas para a síntese do biodiesel são: soja, colza, girassol, coco, milho, algodão, mostarda, palmeira e amendoim (TAN; ABDULLAH; NOLASCO-HIPOLITO, 2015). No Brasil, o perfil nacional de matérias-primas utilizadas, referentes aos dados de novembro de 2015, está representado na FIGURA 2.1. Observa-se que a soja foi a principal matéria-prima utilizada, sendo que este óleo foi utilizado em 68,97% da produção nacional, a gordura bovina em 24,70%, o óleo de algodão em 4,15% e outras matérias-primas, em minoria, complementando a matriz produtiva (ANP, 2015).

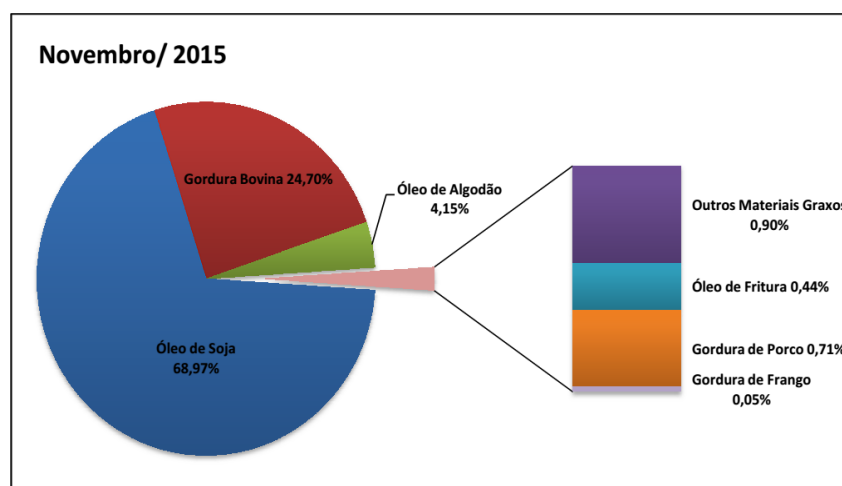


FIGURA 2.1 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL (PERFIL NACIONAL)
FONTE: ANP, 2015.

O uso direto de óleos vegetais em motores de ciclo diesel pode provocar alguns inconvenientes, especialmente em motores de injeção direta. Um dos problemas desses óleos é a alta viscosidade e baixa volatilidade, o que causa formação de depósitos de carbono no sistema de injeção, comprometendo a atomização e levando a problemas de funcionamento. Outros inconvenientes são: a formação de gomas devido à oxidação, a decomposição do glicerol gerando acroleína (que é uma substância tóxica), a polimerização devido às duplas ligações dos triacilglicerols durante o armazenamento e a combustão, diluição do óleo do cárter e a contaminação do óleo lubrificante. Tais fatores podem levar à diminuição da vida útil do motor (MA; HANNA, 1999).

Em relação ao problema da alta viscosidade dos óleos vegetais, que é na faixa de 28 a 40 mm²/s, a reação de transesterificação reduz a viscosidade para 4 a 5 mm²/s (KNOTHE, 2010).

2.1.1.2. Gorduras animais

As gorduras animais são subprodutos de indústrias alimentícias e também são uma fonte de matéria-prima importante para a produção de biocombustíveis uma vez que possuem menores custos (MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2004). Dentre as que matérias-primas que podem ser utilizadas se destaca o sebo bovino, que representou no Brasil, em novembro de 2015, 24,70% da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel (ANP, 2015).

As gorduras animais contêm altos teores de ácidos graxos saturados e geralmente estão na forma sólida nas condições ambiente, o que pode causar problemas no processo de produção (SINGH; SINGH, 2010). Porém, o alto grau de saturação dessas gorduras contribui para que os ésteres produzidos apresentem excelentes propriedades combustíveis como poder calorífico, número de cetano e resistência à oxidação (MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2004).

2.1.1.3. Óleos residuais de fritura

Esses óleos não são adequados à alimentação humana e são extremamente poluentes. Porém, são uma matéria-prima interessante para a produção de biodiesel e seu uso pode se traduzir em significativa redução no custo de produção. Entretanto, a qualidade desses óleos pode causar preocupações, uma vez que suas propriedades físicas e químicas dependem do seu grau de frescor, além da possibilidade da presença de muitas impurezas indesejáveis, tais como a água e ácidos graxos livres (SINGH; SINGH, 2010).

2.1.1.4. Microalgas

Outra fonte de matéria-prima que tem se mostrado interessante são as microalgas. Estas são largamente disponíveis e podem se desenvolver em diversas condições ambientais sem grandes problemas e, dessa forma, minimizando a competitividade com oleaginosas comestíveis (GALADIMA; MURAZA, 2014).

As principais vantagens do uso das microalgas são a alta eficiência fotossintética, o curto ciclo de desenvolvimento, alta conversão em biomassa e

quantidades significativas de lipídeos, quando comparado a plantas terrestres (YANG et al., 2015).

2.1.1.5. Ácidos graxos livres (AGLs)

Correspondem a cadeias entre 4 e 22 átomos de carbono, finalizadas com uma função hidroxila. A forma de ocorrência mais frequente são os triacilgliceróis (TAGs), nos quais cada três radicais acila, mediante a perda de água dos respectivos ácidos graxos, iguais ou diferentes, estão esterificados ao glicerol (FONTANA, 2011).

Os principais ácidos graxos comumente encontrados nas fontes animais e vegetais estão apresentados na TABELA 2.4.

TABELA 2.4 - CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS COMUNS

Nomenclatura usual	Nomenclatura oficial	Estrutura *(xx:y)	Fórmula química
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	Eicosanóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Beénico	Docosanóico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oleico	Cis-9-octadecanóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	Cis-9,cis-12-octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	Cis-9,cis-12,cis-15-octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erúcico	Cis-1-Docosenóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

*xx indica o número de carbonos e y o número de ligações duplas na cadeia do ácido graxo.

FONTE: BARNWAL; SHARMA, 2005.

Vale destacar que ácidos graxos insaturados dão origem a um combustível mais propenso à oxidação com o ar atmosférico e/ou ambientes oxidantes (FONTANA, 2011).

A TABELA 2.5 apresenta a composição, em ácidos graxos, de algumas fontes de óleos vegetais e gorduras animais. Observa-se que o ácido láurico, que foi o ácido graxo utilizado neste trabalho, é abundante em oleaginosas como o babaçu e o coco.

TABELA 2.5 - COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM ALGUNS ÓLEOS E GORDURAS

Óleo ou gordura	Composição de ácidos graxos (% em massa)						
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
	Láurico	Mirístico	Pamítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Babaçu ^a	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16	1,4 - 2,8	-
Mamona ^a	-	-	0,8 - 1,1	0,7 - 1,0	2 - 3,3	4,1 - 4,7	0,5 - 0,7
Coco ^a	44 - 51	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2	1 - 2,6	-
Milho ^a	-	-	7	3	43	39	-
Algodão ^a	-	1,5	22	5	19	50	-
Linhaça ^a	-	-	6	4	13 - 37	5 - 23	26 - 28
Oliva ^a	-	1,3	7 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84	4 - 15	-
Dendê ^a	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4 - 6,3	38 - 53	6 - 12	-
Amendoim ^a	-	0,5	6 - 11,4	3 - 6	42,3 - 61	13 - 33,5	-
Colza ^a	-	1,5	1 - 4,7	1 - 3,5	13 - 38	9,5 - 22	1 - 10
Soja ^a	-	-	2,3 - 11	2,4 - 6	23,5 - 31	49 - 51,5	2 - 10,5
Girassol ^a	-	-	3,6 - 6,5	1,3 - 3	14 - 43	44 - 68	-
Sebo ^a	-	3 - 6	25 - 37	14 - 29	26 - 50	1 - 2,5	-
Palma ^b	0,1	1,2	47,9	4,2	37	9,1	0,3
Gordura de porco ^b	-	1,7	17,3	15,6	42,5	9,2	34,6
Gordura de aves ^b	-	-	22,2	8,4	42,3	19,3	1

FONTE: ADAPTADO DE GUNSTONE; HARWOOD; PADLEY, 1994^a E LOTERO et al., 2005^b.

2.1.1.6. Álcool

O metanol é o álcool comumente utilizado devido ao menor custo e suas propriedades físico-químicas: polaridade e tamanho de cadeia (BERRIOS et al., 2009; LEUNG; WU; LEUNG, 2010). A especificação europeia determina expressamente o uso de metanol para a produção de biodiesel, a especificação brasileira por sua vez não restringe o uso de álcool etílico (SILVA, 2011).

No Brasil, devido à cultura da cana-de-açúcar, o etanol se mostra uma opção interessante para o processo devido à sua disponibilidade. Porém, quando comparada à rota metílica, a rota etílica apresenta algumas dificuldades técnicas. A separação das fases éster/glicerol e a consequente purificação dos produtos são dificultadas em processos convencionais de alcoólise, pois o etanol age como co-solvente desta mistura. A recuperação do excesso de álcool utilizado na reação também é dificultada pela

formação de misturas azeotrópicas, resultando em maiores custos para a sua desidratação e posterior reciclagem. Além disso, a reatividade do etanol é menor, comparada à do metanol, o que exige um maior excesso de álcool em relação à massa de óleo e a realização do processo na ausência quase que absoluta de água, tanto nos reagentes quanto nas etapas de purificação do produto (KAUR; ALI, 2014; SILVA, 2009).

Mesmo com essas dificuldades técnicas, o uso do etanol apresenta a vantagem deste ser produzido a partir de uma fonte renovável, além do biodiesel etílico apresentar melhores propriedades combustíveis e maior lubrificidade que o metílico (SILVA, 2009).

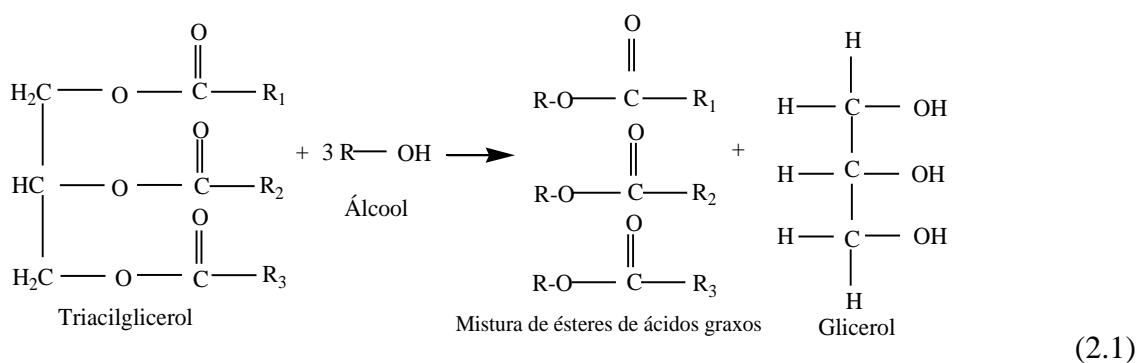
2.1.2. Rotas de produção

2.1.2.1. Catálise alcalina homogênea

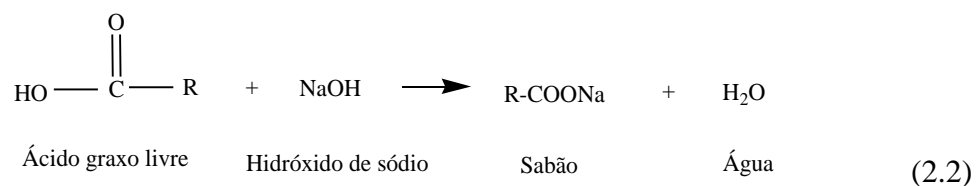
Industrialmente, a rota mais frequente para a produção de biodiesel é realizada pela transesterificação dos triacilgliceróis contidos nos óleos vegetais, em meio básico, geralmente utilizando hidróxidos de sódio ou potássio para geração *in situ* dos alcóxidos correspondentes, os quais são os catalisadores da reação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Em termos energéticos, a reação de transesterificação é vantajosa, pois se completa em condições brandas; em pressão atmosférica e temperatura de aproximadamente 60 a 70 °C com um excesso de álcool, comumente a razão molar 6:1 (álcool:triacilglicerol) (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000).

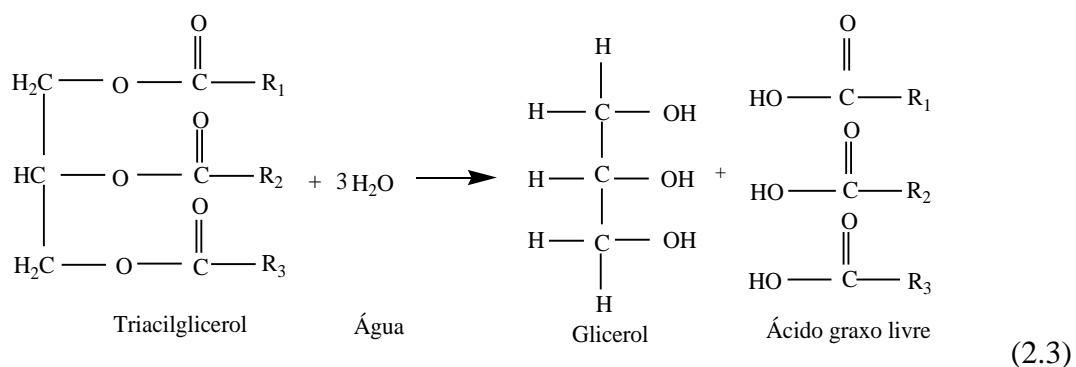
A reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel pode ser representada conforme esquema representado na EQUAÇÃO 2.1.



Onde R_1 , R_2 e R_3 representam cadeias longas de carbono e hidrogênio. Normalmente, existem cinco tipos principais destas cadeias nos óleos vegetais e gorduras animais: palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Em uma primeira etapa, o triacilglicerol (TAG) é convertido para diacilglicerol (DAG), na sequência para monoacilglicerol (MAG) e, finalmente, para glicerol. A cada etapa, 1 mol de éster é produzido (MA; HANNA, 1999). Todavia, nessa rota de produção, deve-se ter especial atenção à qualidade da matéria-prima utilizada; esta deve ser rigorosamente selecionada. O fator decisivo para uma conversão satisfatória é a quantidade de água e de ácidos graxos livres no óleo, pois estes reagem com o catalisador básico e formam sabões, o que é prejudicial ao sistema e leva à diminuição da conversão em ésteres, além de dificultar a separação destes da fase glicerol. Ainda, há o consumo de catalisador, sendo necessária sua reposição para a continuidade do processo, o que eleva os custos (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; LOTERO et al., 2005). A reação de saponificação está apresentada na EQUAÇÃO 2.2.



A água por sua vez pode hidrolisar os triacilgliceróis para diacilgliceróis e formar mais ácidos graxos livres. Ainda, pode ocorrer a hidrólise dos diacilgliceróis acarretando em mais ácidos graxos livres no sistema. Todas essas reações são indesejáveis e reduzem o rendimento do processo em biodiesel. A reação de hidrólise de um triacilglicerol está representada na EQUAÇÃO 2.3.

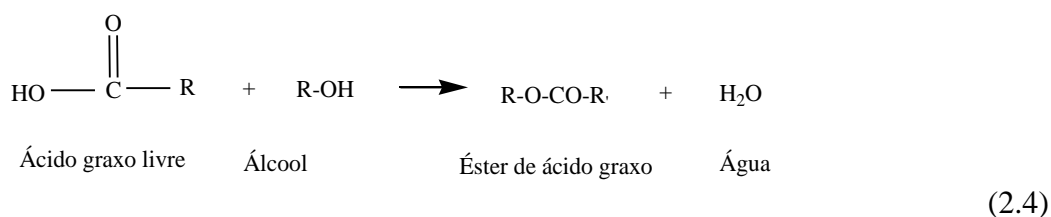


O valor máximo aceitável de ácidos graxos livres em processos de catálise alcalina é de 2,5%, em massa. No caso do óleo apresentar um teor acima deste valor, recomenda-se realizar uma etapa de pré-tratamento antes da transesterificação para adequar suas propriedades às condições da reação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Outras dificuldades dessa rota de produção se referem à purificação do produto por meio de várias etapas de lavagem, o que gera uma quantidade considerável de efluentes e à recuperação dos subprodutos, especialmente da glicerina. Todas essas etapas agregam custos ao processo, portanto, o uso de operações que diminuam o grau de contaminação dos ésteres alquílicos e da glicerina é um importante fator para tornar o biodiesel mais competitivo sob o ponto de vista econômico e ambiental (RAMOS et al., 2014).

2.1.2.2. Catálise ácida homogênea

Conforme visto anteriormente, a transesterificação através de catálise básica é prejudicada quando se tem alta concentração de ácidos graxos livres, ocasionando a indesejada reação de saponificação. Entretanto, os ácidos graxos livres podem reagir com o álcool e formar os ésteres por meio da reação de esterificação, catalisada em meio ácido. Essa reação, a qual está representada EQUAÇÃO 2.4, é útil para sistemas contendo óleos e gorduras com alto índice de ácidos graxos livres, uma vez que o rendimento não é afetado pela presença destes (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).



A catálise homogênea ácida é caracteristicamente lenta para a conversão de triacilglicerols em ésteres de biodiesel. Contudo este procedimento é bastante efetivo na conversão de ácidos graxos livres em ésteres (CANAKCI; GERPEN, 2001). Dessa forma, a catálise homogênea ácida é uma etapa de pré-tratamento para converter ácidos graxos livres em ésteres; em seguida, procede-se uma etapa de transesterificação

alcalina em meio homogêneo para a produção de ésteres alquílicos simples a partir dos triacilgliceróis remanescentes (CANAKCI; GERPEN, 2001).

Os ácidos minerais podem catalisar simultaneamente as reações de transesterificação. Entretanto, este processo requer altas temperaturas, alta razão molar álcool:óleo e a taxa de reação é em torno de 4000 vezes mais lenta que a catálise alcalina homogênea (KULKARNI et al., 2006; LOTERO et al., 2005).

Outras adversidades que limitam o uso desta rota são a dificuldade de separação do catalisador, a corrosão sobre os equipamentos e problemas relacionados ao meio ambiente (PENG et al., 2008).

2.1.2.3. Hidroesterificação

A hidroesterificação é uma rota alternativa para produção de biodiesel e consiste em duas etapas: na primeira são obtidos os ácidos graxos livres através da hidrólise do triacilglicerol, outro produto desta etapa é o glicerol. Na segunda etapa, na presença de um álcool, ocorre a esterificação dos ácidos graxos produzidos na etapa anterior (MICIC et al., 2015; PINTO; LANÇAS, 2006).

A maior vantagem da hidroesterificação é que nesta rota há pouca ou nenhuma limitação em relação à especificação da matéria-prima, pois não há a utilização do catalisador básico que pode reagir com os ácidos graxos livres (ALENEZI et al., 2009). Isto faz com que a utilização de matérias-primas de alta acidez seja possível sem a necessidade de um pré-tratamento da matéria-prima.

Essa rota pode ainda ser combinada ao uso de catalisadores heterogêneos, eliminando todos os inconvenientes dos processos mais tradicionais. Desta forma, o produto final não necessita de um processo de purificação muito sofisticado para a remoção de material saponificado e de catalisador (ALENEZI et al., 2009).

Alguns estudos comprovaram que uma condição de reação utilizando pressões maiores que 2 MPa e temperatura acima de 250 °C demonstra a viabilidade do processo de hidroesterificação (PINTO; LANÇAS, 2006).

2.1.2.4. Catálise enzimática

A produção de biodiesel catalisada por enzimas tem se tornado bastante atrativa recentemente e alvo de diversos trabalhos, uma vez que esta rota requer condições mais brandas de processo, o que pode resultar em menor consumo energético e em operações que geram menos impactos ao meio ambiente, quando comparada às catálises químicas (HUANG et al., 2012).

No processo enzimático as matérias-primas com maiores quantidades de água e de ácidos graxos livres não são problemáticas, uma vez que estes não são reativos com as enzimas. Portanto, não há a formação de sabão, o que facilita a purificação de biodiesel e do glicerol (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

Porém, esta rota é pouco utilizada comercialmente devido a tempos de reação mais longos (LEUNG; WU; LEUNG, 2010) e aos altos custos das enzimas (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

2.1.2.5. Processos não catalíticos - Supercrítico

A principal vantagem da transesterificação em condições supercríticas é a possibilidade de se obter altas taxas de reações e de conversões com o uso de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres e de água. Ainda, as etapas de separação e de purificação são mais simples (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; MICIC et al., 2015).

Em condições supercríticas, a solubilidade entre o componente apolar (óleo) e o polar (álcool) é favorecida devido ao decréscimo da constante dielétrica do componente polar na mistura, conseqüentemente, não há a necessidade de fornecer agitação mecânica para mistura do sistema e, além disso, a taxa da reação é incrementada (MICIC et al., 2015). As conversões podem atingir valores de 50 a 95% nos 10 primeiros minutos de reação (DEMIRBAS, 2006).

O processo, em meio supercrítico, é conduzido em um reator que opera em condição de altas pressões e temperatura e estes fatores afetam favoravelmente a conversão do sistema em biodiesel (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

A aplicação desta rota em escala industrial ainda é limitada, devido ao alto investimento e aos custos de processos necessários, os quais são devido às condições severas. Adicionalmente, são requeridas altas razões molares (álcool:óleo), em torno de 42:1 (MICIC et al., 2015). Na TABELA 2.6 estão apresentadas as condições normalmente utilizadas para a produção de biodiesel em meio supercrítico

TABELA 2.6 - CONDIÇÕES DE PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL EM MEIO SUPERCRÍTICO

Álcool	Temperatura	Pressão
Metanol	> 239 °C	> 8,09 Mpa
Etanol	> 243 °C	> 6,4 Mpa
Propanol	> 264 °C	> 5,1 Mpa

FONTE: ADAPTADO DE MICIC et al., 2015.

2.1.2.6. Catálise heterogênea

Uma das vantagens de se utilizar catalisadores heterogêneos é a facilidade de sua separação dos produtos, a qual pode ser realizada através de uma etapa de filtração, reduzindo a etapa de lavagem (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Outra vantagem é que os catalisadores sólidos podem, simultaneamente, catalisar a reação de transesterificação e a de esterificação (catalisadores híbridos), então, evitando a etapa de pré-tratamento em meio ácido. Desta forma, estes catalisadores são úteis para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres (KULKARNI et al., 2006; PENG et al., 2008; WANG et al., 2006). Normalmente, esses sistemas requerem uma alta razão molar álcool/óleo, grande quantidade de catalisador, maiores temperaturas e pressões, comparados à catálise homogênea alcalina tradicional (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

Todavia, utilizando catalisadores sólidos, a reação pode proceder a uma taxa menor porque o sistema se constitui em três fases e, devido aos efeitos de difusão, ocorre inibição da reação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

2.2. Catalisadores heterogêneos para reações de produção de biodiesel

Devido às dificuldades de processo, diversas pesquisas estão sendo realizadas no sentido de substituir a catálise homogênea pela heterogênea. O biodiesel produzido por meio da catálise heterogênea possui maior facilidade de ser purificado.

Várias classes de compostos químicos são estudadas como catalisadores heterogêneos por apresentarem grande potencial para a produção de biodiesel, seja por processo de esterificação ou transesterificação. Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos nas seguintes classes: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de

coordenação e líquidos iônicos, resinas de troca iônica, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares, incluindo os hidroxissais lamelares (HSLs), os carboxilatos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os óxidos estruturados (LDOs) oriundos da calcinação controlada de HDLs (CORDEIRO et al., 2011).

Alguns pesquisadores têm apresentado progressos significativos na aplicação de diversas classes de catalisadores heterogêneos em reações de esterificação com foco na produção de biodiesel, por exemplo, resinas de troca iônica (CALGAROTO et al., 2013; DANG; CHEN, 2013; ILGEN, 2014; TESSER et al., 2010), zeólitas (BAROI; DALAI, 2014; LIU et al., 2014; PUROVA et al., 2015), sais lamelares (DE PAIVA et al., 2015; REINOSO; DAMIANI; TONETTO, 2012) e argilominerais (CALGAROTO et al., 2013; DO NASCIMENTO et al., 2011; JEENPADIPHAT; TUNGASMITA, 2013; NEJI; TRABELSI; FRIKHA, 2011; ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013; ZATTA et al., 2012, 2014).

2.3. Argilominerais como catalisadores heterogêneos em reações de produção de biodiesel

Os argilominerais têm sido largamente estudados por causa da sua potencial aplicação em diversas áreas, por exemplo: são usados como adsorventes no processo de branqueamento de óleos destinados à alimentação, na purificação de água residual, na produção de medicamentos e na remoção de metais em meios aquosos (KORICHI; ELIAS; MEFTI, 2009).

As argilas foram introduzidas como catalisadores em 1936 na indústria petroquímica para o processo de craqueamento térmico. Elas correspondiam principalmente a montmorilonitas ativadas por ácidos. Porém, o uso desses materiais começou a diminuir até meados de 1960, quando foram substituídos por catalisadores à base de zeólitas, que se apresentavam mais estáveis termicamente e mais seletivos (COELHO; SANTOS, 2007).

No contexto de produção de biodiesel, os argilominerais têm recebido atenção devido a alguns fatores como: ampla disponibilidade, fácil recuperação do meio reacional, bem como a possibilidade de reuso, alta seletividade e estabilidade térmica, além de minimizar a maioria dos problemas relacionados à catálise em meio homogêneo (NEJI; TRABELSI; FRIKHA, 2011; ZATTA et al., 2012).

Nascimento et al. (2011) ativaram caulinitas da Amazônia com soluções de ácido sulfúrico (1 e 4 mol/L) e em diferentes temperaturas de calcinação (850 e 950 °C). A amostra que apresentou a melhor atividade catalítica (4 mol/L e 950 °C) foi utilizada como catalisador nas reações de esterificação, com a quantidade fixa de 5% de catalisador, em relação à massa de ácido graxo, e agitação de 500 rpm. As condições investigadas foram: razão molar (1:1, 1:3, 1:6, 1:30 e 1:60), tamanho da cadeia do álcool (metanol, etanol e propanol), temperatura (100, 115, 130 e 160 °C) e tempo de reação (até 4 horas). O catalisador apresentou uma boa atividade e foi obtida uma conversão de 98,9% em ésteres, com a temperatura de 160 °C, uma razão molar ácido oleico/metanol 1:60 e tempo de reação de 4 horas.

Neji et al. (2011) investigaram a esterificação do ácido esteárico com etanol, catalisada por montmorilonitas provenientes do sul da Tunísia. O argilomineral foi ativado com uma solução 5 N de ácido sulfúrico. As reações foram conduzidas com 5 e 10% de catalisador. Foi realizado um estudo da cinética da reação, utilizando-se do método integral de análise de dados. Foi considerado que para o processo catalítico em questão, a etapa de difusão é a etapa limitante. Os modelos cinéticos ajustados apresentaram boa correlação com os dados experimentais.

Zatta (2013) verificou o potencial catalítico de argilominerais do grupo 2:1 (montmorilonita) ativados com diferentes ácidos minerais e em diferentes condições de processo (concentrações e tempo). Nesse trabalho houve uma grande dedicação à caracterização dos catalisadores sintetizados, expondo a influência da ativação ácida sobre a estrutura e incremento nas propriedades catalíticas. Foram conduzidas reações de esterificação metílica e etílica do ácido láurico, esteárico e oleico. Nos sistemas estudados foram observados ganhos na conversão ao se utilizarem os argilominerais e foi executada uma análise estatística, na qual se verificou o efeito das variáveis estudadas: temperatura (140, 150 e 160 °C), razão molar álcool/ácido (6:1, 9:1 e 12:1) e concentração de catalisador (8, 10 e 12%). De uma maneira geral a temperatura é o fator que mais influenciou na conversão em biodiesel.

2.3.1. Estrutura dos argilominerais

Os argilominerais são constituídos por duas importantes unidades estruturais básicas, a primeira é formada por átomos de silício em coordenação tetraédrica com

átomos de oxigênio (SiO_4), representada na FIGURA 2.2 e FIGURA 2.4; a segunda é composta por metais divalentes ou trivalentes coordenados octaédricamente a hidróxidos ($\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}(\text{OH})_6$), representada na FIGURA 2.3 e FIGURA 2.4. O silício, tetraédrico, compartilha uma face, a qual contém três vértices, com outro silício tetraédrico formando então um arranjo hexagonal de duas dimensões, denominado folha tetraédrica. De forma similar ocorre na estrutura octaédrica, porém ocorre uma diferença quando átomos divalentes ou trivalentes ocupam a posição central. Quando um cátion divalente é utilizado e o octaedro compartilha as bordas, todos os sítios octaédricos são ocupados e uma unidade bidimensional é formada, denominada folha octaédrica do tipo trioctaédrica; quando é utilizado um cátion divalente, apenas $2/3$ dos sítios octaédricos são ocupados e, neste caso, a folha é denominada dioctaédrica (RAMOS et al., 2014).

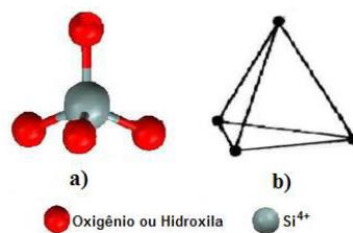


FIGURA 2.2 - UNIDADE TETRAÉDRICA, A) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS); B) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA TETRAEDRO.

FONTE: ZATTA, 2013.

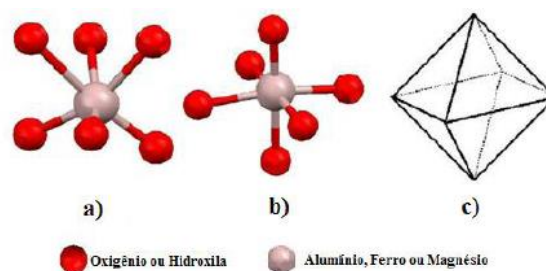


FIGURA 2.3 - UNIDADE OCTAÉDRICA, A) REPRESENTAÇÃO POR TRAÇOS (LIGAÇÕES COVALENTES) E BOLAS (ÁTOMOS); B) REPRESENTAÇÃO EM DIFERENTE ROTAÇÃO; C) REPRESENTAÇÃO DA FIGURA GEOMÉTRICA OCTAEDRO.

FONTE: ZATTA, 2013.

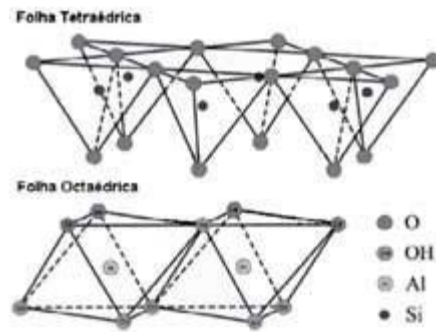


FIGURA 2.4 - REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DAS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA
 FONTE: COELHO; SANTOS, 2007.

2.3.2. Montmorilonita

A montmorilonita é um argilomineral do tipo 2:1 (uma camada octaédrica intercalada por duas tetraédricas), e que pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas. A sua composição química e a fórmula da célula unitária teórica é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente.

Na FIGURA 2.5 é apresentado um esquema da estrutura de um argilomineral e na FIGURA 2.6 o esquema de uma lamela de um argilomineral do tipo 2:1, grupo ao qual pertencem as montmorilonitas.

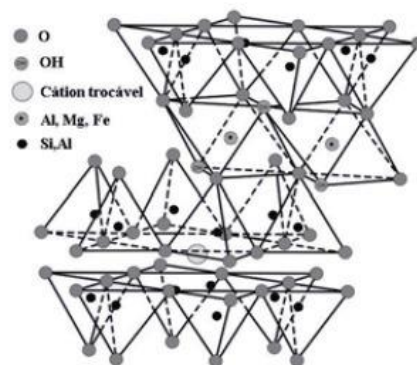


FIGURA 2.5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM ARGILOMINERAL 2:1
 FONTE: COELHO; SANTOS, 2007.

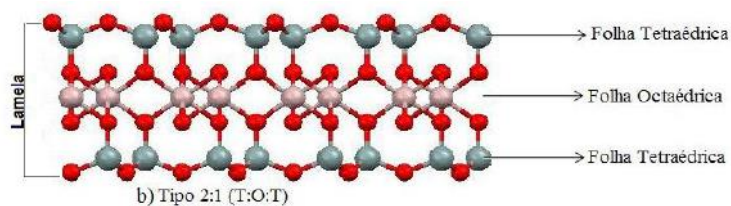


FIGURA 2.6 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DAS LAMELAS DE UM ARGILOMINERAL 2:1

FONTE: ZATTA, 2013.

Esse tipo de argilomineral é altamente valioso devido a suas propriedades adsorptivas e catalíticas, resultante da sua grande área superficial e acidez (CHRISTIDIS; SCOTT; DUNHAM, 1997).

2.3.3. Modificações químicas nos argilominerais

Algumas mudanças na estrutura da argila, como a intercalação, a pilarização e a ativação ácida vêm sendo propostas para maximizar algumas de suas propriedades como a acidez e atividade catalítica (COELHO; SANTOS, 2007).

Dentre os processos de modificação, a ativação ácida dos argilominerais estão sendo largamente estudados como catalisadores para vários tipos de reações orgânicas, uma vez que são menos agressivos ao meio ambiente, possuem baixo custo, alta seletividade, estabilidade térmica e capacidade de serem reutilizados (NEJI; TRABELSI; FRIKHA, 2011). As montmorilonitas ativadas são amplamente utilizadas nas indústrias alimentícias, cervejeiras, açucareiras e químicas; na produção de enxofre; na indústria de óleos minerais, de papel e de produtos de limpeza (HE et al., 2002).

As propriedades adsorptivas e catalíticas podem ser potencializadas através do processo de ativação ácida, que provoca alterações na estrutura do argilomineral, bem como o incremento da área superficial, na porosidade e no número de sítios ácidos (CHRISTIDIS; SCOTT; DUNHAM, 1997; PANDA et al., 2010).

A extensão dessas modificações depende da força e concentração da solução ácida, do tempo da reação e da temperatura (CHRISTIDIS; SCOTT; DUNHAM, 1997).

Este método, através do ataque de ácidos inorgânicos, envolve a lixiviação de alguns cátions Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} ou Fe^{+2} nas folhas octaédricas das camadas 2:1 (próximo à superfície dos empilhamentos ou em suas bordas), o que causa a desagregação das partículas do argilomineral; substituição do cálcio e outros cátions

intercalados por prótons; eliminação de impurezas minerais (por exemplo, calcita ou gipsita); e dissolução das bordas externas, assim, alterando sua composição química e sua estrutura (COELHO; SANTOS, 2007; PANDA et al., 2010).

A primeira etapa do ataque ácido é a adsorção deste na superfície, levando a substituição dos cátions trocáveis por prótons. A segunda é difusão dos prótons pelas lamelas, aonde ocorre a lixiviação do alumínio, magnésio e ferro das folhas octaédricas e tetraédricas, porém, os grupos SiO_4 das tetraédricas permanecem intactos; tal processo faz com que ocorra a abertura do retículo cristalino, aumentando a área superficial (STEUDEL et al., 2009; ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013).

Os cátions constituintes das folhas octaédricas se tornam solúveis e são desorvidos seletivamente para a fase líquida (PANDA et al., 2010; STEUDEL et al., 2009; ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013). Na FIGURA 2.7 está representado o processo de ativação ácida, onde: A – representação de duas lamelas de um argilomineral do tipo 2:1, B – os cátions intercalados são substituídos por prótons hidratados, C – metais octaédricos (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+}) são lixiviados da estrutura, D – sílica hidratada obtida pelo colapso da estrutura do argilomineral.

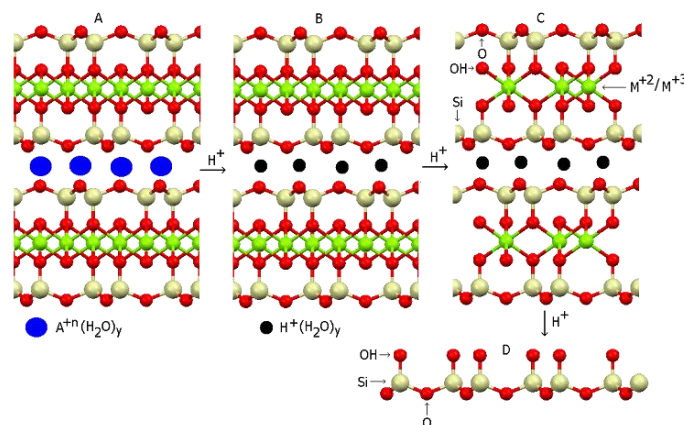


FIGURA 2.7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ATIVAÇÃO ÁCIDA.
FONTE: ZATTA, 2013.

2.4. Considerações gerais

Conforme revisão bibliográfica apresentada neste trabalho, observou-se que há progressos significativos nas pesquisas sobre catálise heterogênea focada na produção de biodiesel, com o estudo de diferentes classes de catalisadores. De uma maneira geral,

os trabalhos se inserem no contexto de contornar os problemas relacionados à catálise homogênea alcalina e são focados na reação de esterificação de ácidos graxos. Ressalta-se a importância do estudo e aprimoramento desta rota de produção, pois a partir dela tem-se a possibilidade de se utilizar matérias-primas com maior teor de ácidos graxos livres (óleos ácidos), as quais por não serem refinadas ou por serem resíduo de processos possuem menor valor de mercado, o que pode contribuir na viabilidade econômica do biodiesel, tornando-o competitivo frente ao diesel derivado de petróleo.

Um aspecto importante a ser ressaltado é que, até este momento, a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura empregando as diferentes classes de catalisadores heterogêneos está enfatizada no estudo das propriedades e atividade dos catalisadores, porém nesses trabalhos não são aprofundados o estudo da modelagem cinética. Nesse sentido, resalta-se a importância desta pesquisa no contexto de produção de biodiesel a partir de matérias-primas graxas uma vez que poderá oferecer contribuições importantes para o desenvolvimento de ferramentas essenciais para avaliar a eficiência da reação, para a simulação, otimização e projeto assim como para estudos de viabilidade técnica e econômica visando ao desenvolvimento de processos, em maior escala, para a produção de biodiesel a partir de óleos ácidos.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os principais reagentes, equipamentos e metodologias utilizados nas etapas de síntese, caracterização do catalisador e nas reações de esterificação etílica do ácido láurico. Também são descritas as estratégias adotadas para a quantificação do efeito das variáveis temperatura, razão molar etanol:ácido láurico e concentração de catalisador na conversão em ésteres e para realização da modelagem matemática do processo.

3.1. Reagentes

Durante a elaboração deste trabalho foram usados os seguintes reagentes: álcool etílico absoluto P.A. (99,8% em volume e 99,7% em massa, Neon); ácido fosfórico (Vetec, 85%), ácido láurico ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich); hidróxido de sódio micropérolas P.A. (Vetec); biftalato de potássio P.A. (Vetec); solução alcoólica de fenolftaleína (10%); acetona (J. T. Baker, 99,7%).

3.2. Síntese do catalisador

Foram utilizadas amostras de montmorilonita com nome comercial de STx-1b e de fórmula química $(\text{Ca}_{0,27}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,01})[\text{Al}_{2,41}\text{Fe}^{(\text{III})}_{0,09}\text{Mg}_{0,71}\text{Ti}_{0,03}][\text{Si}_{8,00}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, originada de Gonzales County, Texas, Estados Unidos. As amostras foram obtidas na forma de padrões através da Clay Minerals Society.

A síntese do catalisador compreende o processo de ativação ácida, o qual foi realizado conforme a metodologia descrita na literatura (ZATTA, 2013), que compreende a reação dos argilominerais com ácido fosfórico 0,5 mol/L durante 2 horas a 100 °C. Tal condição foi selecionada baseada em estudos prévios, onde se observaram maiores conversões em ésteres.

A ativação foi conduzida em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo, no qual o argilomineral, na forma de pós finos, foi misturado à solução ácida de ácido fosfórico na proporção 1:4 (massa de sólido:volume da solução). O sistema foi submetido à agitação vigorosa e temperatura de 100 °C por 2 horas. As

amostras foram lavadas com água destilada e esta foi separada através de centrifugação. O procedimento foi realizado várias vezes até o pH do sistema se aproximar de 7. As amostras foram secas em estufa a 110 °C durante 24 horas. Finalmente, foram fragmentadas em um moinho de bolas até retomarem a forma de pós finos.

3.3. Caracterização do catalisador

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram obtidas utilizando-se de um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000 do Laboratório de Óptica de Raios X (Lorxi), Departamento de Física da UFPR. As amostras foram analisadas em um porta amostras de vidro. Como condições de análise foram estipulados o tipo de varredura $\theta/2\theta$, velocidade de 2°/min e passo de 0,02 graus.

3.3.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos pelo modo transmissão em um equipamento Bio-Rad, modelo FTS 3500GX, do Departamento de Química da UFPR. Foram preparadas pastilhas de amostras com KBr. Acumulação de 32 varreduras na faixa dos 4000 aos 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.4. Planejamento fatorial

Com o propósito de avaliar a influência dos fatores temperatura (T), razão molar álcool:ácido graxo (RM) e concentração de catalisador (CAT), correspondente ao percentual em massa, em relação à massa de ácido graxo, foram realizados dois planejamentos fatoriais. O primeiro avaliando apenas a temperatura e a razão molar (2²). No segundo, também foi avaliada também a influência do catalisador na conversão do ácido graxo (2³). As variáveis foram avaliadas em dois níveis (T = 140 e 180 °C; RM = 6:1 e 12:1; CAT = 2 e 10%) com triplicata no ponto central, uma vez que não foram

realizadas replicatas de experimento das reações. Desta forma, o desvio obtido pela triplicata do ponto central foi assumido como desvio apresentado na determinação da acidez para todas as reações.

O significado estatístico das variáveis e de suas interações foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), calculando-se todos os efeitos, em um nível de confiança de 95%. Para estas análises foi utilizado o software Statistica®.

Os níveis inferiores (-1), superiores (+1) e o ponto central (0) do planejamento proposto estão representados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL

	T (°C)	RM (álcool:ácido)	Catalisador (% em massa)
-1	140	6:1	2
0	160	9:1	6
+1	180	12:1	10

A partir da TABELA 3.1, é possível determinar o número de experimentos a serem realizados. Inicialmente, com o objetivo de observar apenas o efeito da temperatura e da razão molar na conversão do ácido graxo em ésteres (brancos), realizou-se um planejamento fatorial 2², o que resulta em quatro reações; também foi acrescentado um ponto central para comparação com os experimentos em triplicata, correspondentes ao ponto central das reações utilizando-se o catalisador. O planejamento está representado na TABELA 3.2.

TABELA 3.2 - MATRIZ PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2²

Condições experimentais			
Ensaio	T (°C)	RM (álcool:ácido)	CAT (%)
Branco 1	140	6:1	0
Branco 2	180	6:1	0
Branco 3	160	9:1	0
Branco 4	140	12:1	0
Branco 5	180	12:1	0

Na sequência, o efeito da montmorilonita STx-1b como catalisador foi avaliado em um planejamento fatorial 2³, no qual são utilizados os níveis superiores e os

inferiores para os três fatores, resultando em oito experimentos (reações 1 a 8), com triplicata no ponto central, conforme apresentado na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 - MATRIZ PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2³

Ensaio	Condições experimentais		
	T (°C)	RM (álcool:ácido)	CAT (%)
Reação 1	140 (-)	6:1 (-)	2 (-)
Reação 2	180 (+)	6:1(-)	2 (-)
Reação 3	140 (-)	12:1 (+)	2 (-)
Reação 4	180 (+)	12:1 (+)	2 (-)
Reação 5	140 (-)	6:1 (-)	10 (+)
Reação 6	180 (+)	6:1 (-)	10 (+)
Reação 7	140 (-)	12:1 (+)	10 (+)
Reação 8	180 (+)	12:1 (+)	10 (+)
Reação 9	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)
Reação 10	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)
Reação 11	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)

3.5. Reações de esterificação

As reações de esterificação do ácido láurico foram conduzidas em um reator Parr® modelo 4597, o qual consiste em um vaso de aço inox de 50 mL de capacidade. O equipamento dispõe de sistemas, com controle PID, de aquecimento e de agitação mecânica.

Conforme as relações molares e mássicas determinadas, o reator foi preenchido com os reagentes e com o catalisador em até 70% de sua capacidade volumétrica. Após preenchimento e vedação do reator iniciou-se o aquecimento e, somente a partir do momento em que o sistema atingiu a temperatura desejada, entre 20 e 30 minutos, iniciou-se a contagem do tempo de reação. A pressão do sistema foi monitorada e foi correspondente com a pressão de vapor do etanol na temperatura de reação. A velocidade de agitação foi determinada em 500 rpm já que nesta condição a resistência externa à transferência de massa do sistema é desprezível, conforme resultados apresentados na seção 4.3.

Depois de completada cada reação, o reator foi resfriado rapidamente e o sistema reacional foi separado do catalisador em filtro de papel e o excesso de álcool foi recuperado por rota-evaporação (450 mmHg, 80 °C, 100 rpm e 30 minutos).

3.6. Reuso do catalisador

O procedimento de recuperação do catalisador consiste em coletar o material retido em um filtro de papel, lavá-lo com acetona e centrifugá-lo por três vezes com o objetivo de retirar os produtos e reagentes que podem ter ficado impregnados no argilomineral. O material limpo foi seco em estufa a 110 °C durante 24 horas e então foi reutilizado nas reações de esterificação.

3.7. Análise de acidez

A determinação da conversão de ésteres é correlacionada com a quantificação dos ácidos e graxos livres, que é através do método Ca-5a-40 American Oil Chemistry's Society (AOCS, 1998) que se baseia em uma titulação ácido-base, utilizando uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L como agente neutralizante, padronizada com biftalato de potássio e solução alcoólica 1% de fenolftaleína como indicador.

Foram pesadas, em balança analítica (precisão de 0,0001g) e em triplicata, amostras de aproximadamente 0,2 g do material remanescente. Em seguida foram diluídas em aproximadamente 20 mL de etanol P.A. e então neutralizadas com a solução de hidróxido de sódio. A conversão em ésteres, expressa em porcentagem, é obtida pela EQUAÇÃO 3.1.

$$X(\%) = 100 - \frac{MM_{AG} \cdot CM_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{10 \cdot m_{amostra}} \quad (3.1)$$

Onde MM_{AG} é a massa molar do ácido graxo (200,32 g.mol⁻¹ para o ácido láurico); CM_{NaOH} a concentração molar da solução padronizada de hidróxido de sódio, obtida através da EQUAÇÃO 3.2; V_{NaOH} o volume gasto de solução de NaOH na neutralização (mL) e $m_{amostra}$ representa a massa da amostra pesada (g).

$$CM_{NaOH} = \frac{P_{biftalato} \cdot CM_{NaOH}^{aparente}}{0,2042212 \cdot V_{NaOH}} \quad (3.2)$$

Na EQUAÇÃO 3.2, $P_{biftalato}$ representa a massa de biftalato de potássio (g); $CM_{NaOH}^{aparente}$ a concentração molar aparente da solução de NaOH, que equivale a 0,1 mol.L⁻¹ e V_{NaOH} é o volume gasto na titulação (mL).

3.8. Determinação do teor de água por Karl Fischer

A determinação do teor de água foi realizada em um equipamento Metler Toledo V30 Volumetric KF Titrator. O reagente Karl Fischer (mistura de iodo e dióxido de enxofre) e o metanol seco (solvente) foram adquiridos da Panreac. Primeiramente foi realizada a titulação do solvente, em seguida das amostras as quais foram adicionadas ao solvente, sendo então realizada a análise coulométrica do teor de água.

3.9. Modelagem cinética

Para a obtenção dos dados cinéticos, as reações foram conduzidas nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 240 minutos e cada ponto corresponde a um experimento independente (experimento destrutivo), uma vez que o procedimento de retirada de várias alíquotas reduziria significativamente o volume do meio reacional. Vale ressaltar que não foram realizadas replicatas dos pontos experimentais das curvas cinéticas, no entanto é plausível afirmar que cada ponto a partir de 15 minutos de reação corresponde a uma replicata do intervalo de tempo anterior.

As condições das reações foram: razões molares 3:1, 6:1 e 9:1; concentração de 0%, 10% e 20% de catalisador; temperaturas de 140, 160, 180 °C e velocidade de agitação constante de 500 rpm.

Utilizaram-se também dados da cinética não catalítica para o desenvolvimento da modelagem do sistema, pois a reação de esterificação de ácidos graxos possui um caráter endotérmico acentuado (conversão térmica) (DE PAIVA et al., 2014; GRAESER, 2013; ZATTA et al., 2014). Portanto, a taxa da reação não catalítica foi incluída na modelagem do sistema reacional catalisado pelo argilomineral ativado.

Os dados experimentais da esterificação etílica não catalítica do ácido láurico foram obtidos da literatura (DE PAIVA et al., 2014). Foi adotado um modelo baseado

na cinética elementar para correlacionar os dados experimentais da reação não catalítica:



Onde, A , Et , E e W representam um mol de ácido láurico, etanol, laurato de etila e água, respectivamente. A expressão da taxa da reação pode ser expressa como:

$$(-rA)_{NC} = k_1 a_A a_{Et} - k_2 a_E a_W \quad (3.4)$$

Onde, a_i representa a atividade de cada componente.

$$a_i = x_i \gamma_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_t} \quad (3.5)$$

Onde x_i e γ_i representam a fração molar e o coeficiente de atividade do componente “ i ” na mistura.

A constante de equilíbrio da reação pode ser escrita como:

$$K_e = \frac{k_1}{k_2} = K_\gamma K_x = K_\gamma K_c \quad (3.6)$$

Onde:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_E \gamma_W}{\gamma_A \gamma_{Et}} \quad (3.7)$$

$$K_c = \frac{C_E C_W}{C_A C_{Et}} \quad (3.8)$$

Portanto, utilizando as equações 3.5-3.8 na equação 3.2, obtém-se a seguinte expressão da taxa para a reação não-catalítica:

$$(-rA)_{NC} = \left(\frac{k_1 \gamma_A \gamma_{Et}}{C_t^2} C_A C_{Et} - \frac{k_2 \gamma_E \gamma_W}{C_t^2} C_E C_W \right) \quad (3.9)$$

Considerando-se que o volume da reação é constante e o produto entre o coeficiente de atividade de ambos os reagentes não sofre variação significativa durante a curva da reação, o primeiro termo da EQUAÇÃO 3.9 ($\frac{k_1 \gamma_A \gamma_{Et}}{C_t^2}$) pode ser agrupado em um único parâmetro efetivo:

$$k_1^{ef} = \frac{k_1 \gamma_A \gamma_{Et}}{C_t^2} \text{ e } k_2^{ef} = \frac{k_2 \gamma_E \gamma_W}{C_t^2} \quad (3.10)$$

Portanto, a EQUAÇÃO 3.9 pode ser reescrita como:

$$(-rA)_{NC} = k_1^{ef} C_A C_{Et} - k_2^{ef} C_E C_W \quad (3.11)$$

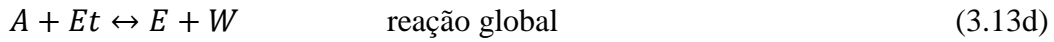
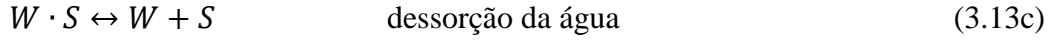
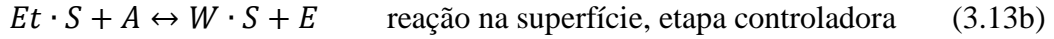
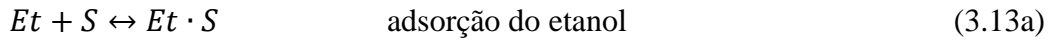
Onde:

$$K_C = \frac{k_1^{ef}}{k_2^{ef}} \quad (3.12)$$

O volume do meio reacional nas condições de temperatura e pressão da reação foi calculado (corrigido) usando-se valores de densidade dos componentes puros calculados nestas condições. Para os componentes puros ácido láurico, etanol e água foram usadas as equações disponíveis no banco de dados DIPPR (ROWLEY et al., 2006) e para o laurato de etila foi utilizada a equação de estado PC-SAFT (CORAZZA; FOUAD; CHAPMAN, 2015). A mistura reacional foi considerada solução ideal ($V^{EX} = 0$) para as condições reacionais estudadas.

Para as reações catalisadas pela montmorilonita modificada, os dados cinéticos obtidos experimentalmente foram modelados com o modelo de Eley-Rideal, de três etapas. Neste modelo a reação ocorre entre as moléculas de um dos reagentes adsorvidas nos sítios catalíticos e do outro na fase “bulk”. Merchant et al. (2013) assumiu que, na esterificação etílica dos ácidos acético, propanoico e pentanoico catalisadas pela resina de troca iônica Amberlite IR-120, a reação ocorre entre o etanol adsorvido e os ácidos carboxílicos na fase bulk. Tal hipótese foi confirmada através de melhores ajustes obtidos ao se adotar este mecanismo. Do mesmo modo, no presente trabalho, assumiu-se que a reação ocorre entre o etanol adsorvido nos sítios ácidos do catalisador e o ácido

láurico na fase “bulk”. Logo, o mecanismo desta reação pode ser descrito conforme a EQUAÇÃO 3.13.



Onde S representam os sítios do catalisador.

Dessa forma, a expressão da taxa da reação correspondente ao mecanismo da EQUAÇÃO 3.13 é dada por:

$$(-rA)_C = \frac{k_{cat,1} \left(\frac{m_{cat}}{V} \right) (a_A a_{Et} - \frac{a_E a_W}{K_e})}{(1 + \sum_i K_{ia} a_i)} \quad (3.14)$$

Combinando as EQUAÇÕES 3.5-3.8 com a EQUAÇÃO 3.14, a expressão da taxa pode ser escrita como:

$$(-rA)_C = \frac{k \left(\frac{m_{cat}}{V} \right) (C_A C_{Et} - \frac{C_E C_W}{K_c})}{(1 + \sum_i K_i C_i)} \quad (3.15)$$

$$\text{Onde, } k_{cat} = k_{cat,1} \left(\frac{Y_{AYEt}}{C_t^2} \right) \text{ e } K_i = \frac{K_{ia} Y_i}{C_t}.$$

Uma vez que a constante de equilíbrio deve ser a mesma para ambas as reações (não-catalítica e catalítica), K_c é dado pela EQUAÇÃO 3.12.

A taxa global da reação é expressa como a soma das taxas das reações não catalítica e catalítica, representada pela EQUAÇÃO 3.16.

$$(-rA) = (-rA)_{NC} + (-rA)_C \quad (3.16)$$

Uma vez que a mistura reacional consiste majoritariamente de solvente, C_{Et} pode ser considerado constante. O uso da taxa da reação em termos de concentração é mais conveniente do que em atividade para o dimensionamento de reatores (AKYALÇIN; ALTIOKKA, 2012).

A equação de Arrhenius foi utilizada para o cálculo das constantes cinéticas. Considerando ambas as reações, a direta ($j = 1$) e a inversa ($j = 2$), a expressão pode ser escrita como:

$$k_j = k_{0j} \exp\left(\frac{-Ea_j}{RT}\right) \quad j = 1,2 \quad (3.17)$$

Portanto, considerando as reações não catalítica e catalítica ocorrendo simultaneamente, os parâmetros a serem ajustados são $k_{0,1}$, $k_{0,2}$, $\frac{Ea_1}{R}$, $\frac{Ea_2}{R}$ (fatores pré-exponenciais nas constantes de velocidade e energias de ativação para as reações não catalítica); $k_{0,cat}$ e $\frac{Ea_{cat}}{R}$, que representam o fator pré-exponencial e a energia de ativação da reação catalítica, respectivamente. Finalmente, K_{Et} e K_{H_2O} que representam na mistura reacional, os coeficientes de adsorção/dessorção do etanol e da água na superfície do catalisador.

As equações diferenciais descritas pelas EQUAÇÕES 3.11 e 3.15 foram resolvidas com o auxílio da sub-rotina “*ode23s*”, presente na biblioteca do software Matlab®.

O modelo cinético foi correlacionado aos dados experimentais através da estimação dos parâmetros da equação de Arrhenius, minimizando a função objetivo (FO), representada pela EQUAÇÃO 3.18. Primeiramente utilizou-se o método estocástico de otimização por enxame de partículas (Particle Swarm Optimization – PSO) para obter as estimativas iniciais para os parâmetros e então estes foram otimizados utilizando a sub-rotina “*fminsearch*” do Matlab®.

$$FO = \sum_i^{nobs} (x_{A,i}^{Exp} - x_{A,i}^{Calc})^2 \quad (3.18)$$

Onde $x_{A,i}^{Exp}$ e $x_{A,i}^{Calc}$ representam os valores experimentais e calculados da conversão (em %) de ácido láurico, respectivamente; *nobs* representa o número de observações experimentais.

O desvio médio quadrático (*rmsd*), representado pela EQUAÇÃO 3.19, foi utilizado para avaliar a correlação entre os dados experimentais e as predições do modelo.

$$rmsd(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nobs} (x_{A,i}^{Exp} - x_{A,i}^{Calc})^2}{nobs}} \quad (3.19)$$

O desvio padrão dos parâmetros cinéticos (σ_p) foi estimado de acordo com o procedimento apresentado por GOMES (2012) e BARD (1974). As principais equações e as considerações para os cálculos de σ_p estão apresentados no APÊNDICE A.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização do catalisador, das reações de esterificação, do efeito das variáveis na conversão do ácido láurico, bem como os resultados do estudo da influência da difusão externa na conversão do sistema e do reuso do catalisador em 4 reações consecutivas. Na sequência, é apresentado o estudo para verificar a adsorção da água pelo catalisador durante a reação. Finalmente são apresentadas as curvas cinéticas obtidas experimentalmente e os resultados do modelo ajustado para distintas condições de temperatura, concentração de catalisador e razão molar etanol:ácido láurico, inclusive com o uso de etanol hidratado.

4.1. Caracterização do catalisador

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Na FIGURA 4.1 são representados os difratogramas de raios X da montmorilonita STx1-b natural (a) e após (b) a etapa de ativação ácida (reação de 2 horas com ácido fosfórico 0,5 mol/L).

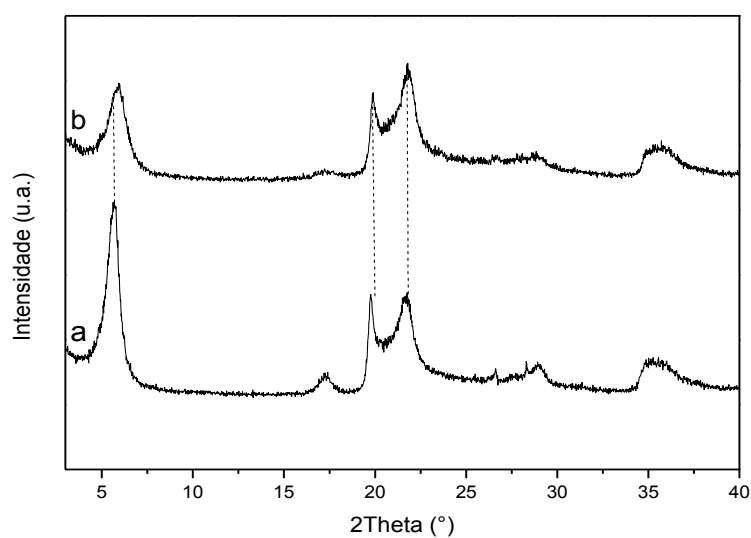


FIGURA 4.1 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA MONTMORILONITA STx1-B *IN NATURA* (a) E ATIVADA (b).

A partir dos difratogramas, observa-se que o processo de ativação ácida resultou em modificações na estrutura do argilomineral, as quais estão de acordo com o reportado na literatura (VIANI; GUALTIERI; ARTIOLI, 2002; ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013). O material resultante apresentou um espaçamento basal de 15,69 Å e menor cristalinidade quando comparado ao seu precursor, afirmado através da diminuição e alargamento do primeiro pico basal em 5,6°, o qual se tornou mais largo e menos intenso após o processo de ativação ácida. Já as reflexões não basais, na região entre 18 e 24°, sofreram alterações menos significativas devido à lixiviação preferencial dos cátions da folha octaédrica da estrutura da montmorilonita.

4.1.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Na FIGURA 4.2 são representados os espectros de FTIR da montmorilonita STx1-b *in natura* (a) e após (b) o processo de ativação ácida com ácido fosfórico (0,5 mol/L durante 2 h).

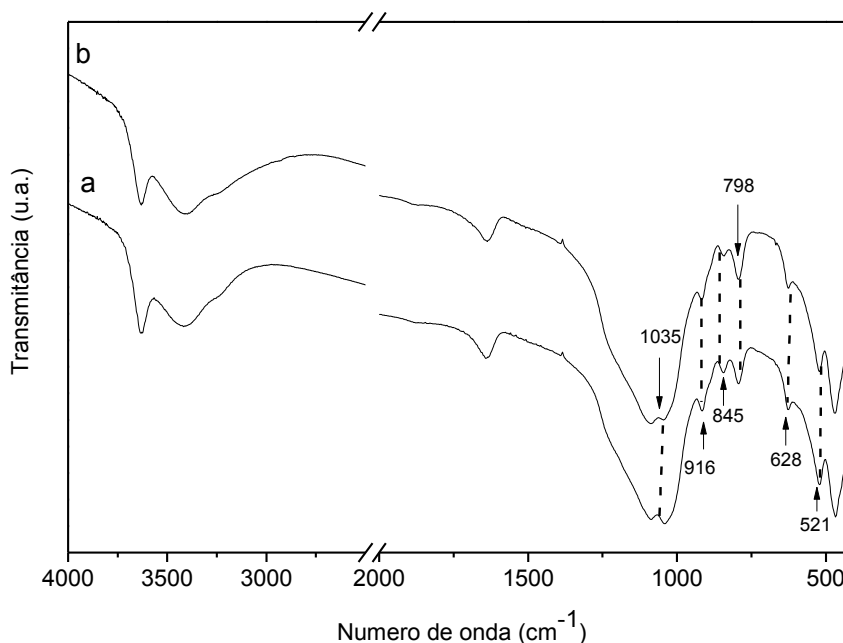


FIGURA 4.2 - ESPECTROS DE FTIR DA MONTMORILONITA STx1-b *IN NATURA* (a) E APÓS (b) ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO (0,5 mol/L E 2 h).

Comparando-se a montmorilonita *in natura* com a ativada, verificou-se que as bandas não apresentaram decréscimo significativo em suas intensidades, sugerindo que

as mudanças estruturais atribuídas ao tratamento com ácido fosfórico são pouco significativas.

Conforme reportado na literatura (ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2012, 2013), as bandas de FTIR em 916, 845 e 521 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações Al-OH-Al, Al-OH-Mg e Al-OH-O-Si, respectivamente. Após o processo de ativação ácida, estas bandas apresentaram um decréscimo de intensidade devido à lixiviação de cátions octaédricos (Al^{3+} e Mg^{2+}) da estrutura da montmorilonita. A deformação Si-O-Si corresponde à banda em 466 cm^{-1} , indicando a presença de sílica livre (tridimita como contaminante). O estiramento Si-O no plano é certificada pela banda em 1035 cm^{-1} .

Os resultados de ambas as análises estão de acordo com os resultados reportados por ZATTA et al. (2013). Dessa forma, pode-se afirmar que o material foi sintetizado de forma correta, além de estar isento de contaminantes, tornando-o adequado para o uso nas reações de esterificação do ácido láurico.

4.2. Reuso do catalisador

A estabilidade e manutenção da atividade catalítica da montmorilonita STx1-b ativada foram avaliadas em quatro ciclos consecutivos de reuso do catalisador. As reações foram conduzidas por 2 horas e sob agitação de 500 rpm nas condições em que foram obtidos os melhores resultados de conversão: T = 180 °C, RM = 6:1, CAT = 10%.

Os espectros de FTIR do STx1-b antes (a), após ativação ácida (b) e após 4 ciclos consecutivos de reuso (c-f) são apresentados na FIGURA 4.3. Após o uso do catalisador nas reações de esterificação etílica do ácido láurico a 180 °C observaram-se importantes alterações nos espectros de FTIR: redução da banda em 3630 cm^{-1} , sugerindo a redução dos grupos hidroxilas ligados aos metais da estrutura octaédrica; foram também observadas reduções em menores números de onda, atribuídos à deformação OH (Al-Al-OH – 916 cm^{-1} ; Al-Mg-OH – 845 cm^{-1} ; M-O (M = Mg, Al ou Fe) – 628 cm^{-1} e Al-O-Si – 521 cm^{-1}), o que sugere uma progressiva desidroxilação da estrutura da montmorilonita levando à formação de uma mistura de óxidos, especialmente de sílica (ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2012, 2013).

As bandas indicadas com um asterisco (*), na região de 2850 a 2960 cm^{-1} , estão relacionadas a contaminantes orgânicos. O acréscimo de intensidade na banda em 798

cm^{-1} está relacionado ao aumento na quantidade de tridimita devido ao colapso na estrutura da montmorilonita, também notado pela banda larga na região próxima a 1100 cm^{-1} , atribuído à vibração Si-O (ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2012, 2013).

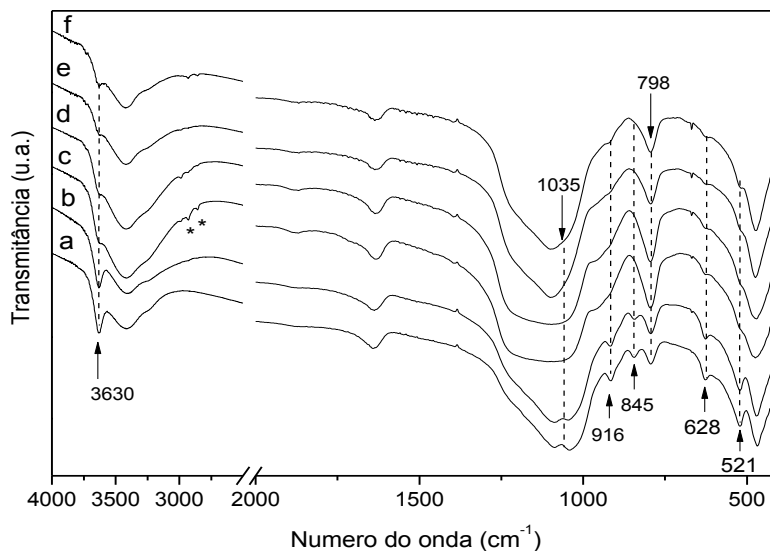


FIGURA 4.3 - ESPECTROS DE FTIR ANTES (a), APÓS ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO (b) E APÓS 4 USOS CICLOS CONSECUTIVOS DE REUSO (c-f).

Após o uso em 4 ciclos consecutivos de reação o catalisador manteve-se ativo, conforme observado na FIGURA 4.4.

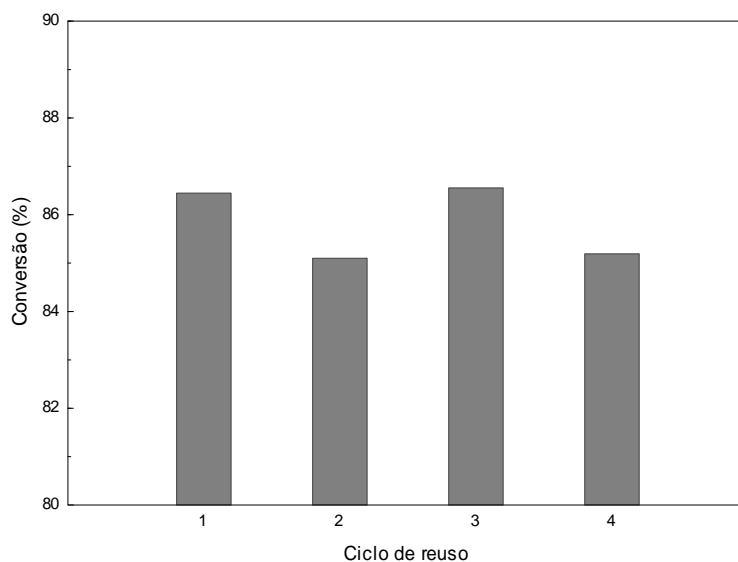


FIGURA 4.4 - ATIVIDADE CATALÍTICA DO ARGILOMINERAL ATIVADO EM QUATRO CICLOS CONSECUTIVOS DE USO, EM $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, RM 6:1, 10% DE CATALISADOR E 2 h DE REAÇÃO.

O comportamento observado assemelha-se ao observado na literatura (ZATTA, 2013), no qual foi reportado o mesmo estudo para a esterificação metílica do ácido láurico. Assim como em tais reações, o catalisador mostrou-se ativo também na esterificação etílica, evidenciando características favoráveis para o seu uso, tais como estabilidade térmica, mecânica e resistência à desativação. Estas características o tornam uma alternativa promissora para a aplicação em processos para a obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres.

4.3. Efeito da difusão externa

O efeito de limitação por difusão externa nas reações de esterificação está diretamente relacionado com a velocidade de agitação do sistema (ALI et al., 2007). Comparando-se com a esterificação metílica, na rota etílica este efeito é minimizado devido a melhor solubilidade entre os reagentes (BRUNSCHWIG; MOUSSAVOU; BLIN, 2012). Com a finalidade de avaliar e determinar uma condição de operação livre do efeito de resistência externa à transferência de massa, foram conduzidas reações na seguinte condição: temperatura de 180 °C, razão molar etanol:ácido láurico de 6:1, concentração de 10% de catalisador e tempo de reação de 2 h. As conversões em laurato de etila foram avaliadas sob as velocidades de agitação de 0, 50, 100, 200, 300, 400, 500 e 600 rpm.

Os resultados de conversões do ácido láurico em laurato de etila são apresentados na FIGURA 4.5, onde se observa que a conversão do ácido láurico não apresenta acréscimos significativos, a partir de 500 rpm, ao se aumentar a velocidade de agitação. O comportamento observado indica que a difusão externa não é a etapa controladora, desta forma a resistência externa à transferência de massa pode ser desprezada. São relatados comportamentos similares em reações de esterificação empregando-se resinas trocadoras iônicas, do tipo Amberlyst como catalisadores heterogêneos (AKYALÇIN; ALTIOKKA, 2012; ALI et al., 2007; ILGEN, 2014); também em reações de (trans)esterificação catalisadas por carboxilatos de zinco (REINOSO; DAMIANI; TONETTO, 2012). Portanto, a partir desta avaliação preliminar, o valor de 500 rpm foi adotado em todas as reações.

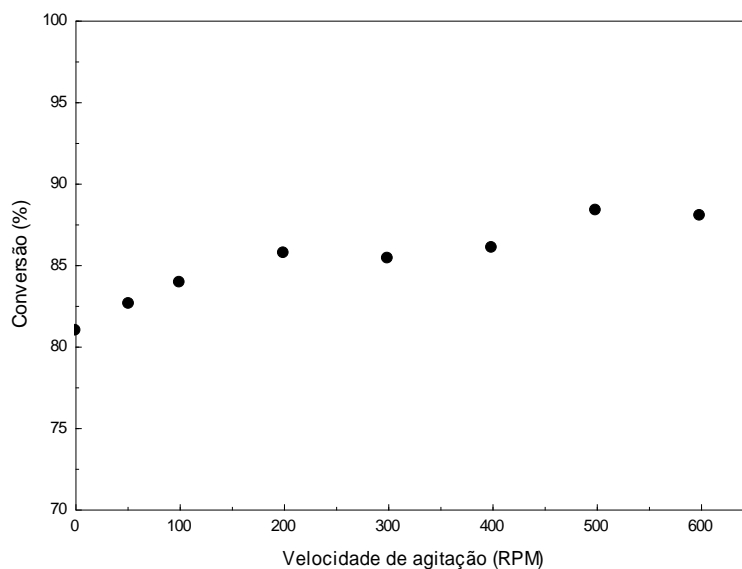


FIGURA 4.5 - EFEITO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO A 180 °C, RM DE 6:1, CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR DE 10% E 2 h DE REAÇÃO.

4.4. Estudo da adsorção de água pelo catalisador

O fenômeno de deslocamento do equilíbrio foi observado em outras classes de catalisadores como os carboxilatos de zinco, os quais por apresentarem um ambiente hidrofóbico expulsam a água do meio (DE PAIVA et al., 2015). Os argilominerais não apresentam essa característica, porém podem adsorver a água produzida no sistema. Com o objetivo de avaliar essa hipótese, a qual pode deslocar o equilíbrio no sentido dos reagentes, foi medido o teor mássico da água no meio reacional após 4 reações em intervalos progressivos de tempo.

As amostras retiradas do reator foram utilizadas para a quantificação de água por meio da análise Karl Fischer e os valores obtidos foram comparados com os calculados a partir dos resultados de conversão do ácido láurico (estequiometria). As condições experimentais adotadas foram: $T = 180\text{ °C}$, $RM = 5,96:1$, $CAT = 20\%$, velocidade de agitação de 500 rpm e utilizando etanol anidro (99,8% em volume e 99,7% em massa). Os tempos de reação monitorados foram de 30, 60, 120 e 240 minutos. Os resultados estão apresentados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 - TEOR DE ÁGUA CALCULADO (ESTEQUIOMÉTRICO) E OBTIDO POR ANÁLISE KARL FISCHER

Tempo (min)	Conversão (%)	Teor de água calculado (%)	Teor de água por análise Karl Fischer (%)
30	78,52	3,12	3,81
60	83,89	3,33	3,78
120	89,61	3,56	4,38
240	89,66	3,56	4,48

Uma vez que os pontos monitorados correspondem a tempos progressivos, espera-se que o teor de água aumente a cada ponto, pois quanto maior o tempo de reação maior é a conversão do ácido láurico e para cada mol produzido deste é produzido um mol de água. Observou-se que o teor de água medido nas amostras por Karl-Fischer foi sempre maior que o calculado a partir das conversões do ácido graxo e a diferença observada entre estes valores é em consequência da contaminação de água no etanol utilizado nas reações.

Portanto, a partir destes resultados, pode-se desconsiderar a hipótese de que o argilomineral adsorve a água do sistema durante a reação e possibilite o deslocamento do equilíbrio no sentido dos reagentes.

4.5. Planejamento Fatorial

4.5.1. Reações não catalíticas

Os resultados das conversões dos brancos, após 2 h de reação e sob velocidade de agitação de 500 rpm, são apresentados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 - CONVERSÕES DAS REAÇÕES NÃO CATALÍTICAS

Ensaio	Condições Experimentais			Resultados (Titulação)	
	T	RM	CAT	Acidez (%)	Conversão (%)
Branco 1	140	6:1	0	63,00 ± 1,99	37
Branco 2	180	6:1	0	27,17 ± 1,81	72,83
Branco 3	160	9:1	0	39,48 ± 0,89	60,52
Branco 4	140	12:1	0	71,75 ± 1,81	28,25
Branco 5	180	12:1	0	28,19 ± 0,41	71,81

As estimativas dos efeitos das variáveis são apresentadas no diagrama de Pareto, representado na FIGURA 4.6. As tabelas da ANOVA, com os p -valores e as contribuições das variáveis T e RM assim como a da interação entre elas são apresentadas no APÊNDICE B.

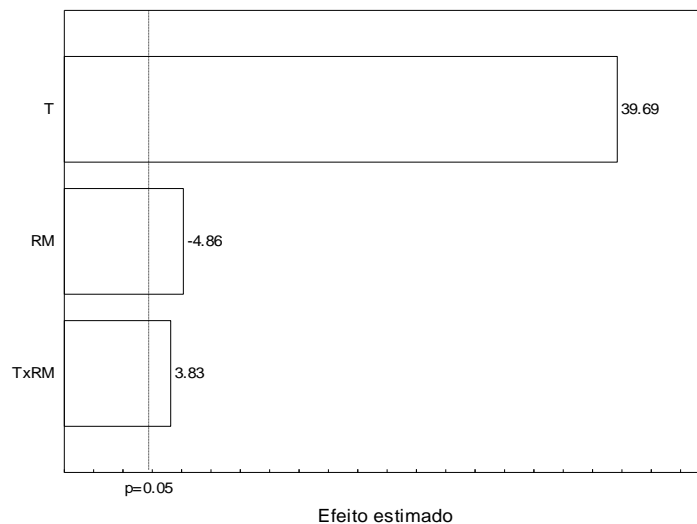


FIGURA 4.6 - DIAGRAMA DE PARETO PARA OS EFEITOS DAS VARIÁVEIS NAS CONVERSÕES DAS REAÇÕES SEM A PRESENÇA DE CATALISADOR

Comparando os resultados entre as reações Branco 1 e Branco 2 observou-se que ao se manter a razão molar e variar a temperatura de 140 °C para 180 °C o ganho de conversão foi significativo, de 37% para 72,83%. Este resultado confirma o caráter endotérmico da reação de esterificação etílica do ácido láurico, destacando-se que mesmo sem o uso de catalisador esta reação alcança conversões expressivas.

A partir dos resultados apresentados na FIGURA 4.6, observou-se efeito positivo na temperatura e na interação desta com a razão molar. Portanto, há contribuição positiva na conversão quando ocorre o aumento destas variáveis. A razão molar apresentou efeito negativo, ou seja, ocorre a diminuição da conversão ao se aumentar esse fator isoladamente.

Uma vez que o valor calculado para “ p ” é menor que 0,05 (nível de significância), há uma relação estatística entre a resposta (conversão) e as variáveis selecionadas (T, RM e TxRM) em um nível de confiança de 95%, portanto todos os fatores e a interação avaliada são significativos. Confirmou-se que a temperatura é o fator mais expressivo, uma vez que possui o menor valor de “ p ”.

A conversão do ácido láurico em laurato de etila foi ajustada por um modelo linear geral, com o qual se explicam 99,56% dos resultados. Isso significa que os

resultados experimentais apresentam um baixo desvio em relação ao modelo ajustado, que é válido dentro do intervalo de condições experimentais observadas. Logo, a relação da conversão com as variáveis temperatura e razão molar é dada pela EQUAÇÃO 4.1 e os valores dos parâmetros são apresentados na TABELA 4.3.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \pm \varepsilon \quad (4.1)$$

TABELA 4.3 - VARIÁVEIS E PARÂMETROS DO MODELO AJUSTADO

		Parâmetro	Valor
Variável		β_0	-52,9637
		β_1	0,7047
Conversão	Y	β_2	-5,9212
T	x_1	β_{12}	0,0319
RM	x_2	ε	0,47

4.5.2. Reações catalisadas pela STx1-b ativada

A matriz do planejamento, as conversões obtidas experimentalmente, bem como o ganho de conversão em relação aos brancos obtidos nas mesmas condições de temperatura e razão molar estão representadas na TABELA 4.4.

TABELA 4.4 – CONVERSÕES DAS REAÇÕES CATALISADAS PELA MONTMORILONITA STx1-b

Ensaio	Condições Experimentais			Resultados (Titulação)		
	T	RM	CAT	Acidez (%)	Conversão (%)	Ganho de conversão
Reação 1	140 (-)	6:1 (-)	2 (-)	59,06 ± 1,93	40,94	3,94
Reação 2	180 (+)	6:1(-)	2 (-)	23,31 ± 0,44	76,69	3,86
Reação 3	140 (-)	12:1 (+)	2 (-)	70,09 ± 0,50	29,91	1,66
Reação 4	180 (+)	12:1 (+)	2 (-)	24,95 ± 1,40	75,05	3,24
Reação 5	140 (-)	6:1 (-)	10 (+)	46,32 ± 0,18	53,68	16,68
Reação 6	180 (+)	6:1 (-)	10 (+)	11,68 ± 0,20	88,32	15,49
Reação 7	140 (-)	12:1 (+)	10 (+)	52,44 ± 0,56	47,56	19,31
Reação 8	180 (+)	12:1 (+)	10 (+)	11,56 ± 0,67	88,44	16,63
Reação 9	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)	29,83 ± 1,90	70,17	9,65
Reação 10	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)	33,44 ± 1,01	66,56	6,04
Reação 11	160 (0)	9:1 (0)	6 (0)	30,50 ± 1,12	69,5	8,97

Reações conduzidas durante 2h e com velocidade de agitação de 500 rpm.

As estimativas dos efeitos das variáveis são apresentadas no diagrama de Pareto, representado na FIGURA 4.7. As tabelas da ANOVA, com os p -valores e as contribuições de todas as variáveis assim como das interações entre elas são apresentadas no APÊNDICE B.

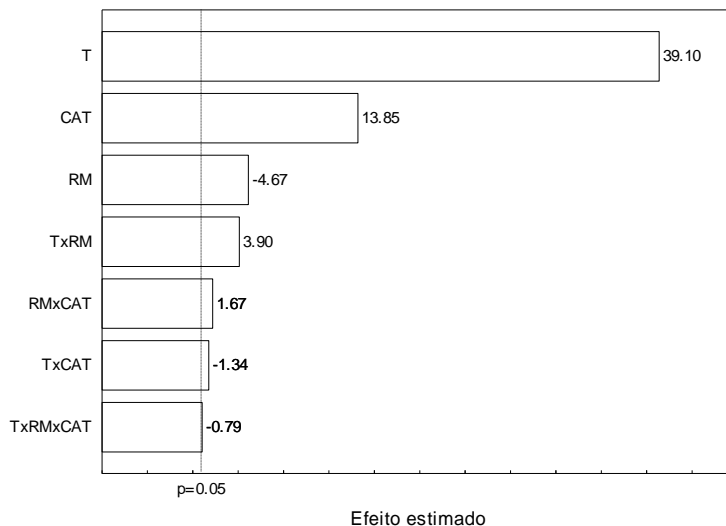


FIGURA 4.7 - DIAGRAMA DE PARETO PARA OS EFEITOS DAS VARIÁVEIS NAS CONVERSÕES DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO NA PRESENÇA DO CATALISADOR ST_x1-b ATIVADO

Analisando-se os resultados das reações de esterificação etílica do ácido láurico catalisada pelo argilomineral, observa-se que há ganhos de conversão (de até 19,31%) em todas as reações com o uso do catalisador e estes são mais acentuados na concentração de 10%. Entretanto estas reações apresentam ganhos de conversão menores do que os reportados para a esterificação metílica do ácido láurico utilizando-se o mesmo catalisador (ZATTA et al., 2014). Este comportamento está coerente uma vez que o etanol é menos reativo que o metanol (KAUR; ALI, 2014).

Analisando-se a FIGURA 4.7, observam-se efeitos positivos e mais acentuados da temperatura e da concentração de catalisador. São positivos também os efeitos de segunda ordem TxRM e RMxCAT. O efeito da razão molar, o efeito de segunda ordem TxCAT e o de terceira ordem TxRMxCAT são negativos. Portanto, há contribuição positiva na conversão quando ocorre o aumento da temperatura e da concentração de catalisador isoladamente, assim como das interações TxRM e RMxCAT. Para a razão molar e demais interações, o comportamento é inverso. A temperatura ainda é o fator mais dominante em relação aos resultados da conversão, porém seu efeito foi diminuído com o uso do catalisador. Todas as variáveis e interações apresentaram o valor calculado para “ p ” menor que 0,05, então há uma relação estatística entre a elas e a

resposta (conversão) em um nível de confiança de 95%. Dessa forma, todos os fatores e interações avaliados são significativos.

O valor do coeficiente de correlação do modelo matemático ajustado com os dados obtidos experimentalmente é de 0,9987. Logo, 99,87% dos dados são explicados pelo modelo e a relação da conversão com as três variáveis e todas as suas interações é dada pela EQUAÇÃO 4.2 e os valores dos parâmetros estão apresentados na TABELA 4.5

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 \pm \varepsilon \quad (4.2)$$

TABELA 4.5 - VARIÁVEIS E PARÂMETROS DO MODELO AJUSTADO

		Parâmetro	Valor
		β_0	-40,5028
Variável		β_1	0,6465
		β_2	-7,9747
		β_3	0,0861
		β_{12}	0,0424
T	x_1	β_{13}	0,0064
RM	x_2	β_{23}	0,3319
CAT	x_3	β_{123}	-0,0016
Conversão	Y	ε	0,19

A partir dos resultados dos planejamentos fatoriais, conclui-se que a temperatura é o fator mais dominante na conversão da reação de esterificação etílica do ácido láurico, desta forma ressaltando o seu caráter endotérmico. Por exemplo, em 180 °C e sem o uso de catalisador o sistema atingiu conversões expressivas, de até 72,83%. Uma vez que a conversão térmica é significativa, faz-se necessário o uso da taxa da reação não-catalítica junto a catalítica na modelagem da cinética desta reação.

O efeito do uso do catalisador, embora menos expressivo que o da temperatura, foi notável, pois observaram-se ganhos de conversão de até 19,31%, mostrando que este é ativo: com concentração de 10% e na temperatura de 180 °C atingiram-se conversões de aproximadamente 89% em laurato de etila.

4.6. Cinéticas da esterificação catalítica do ácido láurico

O conjunto de dados experimentais utilizado para o estudo e desenvolvimento da modelagem cinética são apresentadas na TABELA 4.6. Vale ressaltar que para a modelagem foi considerado o teor de água no etanol anidro, de 0,27% em massa, confirmado por análise de Karl Fischer. São também apresentados na TABELA 4.6 as condições iniciais de razões molares etanol:ácido, onde o valor entre parêntesis corresponde a razão molar real, na qual foi subtraída o teor de água o etanol anidro.

Conforme visto nos resultados apresentados na seção 4.5, as reações de esterificação etílica do ácido láurico apresentam uma conversão térmica significativa, dessa forma, são necessários dados da cinética da reação não-catalítica para a modelagem do sistema reacional catalisado pela montmorilonita STx1-b. Os dados de conversão térmica foram extraídos de um trabalho anterior do grupo de pesquisa (DE PAIVA et al., 2014).

TABELA 4.6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS PARA O DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM CINÉTICA DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM O ETANOL

Corrida	T (°C)	RM ETANOL:AGL	RM H ₂ O:AGL	CAT ^a
C1	180	6 (5,96)	0,04	10
C2	180	6 (5,96)	0,04	0 ^b
C3	180	6 (5,96)	0,04	10 ^c
C4	160	6 (5,96)	0,04	10
C5	140	6 (5,96)	0,04	10
C6	180	3 (2,98)	0,02	10
C7	180	9 (8,94)	0,06	10
C8	180	6 (5,96)	0,04	20
C9	180	6 (5,38)	0,62	10 ^d

^aProporção em % de massa de catalisador em relação à massa de ácido láurico

^bOs dados experimentais referentes à corrida C2 foram extraídos de de Paiva et al. (2014)

^cA corrida C3 foi realizada com o argilomineral *in natura* como catalisador.

^dA corrida C9 foi realizada utilizando-se etanol hidratado na proporção mássica de 93,1%.

Na TABELA 4.7 são apresentados os parâmetros cinéticos ajustados bem como os desvios padrões para as reações não catalíticas e catalíticas.

TABELA 4.7 - PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO NÃO CATALÍTICA E CATALISADAS PELA MONTMORILONITA STx1-b ATIVADA.

Parâmetros		
Constantes cinéticas	k_0 ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	Ea/R (K)
<i>Não catalítica</i>		
k_1	$209,04 \pm 0,14$	$5451,18 \pm 2,31$
k_2	$144,41 \pm 0,11$	$5447,49 \pm 7,90$
<i>Catalítica</i>		
k_{cat}	$12,892 \times 10^{10} \pm 0,014 \times 10^{10}$	$15140,32 \pm 6,58$
K_{Et} ($L^2 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)		$0,0345 \pm 0,0038$
K_{H_2O} ($L^2 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)		$3,1392 \pm 0,0019$
<i>rmsd</i> (em % de conversão de AGL's)		3,11

Conforme pode ser observado na FIGURA 4.8, o argilomineral em sua forma *in natura* não apresentou atividade catalítica significativa, apresentando o mesmo comportamento cinético que a esterificação sem a presença do catalisador (conversão térmica). Conforme esperado, a taxa inicial da reação aumentou com a adição do catalisador (montmorilonita ativada), o que foi comprovado por meio da cinética mais rápida e pelas maiores conversões atingidas, de aproximadamente 90%, em menores intervalos de tempo (90 minutos).

Ainda, observou-se que o uso do catalisador não afeta a conversão de equilíbrio, indicando que este argilomineral não adsorve água da fase bulk. Tal afirmação é confirmada através do comportamento observado, no qual ambos os sistemas atingem a mesma conversão de equilíbrio, de aproximadamente 90%.

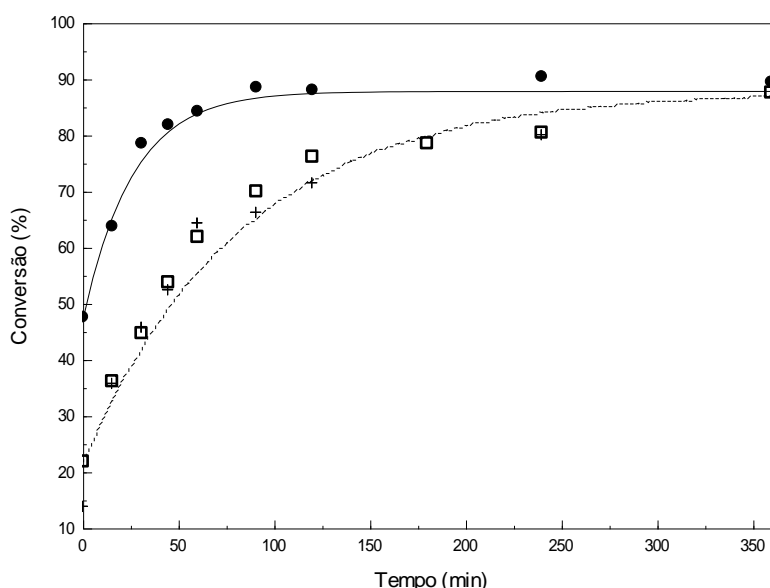


FIGURA 4.8 - CINÉTICAS DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁURICO COM ETANOL A 180 °C E RM DE 6:1; NÃO CATALÍTICA NAS MESMAS CONDIÇÕES (●, EXP; —, MODELO), EXTRAÍDOS DE DE PAIVA et al. (2014); CATALISADA POR 10 % DE STx1-b *IN NATURA* (+, EXP) E 10 % DE STx1-b ATIVADO (□, EXP; ----, MODELO).

Ao se observar a cinética da reação catalítica em diferentes temperaturas, notou-se que o aumento desta incrementam-se as taxas de reação, bem como as conversões de equilíbrio. O comportamento cinético, apresentado na FIGURA 4.9, está coerente, uma vez que essas reações de esterificação são endotérmicas, fortemente afetadas pela temperatura, conforme visto nos resultados do planejamento fatorial, onde se concluiu que a temperatura foi o fator que mais contribuiu para levar o sistema a maiores conversões. Na temperatura de 140 °C, a conversão atingida em 240 minutos, de aproximadamente 65%, foi atingida em apenas 15 minutos na temperatura de 180 °C.

Na FIGURA 4.10 são apresentados os dados cinéticos para as reações a 180 °C, razão molar etanol:ácido láurico de 6:1 e três diferentes concentrações de catalisador: 0, 10 e 20%.

Conforme observado anteriormente nos resultados do planejamento fatorial, a variável CAT é significativa na conversão em laurato de etila, porém ao aumentar este fator de 10% para 20 % não foram observadas diferenças significativas em ambas as taxas de reação, uma vez que estas exibem o mesmo comportamento cinético, conforme pode ser observado na FIGURA 4.10.

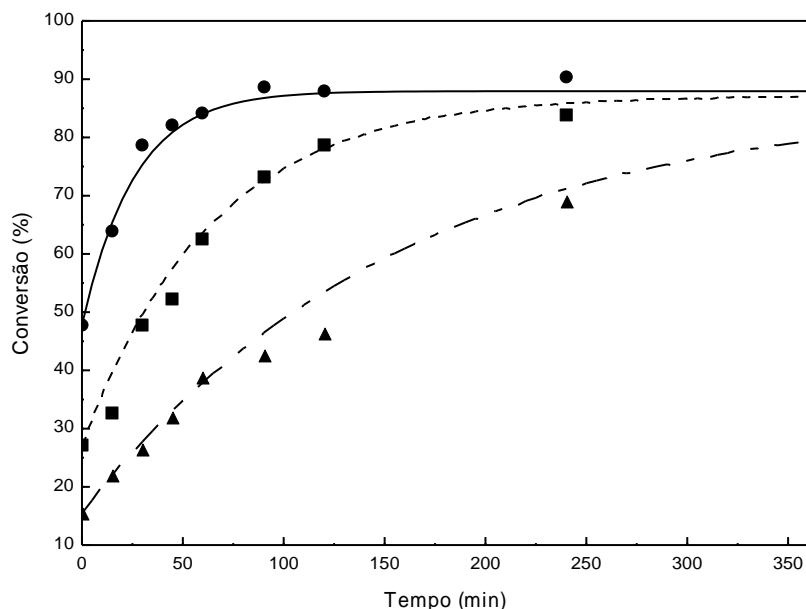


FIGURA 4.9 - DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO AJUSTADO PARA A CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO NA RM DE 6:1 E 10% DE CATALISADOR EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 180 °C (●, EXP; —, MODELO), 160 °C (■, EXP; ---, MODELO) E 140 °C (▲, EXP; -·-·-, MODELO).

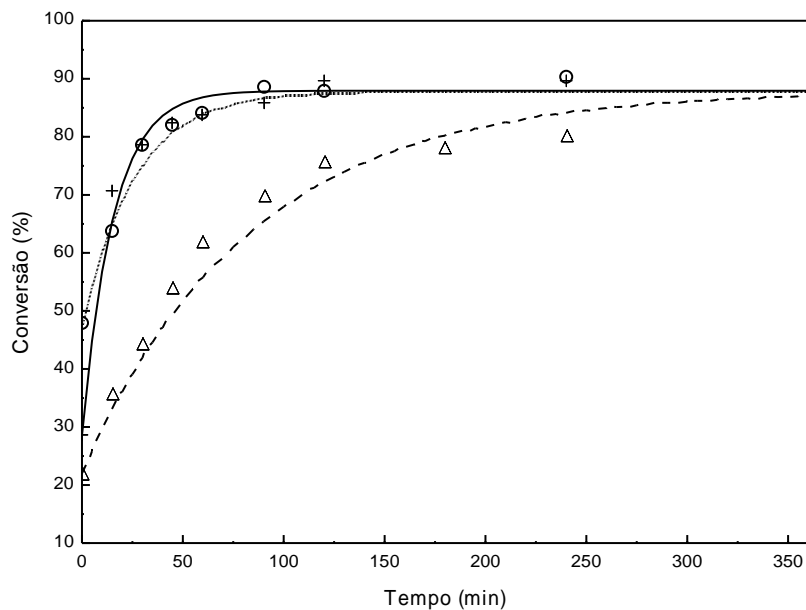


FIGURA 4.10 - DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO AJUSTADO PARA A CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO A 180 °C, RM DE 6:1 E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CATALISADOR: 0% (Δ , EXP; ---, MODELO), 10% (\circ , EXP; —, MODELO) E 20% (+, EXP; , MODELO).

Na FIGURA 4.11 são apresentadas as cinéticas a 180 °C, concentração de 10% de catalisador e em diferentes razões molares (3:1, 6:1 e 9:1).

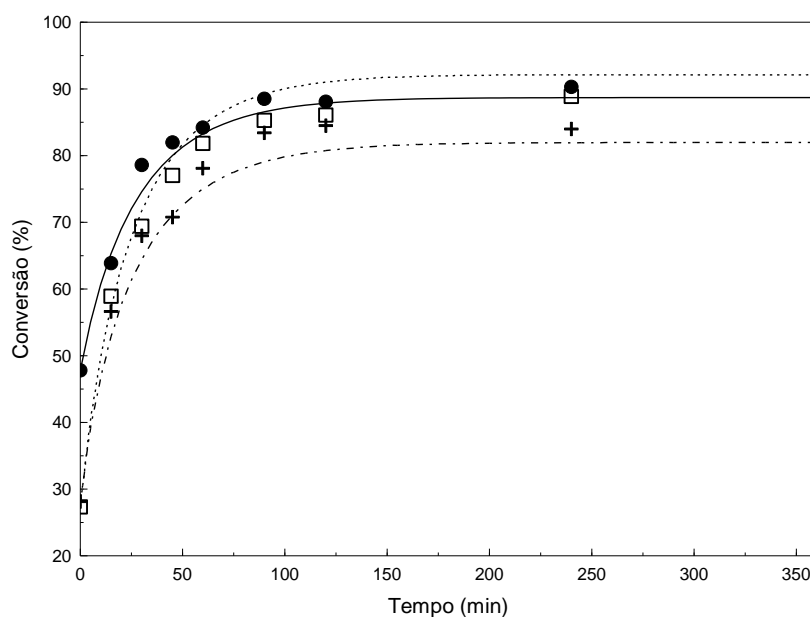


FIGURA 4.11 - DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO AJUSTADO PARA A CONVERSÃO DO ÁCIDO LÁURICO A 180 °C; 10 % DE CATALISADOR; RM DE 6:1 (\bullet , EXP; —, MODELO), 3:1 (+, EXP; -.-, MODELO) E 9:1 (\square , EXP; ---, MODELO).

As observações experimentais sugerem que na razão molar de 6:1, a cinética é mais rápida e a conversão de equilíbrio é maior do que em 9:1; porém, as conversões calculadas pelo modelo expressam um comportamento oposto. Os dados experimentais

mostram que a cinética em 3:1 apresenta similaridade com a de 9:1, porém exibe uma menor conversão de equilíbrio do que esta e a da cinética de 6:1. Este comportamento pode estar relacionado com a maior quantidade de água no sistema, uma vez que ao se aumentar a razão molar etanol:ácido láurico aumenta-se a razão molar água:ácido láurico, lembrando que a fração molar de água no etanol anidro é de 0,007.

De acordo com as predições do modelo, quanto maior a concentração de etanol no sistema, maior é a conversão de equilíbrio. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos na simulação dos cálculos de conversão de equilíbrio em diferentes razões molares etanol:ácido láurico, obtido por de Paiva et al. (2014). Considerando os erros experimentais, pode-se afirmar que não há diferença significativa entre os valores obtidos nas cinéticas de razões molares 6:1 e 9:1.

Com a finalidade de observar experimentalmente o comportamento simulado por de Paiva et al. (2014), foram conduzidas as reações de esterificação etélica catalisada pela STx1-b ativada variando-se a razão molar etanol:ácido láurico em 1:1, 3:1, 6:1, 9:1 e 12:1 e fixando-se a temperatura em 180 °C, concentração de 10% de catalisador, velocidade de agitação de 500 rpm e 2 horas de reação. A partir dos dados apresentados na FIGURA 4.12, observou-se a mesma tendência simulada por de Paiva et al. (2014): à medida em que se aumentou a concentração de etanol, da razão molar de 1:1 até 3:1, aumentou-se a conversão do ácido láurico; a partir de 3:1 até 12:1 as conversões permaneceram praticamente constantes.

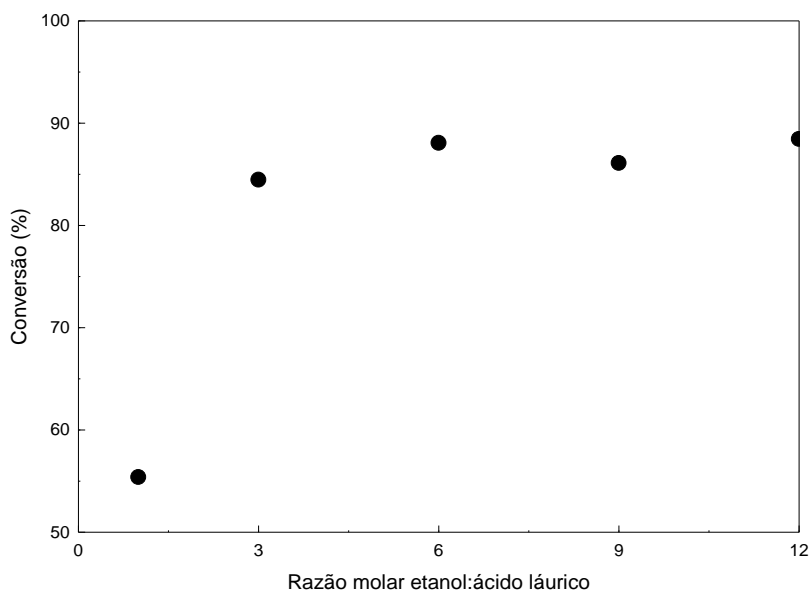


FIGURA 4.12 - CONVERSÕES OBTIDAS NAS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA DE 180 °C, 10% DE CATALISADOR E TEMPO DE 2 h.

Para verificar o efeito da água nas reações de esterificação etílica do ácido láurico catalisada pela STx1-b ativada, foi obtida uma curva cinética utilizando etanol hidratado na proporção mássica de 93,1% nas seguintes condições: temperatura de 180 °C, razão molar etanol:ácido láurico 5,38:1, razão molar água:ácido láurico de 0,62, 10% de catalisador e agitação de 500 rpm. Os dados cinéticos estão apresentados na FIGURA 4.13 onde a curva cinética obtida com o etanol hidratado foi comparada com a curva obtida com o etanol anidro ($T = 180\text{ °C}$, $RM = 6:1$ e $CAT = 10\%$).

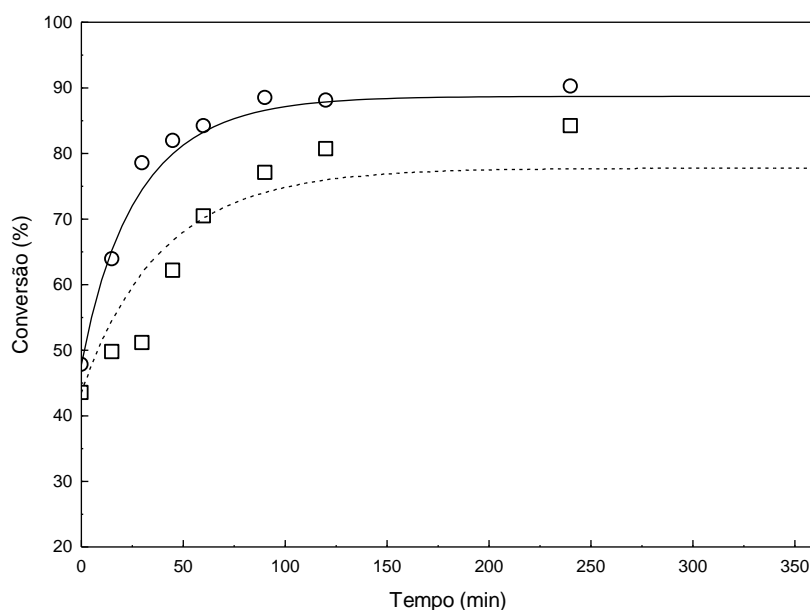


FIGURA 4.13 - CONVERSÕES DO ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS A 180 °C, RM 6:1, 10% DE CATALISADOR PARA OS SISTEMAS COM ETANOL ANIDRO (○, EXP; —, MOD) E ETANOL HIDRATADO 93,1% (□, EXP; ---, MOD).

Conforme observado na FIGURA 4.13, a síntese de laurato de etila é desfavorecida ao se aumentar a concentração de água no meio reacional, uma vez que esta é um dos produtos da reação e, de acordo com o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes. Portanto, a presença da água torna a cinética da reação mais lenta, bem como conduz o sistema a uma menor conversão de equilíbrio.

A partir dos resultados obtidos, as seguintes considerações podem ser apontadas: (i) o modelo ajustado é adequado para o conjunto de dados experimentais, inclusive para o sistema com uma concentração inicial de água mais expressiva (0,62 mol de água para 1 mol de ácido graxo); (ii) o valor relativamente baixo obtido para o desvio médio quadrático (*rmsd*), de 3,11%, sugere que o mecanismo selecionado (reação entre o

etanol adsorvido na superfície do catalisador e o ácido láurico na fase “bulk”) representa a cinética deste sistema de forma adequada em diferentes condições de processo.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparadas amostras de montmorilonita STx1-b ativadas com ácido fosfórico (0,5 mol/L, durante 2 h a 100 °C) para aplicação em reações de esterificação do ácido láurico. A correta síntese desse material, bem como a ausência de contaminações foi confirmada por meio das análises de DRX e FTIR, as quais foram comparadas com as informações disponíveis na literatura.

O uso de argilominerais representa muitas vantagens financeiras, ambientais e operacionais, pois são materiais naturais, amplamente disponíveis e não representam ameaças ao meio ambiente; são relativamente baratos; o processo de ativação ácida e a separação do meio reacional são simples. Ademais, este argilomineral ativado apresentou boas propriedades catalíticas, levando o sistema a maiores conversões em menores intervalos de tempo, quando comparado à conversão térmica e à obtida utilizando argilomineral *in natura*; foi recuperado facilmente do sistema reacional e manteve as suas características catalíticas após 4 ciclos consecutivos de reuso nas reações de esterificação do ácido láurico a 180 °C. Essas qualidades podem representar pontos importantes para futuros estudos visando à aplicação desse material como catalisador para a produção, em escala industrial, de biodiesel a partir de óleos com altos teores de ácidos graxos livres.

Em um primeiro momento, foi utilizada a metodologia do planejamento fatorial, com o objetivo de avaliar a influência das variáveis de processo (temperatura, razão molar etanol:ácido láurico e concentração de catalisador) na conversão do sistema em laurato de etila. Todas as variáveis estudadas, assim como todas as suas interações possíveis foram estatisticamente significativas e a temperatura foi o fator que exerceu maior contribuição, entretanto, esta foi diminuída ao se utilizar o catalisador ativado.

Para a modelagem da catálise heterogênea foi considerado o modelo de Eley-Rideal, com um mecanismo no qual as moléculas do etanol adsorvem nos sítios ácidos da montmorilonita ativada e reagem com o ácido láurico na fase bulk. Os dados experimentais, os quais foram obtidos em diversas condições de temperatura, razão molar e concentração de catalisador, apresentaram satisfatória concordância com o modelo ajustado, com um baixo desvio médio quadrático (*rmsd*) obtido, de 3,11% em termos de conversão do ácido láurico. Conclui-se que o mecanismo adotado representa,

de forma adequada, a esterificação etílica do ácido láurico catalisada pela montmorilonita STx1-b ativada com ácido fosfórico.

As informações obtidas neste trabalho, o modelo utilizado para representar o sistema e os parâmetros cinéticos calculados podem ser úteis para um entendimento aprofundado da cinética da reação, além da possibilidade de serem utilizados em investigações futuras para aprimoramento e visualização de novas possibilidades para esta promissora rota de obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas menos nobres.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na importância do assunto abordado neste trabalho, das informações obtidas e no contexto da pesquisa atual, podem-se sugerir os seguintes tópicos para futuras pesquisas:

- Preparar uma mistura de óleo vegetal com ácidos graxos puros e verificar o potencial deste catalisador na esterificação destes, simulando diferentes padrões de óleos ácidos;
- Verificar o potencial deste catalisador em reações de hidrólise de óleos vegetais, tanto refinados quanto residuais;
- Seguida esterificação dos ácidos graxos obtidos nas reações de hidrólise (hidroesterificação);
- Verificar a possibilidade de suportar o catalisador para serem investigadas outras configurações de reatores.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKYALÇIN, S.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with 1-octanol in the presence of Amberlyst 36. **Applied Catalysis A: General**, v. 429-430, p. 79–84, 2012.

ALENEZI, R. et al. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 6, p. 867–873, 2009.

ALI, S. H. et al. Synthesis of esters: Development of the rate expression for the Dowex 50 Wx8-400 catalyzed esterification of propionic acid with 1-propanol. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 12, p. 3197–3217, 2007.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=79124&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1453377286783>>.

AOCS. **Ca-5a-40. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society**. 5th. ed. Illinois: Champaign, 1998.

BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation**. [s.l: s.n.]. v. 23

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, n. 4, p. 363–378, 2005.

BAROI, C.; DALAI, A. K. Esterification of free fatty acids (FFA) of Green Seed Canola (GSC) oil using H-Y zeolite supported 12-Tungstophosphoric acid (TPA). **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 99–107, 2014.

BERRIOS, M. et al. Application of the factorial design of experiments to biodiesel production from lard. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1447–1451, 2009.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 283–301, 2012.

CALGAROTO, C. et al. Production of biodiesel from soybean and Jatropha Curcas oils with KSF and amberlyst 15 catalysts in the presence of co-solvents. **Sustainable**

Chemical Processes, v. 1, n. 1, p. 17, 2013.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. VAN. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, p. 1429–1436, 2001.

CHRISTIDIS, G. E.; SCOTT, P. W.; DUNHAM, A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. **Applied Clay Science**, v. 12, n. 4, p. 329–347, 1997.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. DE S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas - Uma Revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

CORAZZA, M. L.; FOUAD, W. A.; CHAPMAN, W. G. Application of molecular modeling to the vapor–liquid equilibrium of alkyl esters (biodiesel) and alcohols systems. **Fuel**, v. 161, p. 34–42, 2015.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

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.

DANG, T. H.; CHEN, B. H. Optimization in esterification of palmitic acid with excess methanol by solid acid catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 7–12, 2013.

DE PAIVA, E. J. M. et al. Kinetics of non-catalytic and ZnL2-catalyzed esterification of lauric acid with ethanol. **Fuel**, v. 117, p. 125–132, 2014.

DE PAIVA, E. J. M. et al. Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate – Kinetic modeling. **Fuel**, v. 153, p. 445–454, 2015.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 15-16, p. 2271–2282, 2006.

DI SERIO, M. et al. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 9, p. 207–217, 2008.

DO NASCIMENTO, L. A. S. et al. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 495–503, 2011.

FONTANA, J. D. **Biodiesel: para leitores de 9 a 90 anos**. 1^a. ed. Curitiba: Editora UFPR, 2011.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. **Energy**, p. 0–11, 2014.

GOERING, C. E. et al. Fuel properties of eleven oils. **Transactions of the ASAE**, v. 25, p. 1472–1483, 1982.

GOMES, E. M. **Desenvolvimento de isoterma de sorção de metal pesado baseada no cálculo fracionário**. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

GRAESER, V. **Esterificação não catalítica de ácido láurico com etanol anidro: cinéticas e conversão de equilíbrio**. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646–1653, 2008.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, P. **The Lipid Handbook**. 2nd. ed. London: Chapman and Hall, 1994.

HE, H. et al. A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China. **Clay Minerals**, v. 37, n. 2, p. 337–344, 2002.

HUANG, D. et al. Biodiesel production catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase-displaying *Pichia pastoris* whole cells in an isooctane system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 63, p. 10–14, 2012.

ILGEN, O. Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 134–139, 2014.

JEENPADIPHAT, S.; TUNGASMITA, D. N. Acid-activated pillar bentonite as a novel catalyst for the esterification of high FFA oil. **Powder Technology**, v. 237, p. 634–640, 2013.

KAUR, N.; ALI, A. Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha crucas* oil. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 173–184, 2014.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 364–373, 2010.

KORICHI, S.; ELIAS, A.; MEFTI, A. Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 432–438, 2009.

KULKARNI, M. G. et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. **Green Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 1056, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 10, p. 883–890, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LIU, W. et al. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 83–91, 2014.

LOTERO, E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review 1. **Science And Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MAHANTA, P.; SHRIVASTAVA, A. Technology Development of Bio-Diesel As an Energy Alternative. **Challenges and Strategies for Sustainable Energy Deficiency and Environment**, p. 1–19, 2012.

MERCHANT, S. Q. et al. Biofuels and additives: Comparative kinetic study of Amberlite IR 120-catalyzed esterification of ethanol with acetic, propanoic and pentanoic acids to produce eco-ethyl-esters. **Fuel**, v. 111, p. 140–147, 2013.

MICIC, R. D. et al. Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, p. 1–11, 2015.

MITTELBACH, M.; REMSCHMIDT, C. **Biodiesel The comprehensive handbook**. 2nd. ed. [s.l: s.n.].

NEJI, S. B.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M. H. Esterification of fatty acid over Tunisian

acid activated clay: kinetic study. **Journal of oleo science**, v. 60, n. 6, p. 293–299, 2011.

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, n. 1-3, p. 98–104, 2010.

PENG, B.-X. et al. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, n. 6, p. 441–447, 2008.

PINTO, J. S. S.; LANÇAS, F. M. Hydrolysis of corn oil using subcritical water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 1, p. 85–89, 2006.

PUROVA, R. et al. Pillared HMCM-36 zeolite catalyst for biodiesel production by esterification of palmitic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 406, p. 159–167, 2015.

RAMOS, L. P. et al. Chapter 16 - Applications of Heterogeneous Catalysts in the Production of Biodiesel by Esterification and Transesterification. In: **Bioenergy Research: Advances and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 255–276.

REINOSO, D. M.; DAMIANI, D. E.; TONETTO, G. M. Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 88–95, 2012.

RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513–529, 2015.

ROWLEY, R. L. et al. **DIPPR data compilation of pure chemical properties**. [s.l.] Design Institute for Physical Properties, 2006.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 2–13, 2012.

SCHUMACHER, L. G. Heavy-duty engine exhaust emission tests using methyl ester soybean oil/diesel fuel blends. **Bioresource Technology**, v. 57, p. 31–36, 1996.

SILVA, D. I. S. **Medidas experimentais de equilíbrio de fases de sistemas envolvidos na produção de biodiesel de soja**. 75 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SILVA, F. R. **Produção De Ésteres Metílicos Utilizando Catalisadores À Base De Bismuto**. 105 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.

STEUDEL, A. et al. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1-2, p. 105–115, 2009.

SUAREZ, P. A Z.; PLENTZ MENEGHETTI, S. M. 70^o aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.

TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; NOLASCO-HIPOLITO, C. The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 589–603, 2015.

TESSER, R. et al. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 539–550, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. EPA Draft Technical Report No: EPA420-P-02-001: [s.n.]**.

VIANI, A.; GUALTIERI, A. F.; ARTIOLI, G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. **American Mineralogist**, v. 87, n. 1, p. 966–975, 2002.

WANG, Y. D. et al. An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil. **Applied Thermal**

Engineering, v. 26, n. 14-15, p. 1684–1691, 2006.

YANG, Y. et al. Socio-economic impacts of algae-derived biodiesel industrial development in China: An input–output analysis. **Algal Research**, v. 9, p. 74–81, 2015.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009.

ZATTA, L. et al. Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1711–1718, 2012.

ZATTA, L. **Argilominerais Modificados Como Catalisadores Para Reações De Esterificação De Ácidos Graxos**. 152 f. Tese (Doutorado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ZATTA, L. et al. The use of acid activated montmorillonite as a solid catalyst for the production of fatty acid methyl esters. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 5834–5840, 2014.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid activated montmorillonite as catalysts in methyl esterification reactions of lauric acid. **Journal of Oleo science**, v. 61, n. 9, p. 497–504, 2012.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 236–244, 2013.

APÊNDICE A

Variância Paramétrica

Considerada a seguinte função objetivo (máxima verossimilhança):

$$F = (\mathbf{e}^T) \left[(\mathbf{V}_{yE})^{-1} \right] (\mathbf{e}) \quad (\text{A1})$$

Em que,

$$(\mathbf{e}^T) = (\mathbf{y}^{\text{exp}} - \mathbf{y}^{\text{calc}}) \quad (\text{A2})$$

y^{exp} e y^{calc} representam os valores experimentais e calculados

A matriz $\left[(\mathbf{V}_{yE})^{-1} \right]$ é, em geral, formada pelas variâncias e covariâncias experimentais, representada por:

$$\left[(\mathbf{V}_{yE})^{-1} \right]_{NP \times NP} = \begin{bmatrix} \delta_{(y_1^{\text{exp}})}^2 & \delta_{(y_1^{\text{exp}} - y_2^{\text{exp}})}^2 & \cdots & \delta_{(y_1^{\text{exp}} - y_{NE}^{\text{exp}})}^2 \\ \delta_{(y_1^{\text{exp}} - y_2^{\text{exp}})}^2 & \delta_{(y_2^{\text{exp}})}^2 & \cdots & \delta_{(y_2^{\text{exp}} - y_{NP}^{\text{exp}})}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{(y_1^{\text{exp}} - y_{NE}^{\text{exp}})}^2 & \delta_{(y_2^{\text{exp}} - y_{NE}^{\text{exp}})}^2 & \cdots & \delta_{(y_{NE}^{\text{exp}})}^2 \end{bmatrix} \quad (\text{A3})$$

Onde, NE : número de experimentos e $\delta_{(y_1^{\text{exp}})}^2$: variância individual de cada parâmetro.

A variância paramétrica foi estimada de acordo com o apresentado por BARD (1974) e GOMES (2012). Os valores da matriz de variância são estimados a partir da matriz de covariâncias paramétricas, $[\mathbf{V}_\theta]_{NP \times NP}$, a qual pode ser calculada da seguinte forma (considerando a função objetivo dada em A1):

$$[\mathbf{V}_\theta]_{NP \times NP} = [(\mathbf{H}_\theta)^{-1}] \left([(\mathbf{G}_y)] [(\mathbf{V}_{yE})^{-1}] [(\mathbf{G}_y)]^T \right) [(\mathbf{H}_\theta)^{-1}] \quad (\text{A4})$$

Onde,

$$[(\mathbf{V}_\theta)^{-1}]_{NP \times NP} = \begin{bmatrix} \delta_{(\theta_1)}^2 & \delta_{(\theta_1-\theta_2)}^2 & \cdots & \delta_{(\theta_1-\theta_{NP})}^2 \\ \delta_{(\theta_1-\theta_2)}^2 & \delta_{(\theta_2)}^2 & \cdots & \delta_{(\theta_2-\theta_{NP})}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{(\theta_1-\theta_{NP})}^2 & \delta_{(\theta_2-\theta_{NP})}^2 & \cdots & \delta_{(\theta_{NP})}^2 \end{bmatrix} \quad (\text{A5})$$

Onde, NP : número de parâmetros e $\delta_{(\theta_i)}^2$ é a variância individual de cada parâmetro.

A matriz $[(\mathbf{H}_\theta)]_{NP \times NP}$ pode ser obtida por:

$$[(\mathbf{H}_\theta)]_{NP \times NP} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_{NP}^2} \end{bmatrix} \quad (\text{A6})$$

E a matriz $[(\mathbf{G}_y)]_{NP \times NE}$ por:

$$[(\mathbf{G}_y)]_{NP \times NE} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \partial y_1^{\text{exp}}} & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \partial y_2^{\text{exp}}} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \partial y_{NE}^{\text{exp}}} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_1 \partial y_2^{\text{exp}}} & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_2 \partial y_2^{\text{exp}}} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_2 \partial y_{NE}^{\text{exp}}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_{NP} \partial y_1^{\text{exp}}} & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_{NP} \partial y_2^{\text{exp}}} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial \theta_{NP} \partial y_{NE}^{\text{exp}}} \end{bmatrix} \quad (\text{A7})$$

De forma alternativa, o cálculo da matriz $[(\mathbf{G}_\theta)]_{NP \times NE}$ por ser realizado utilizando-se a matriz de sensibilidade $[(\mathbf{B})]_{NE \times NP}$, definida a seguir:

$$[(\mathbf{B})]_{NE \times NP} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{y}_1^{cal}}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \mathbf{y}_1^{cal}}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial \mathbf{y}_1^{cal}}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial \mathbf{y}_2^{cal}}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \mathbf{y}_2^{cal}}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial \mathbf{y}_2^{cal}}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \mathbf{y}_{NE}^{cal}}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \mathbf{y}_{NE}^{cal}}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial \mathbf{y}_{NE}^{cal}}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (\text{A8})$$

Onde;

$$[(\mathbf{G}_y)]_{NP \times NE} = 2[(\mathbf{B})^T]_{NP \times NE} [(\mathbf{V}_{yE})^{-1}]_{NE \times NE} \quad (\text{A9})$$

Uma vez obtidos os valores de δ_θ^2 , o desvio padrão nos parâmetros pode então ser estimado por:

$$\sigma_\theta = t_v \sqrt{\delta_\theta^2} \quad (\text{A10})$$

Onde t_v é a inversa da distribuição cumulativa *t-student* (função `tinV(P,V)` matlab) (Inverse of Student's T cumulative distribution function. `X=tinv(P,V)` returns the inverse of Student's T cdf with V degrees of freedom, at the values in P).

Derivadas de segunda ordem – método das diferenças finitas (diferenças centrais)

As derivadas de 1ª e 2ª ordem foram calculadas usando-se diferenças centrais.

Dada uma função $f(x, y)$, a derivada de segunda ordem cruzada pode ser obtida numericamente por meio da EQUAÇÃO A11:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\frac{\partial f(x+\Delta x, y)}{\partial y} - \frac{\partial f(x-\Delta x, y)}{\partial y}}{2\Delta x} =$$

$$\frac{\left[\frac{f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x+\Delta x, y-\Delta y)}{2\Delta y} \right] - \left[\frac{f(x-\Delta x, y+\Delta y) - f(x-\Delta x, y-\Delta y)}{2\Delta y} \right]}{2\Delta x}$$

(A11)

Através de manipulações algébricas da EQUAÇÃO A11, tem-se:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \cong \frac{f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x+\Delta x, y-\Delta y) - f(x-\Delta x, y+\Delta y) + f(x-\Delta x, y-\Delta y)}{4\Delta x \Delta y}$$

(A12)

Onde as derivadas de 1ª e 2ª ordem, em relação à variável x , são dadas pelas EQUAÇÕES A13 e A14, respectivamente.

$$\frac{\partial f}{\partial x} \cong \frac{f(x+\Delta x) - f(x-\Delta x)}{2\Delta x} \tag{A13}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \cong \frac{f(x+\Delta x) - 2f(x) + f(x-\Delta x)}{\Delta x^2} \tag{A14}$$

APÊNDICE B

Tabelas ANOVA para os planejamentos de experimentos

O valor das contribuições das variáveis T, RM e da interação TxRM na conversão do ácido láurico e a tabela ANOVA, com os *p*-valores são apresentados nas TABELAS B1 e B2, respectivamente.

TABELA B1 - EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES NA CONVERSÃO

Fator	Efeito Estimado	Soma dos Quadrados	Contribuição (%)
T	39,69	4725,4363	97,20
RM	-4,86	70,7650	1,46
TxRM	3,83	44,0948	0,91
Erro	Soma dos Quadrados	21,3237	0,44
Soma Total dos Quadrados		4861,6198	

TABELA B2- ANOVA PARA OS SISTEMAS NÃO CATALÍTICOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	<i>F_o</i>	Valor <i>p</i>
T	4725,4363	1	4725,4363	1772,839	0,0000*
RM	70,765	1	70,765	26,5489	0,000872
TxRM	44,0948	1	44,0948	16,543	0,003597
Erro	21,3237	8	2,6655		
Total	4861,6198	11			
R ²	0,9956				

*Valor com ordem de grandeza menor que 10⁻⁶.

A partir dos resultados apresentados na TABELAS B1 e B2 observou-se quantitativamente o efeito acentuado da temperatura, com contribuição de 97,20% e valor de *p* com ordem de grandeza menor que 10⁻⁶.

Para o planejamento fatorial 2³, no qual se estudou também o efeito da concentração de catalisador, o valor das contribuições das variáveis T, RM, CAT e de todas as suas interações e a tabela ANOVA com todos os *p*-valores são apresentados nas TABELAS B3 e B4, respectivamente.

TABELA B3 - EFEITO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES E SUAS INTERAÇÕES NA CONVERSÃO

Fator	Efeito Estimado	Soma dos Quadrados	Contribuição (%)
T	39,10	9174,0077	86,61
RM	-4,67	130,7735	1,23
CAT	13,85	1150,8575	10,87
TxRM	3,90	91,4490	0,86
TxCAT	-1,34	10,8012	0,10
RMxCAT	1,67	16,7021	0,16
TxRMxCAT	-0,79	3,7166	0,04
Erro		Soma dos Quadrados	13,9052
		Soma Total dos Quadrados	10592,2130

TABELA B4 - ANOVA PARA OS SISTEMAS CATALISADO PELA STx1-b ATIVADA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fo	Valor p
T	9174,0077	1	9174,0077	10556,05	0,0000*
RM	130,7735	1	130,7735	150,47	0,0000*
CAT	1150,8575	1	1150,8575	1324,23	0,0000*
TxRM	91,449	1	91,449	105,23	0,0000*
TxCAT	10,8012	1	10,8012	12,43	0,0000*
RMxCAT	16,7021	1	16,7021	19,22	0,002809
TxRMxCAT	3,7166	1	3,7166	4,28	0,000462
Erro	13,9052	16	0,8691		
Total	10592,213	23			
R ²	0,9987				

*Valores com ordem de grandeza menor que 10^{-6} .

A partir dos resultados apresentados na TABELAS B3 e B4 observou-se que mesmo com o uso do catalisador, o efeito da temperatura ainda foi acentuado, com contribuição de 86,61%; enquanto que a concentração de catalisador apresentou um valor de 10,87%. A razão molar apresentou uma contribuição e 1,23% e todas as interações valores menores que 1%. Apenas as interações RMxCAT e TxRMxCAT apresentaram *p*-valores com ordem de grandeza maior que 10^{-6} .