

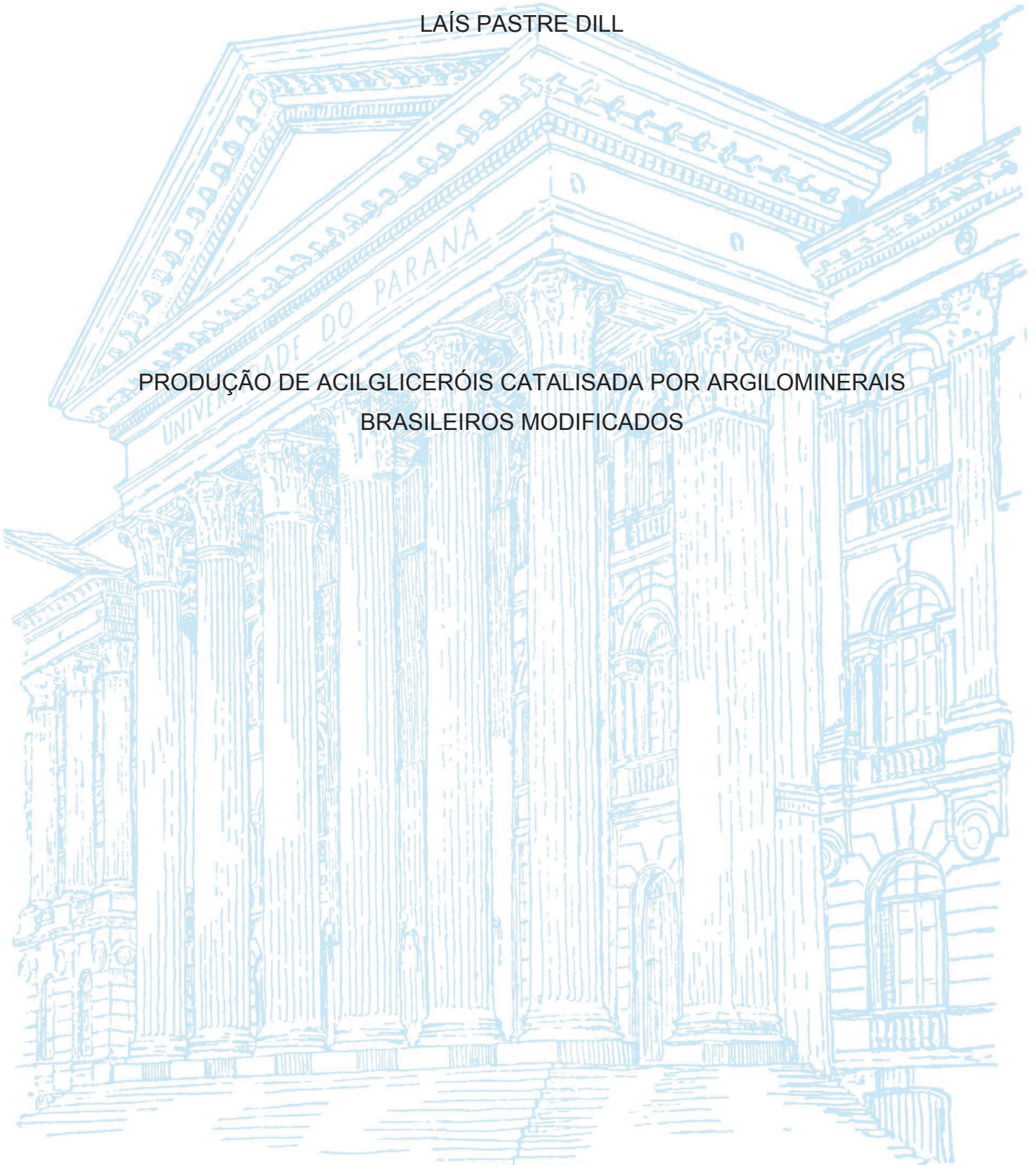
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LAÍS PASTRE DILL

PRODUÇÃO DE ACILGLICERÓIS CATALISADA POR ARGILOMINERAIS
BRASILEIROS MODIFICADOS

CURITIBA

2020



LAÍS PASTRE DILL

PRODUÇÃO DE ACILGLICERÓIS CATALISADA POR ARGILOMINERAIS
BRASILEIROS MODIFICADOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

D578p Dill, Laís Pastre
Produção de acilgliceróis catalisada por argilominerais brasileiros modificados [recurso eletrônico] / Laís Pastre Dill. – Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

Orientador: Claudiney Soares Cordeiro.
Coorientador: Fernando Wypych.

1. Catálise heterogênea. 2. Éteres. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cordeiro, Claudiney Soares. III. Wypych, Fernando. IV. Título.

CDD: 547.035

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LAÍS PASTRE DILL** intitulada: **PRODUÇÃO DE ACILGLICERÓIS CATALISADA POR ARGILOMINERAIS BRASILEIROS MODIFICADOS**, sob orientação do Prof. Dr. CLAUDINEY SOARES CORDEIRO, que após terem inquirido a atuna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.


A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Agosto de 2020.


CLAUDINEY SOARES CORDEIRO
Presidente da Banca Examinadora

MARCELO GONÇALVES MONTES D'OCA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


EDÉSIO LUIZ SIMIONATTO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU)

GIOVANA GIOPPO NUNES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho aos meus pais (Anselmo e Dione), com amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, ao universo, essa força maior, que me permitiu estar presente no espaço e na época certos para chegar até este momento.

Aos meus pais, Anselmo Dill e Dione Maria Pastre Dill e ao meu irmão, Lucas Pastre Dill, por todo apoio e compreensão nos momentos em que estive ausente fisicamente. Pelo incentivo e amor incondicional de sempre. Vocês são a fonte de inspiração para tudo que faço.

Ao meu orientador, Professor Dr. Claudiney Soares Cordeiro por todos os conhecimentos transmitidos e pela constante disponibilidade em me ajudar.

Ao Professor Dr. Fernando Wypych por sua dedicação na coorientação e pelos diversos conhecimentos transmitidos ao longo deste período.

À minha amiga Débora Kohepka que é um exemplo de dedicação e persistência. Por todos os momentos dentro e fora do laboratório que contribuíram tanto para meu crescimento profissional quanto pessoal. Tenho muito orgulho de você.

Aos amigos que conheci no laboratório e levo para a vida, Douglas H. Fockink, Marlon Moura, Mateus Barbian Urio, Jonas Serres, Daiane Szczerbowski, William Franco, Julio Cesar Longato, Giovana S. Iamin, Patrycia Nadal, Amanda de Souza, Jacqueline Chimilovski, Bruno Vanelli, Maria Juliane Suota, Tailor Peruzzolo, Manu Pohlod, Esther Miranda Lima, Alexis Escorsim e Vinícius Kothe, por estarem sempre prontos para um café ou uma cerveja e por toda a ajuda para expandir meus conhecimentos dentro e fora do ambiente de estudos.

Aos meus amigos de fora do ambiente acadêmico, Alice Schneider, Caio Silva, Allan Pillar, Fran Lipski, Bianca Tasso, Íris Lacerda, Yasmim Corrêa e Robson Rosseto, por se fazerem presentes mesmo a muitos quilômetros de distância, por me motivarem e me proporcionarem os melhores momentos de descontração.

À Kendra Ferri e ao Guilherme Góes pelo suporte psicológico, por acreditarem em mim e vibrarem comigo a cada pequena conquista.

Aos amigos e vizinhos do LAPOCA, professor Ronilson, Gabriel Bueno, Diego Seckler, Eduardo Quadros da Luz e Gabriel Silvério, por me ouvirem e compartilharem comigo as alegrias e dores da vida acadêmica.

Aos amigos feitos pelo DQUI, em especial Maria de Fátima Costa, Karen Mary Mantovani, Mara Cristina Dalmolin, Pamela Bandeira, Ana Paula Hendges, Duanne Scremin, Diogo Montes Vidal, Ravena Maia e outros, que fizeram essa jornada mais leve.

Aos alunos de IC André Melinski e Gabriel Kuromoto, pela disposição em ajudar, pela oportunidade de aprendizado compartilhado e pelos momentos de descontração.

Ao Professor Dr. Helton José Alves, que desde o início da graduação serviu como um modelo para seguir na vida acadêmica.

Ao Professor Dr. Luiz Pereira Ramos, que juntamente com a prof^a. Dr^a. Nadia Krieger, me orientou durante o mestrado e acompanhou minha carreira acadêmica desde o início.

Aos colegas do Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ) e do Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA) pelo companheirismo e apoio nos momentos requeridos.

À equipe da Coordenação, tanto os professores atuantes durante meu período de doutorado, Jaísa Soares, Izabel Riegel Vidotti e Bruno Silva, quanto ao pessoal da secretaria, Fernanda Gabardo Pinheiro e Marcelino Câmara, pelo extremo zelo e dedicação aos seus trabalhos, que facilitaram o sucesso do meu.

Ao Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química, pela compreensão nos momentos difíceis.

Aos técnicos, Geraldo de Paiva e Ângelo Oliveira, sempre dispostos a cooperar.

Aos membros da banca de qualificação, Prof^a. Dr^a. Giovana Gioppo Nunes, Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos e Prof. Dr. Marcelo D'Oca, pelas diversas contribuições que ajudaram no aperfeiçoamento deste trabalho e no meu desenvolvimento.

Aos membros da banca de defesa, Prof. Dr. Edésio Simionatto, Prof. Dr. Alexandre Ferreira dos Santos, Prof^a. Dr^a. Giovana Gioppo Nunes e Prof. Dr. Marcelo D'Oca, por aceitarem prontamente o convite e estarem dispostos a contribuir com esse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade concedida.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior, pela concessão da bolsa de estudos, e aos demais órgãos de fomento à pesquisa: CNPq, FINEP e Fundação Araucária.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e acompanharam o meu progresso.

“A ciência será sempre uma busca, jamais uma descoberta real.

É uma jornada, nunca uma chegada.”

(Karl Raiumd Popper)

RESUMO

O glicerol é uma molécula que contém de três hidroxilas em sua estrutura, o que permite que esse composto seja funcionalizado para a obtenção de uma ampla gama de substâncias, como outros álcoois, éteres e ésteres. Os ésteres de glicerol (mono-, di- e triacilgliceróis) apresentam diversificadas aplicações, como aditivos para combustíveis, lubrificantes ou surfactantes. Industrialmente, os acilgliceróis são produzidos por catálise homogênea, entretanto, nesses sistemas é difícil controlar a seletividade. Neste sentido, é de interesse investigar catalisadores químicos de fase heterogênea para melhorar a seletividade dessas reações. Dentre os catalisadores em meio heterogêneo se destacam os argilominerais, porque são abundantes na natureza, apresentam preço atrativo e têm suas propriedades catalíticas intensificadas por processos simples de ativação ácida. Portanto, esse estudo teve como objetivo empregar argilominerais brasileiros modificados como catalisadores da síntese de acilgliceróis. As etapas do trabalho consistiram da classificação mineralógica de três argilominerais naturais por meio de diferentes técnicas analíticas, purificação, ativação com ácido fosfórico e, posteriormente, seu emprego em reações de esterificação. A caracterização dos argilominerais mostrou que esses eram compostos por diferentes proporções de esmectitas e a ativação ácida resultou no aumento da acidez de Brønsted em todos os materiais. As reações feitas inicialmente de maneira univariada apontaram o potencial dos argilominerais ativados como catalisadores, uma vez que esses apresentaram atividade catalítica semelhante à de um catalisador comercial (MMT K10). O planejamento fatorial 2^3 da esterificação entre ácido acético e glicerol foi investigada sob irradiação de micro-ondas, em condições de reação de 1 h e temperatura máxima de 90 °C. O catalisador utilizado nesses experimentos foi a MMT K10 e as variáveis avaliadas foram a razão molar ácido acético: glicerol (3:1, 6:1 e 9:1), porcentagem de catalisador em relação à massa de glicerol (5%, 7,5% e 10%) e temperatura (60 °C, 75 °C e 90 °C). As condições de reação que forneceram a maior conversão de ácido acético (90 °C, razão molar de 3:1 (ácido acético: glicerol) e 10% de catalisador) foram empregadas em experimentos com os argilominerais ativados e, dentre esses, AVL ativado apresentou-se como o de maior atividade catalítica. Posteriormente, o planejamento fatorial de face centrada utilizado para a reação entre glicerol e ácido láurico avaliou as variáveis razão molar glicerol: ácido láurico (3:1, 6:1 e 9:1) e temperatura (100 °C, 120 °C e 140 °C). A análise estatística apontou que a temperatura teve influência positiva na seletividade de monolaurina na reação catalisada por AVL ativado e a seletividade máxima alcançada foi de aproximadamente 72%. Os ensaios de reuso indicaram que o AVL ativado não teve sua composição química modificada após seu uso e as conversões de ácido láurico obtidas nas reações sequenciais não diminuíram significativamente. Em suma, neste trabalho foi demonstrada a possibilidade de empregar catalisadores de baixo custo de obtenção em reações de esterificação, além de ter sido possível verificar que a acidez de Brønsted e a hidrofobicidade foram os principais fatores que afetaram a sua atividade catalítica.

Palavras-chave: Glicerol. Acilgliceróis. Argilominerais. Ativação Ácida. Monolaurina.

ABSTRACT

Glycerol is a molecule with three hydroxyls in its structure, which allows functionalization of this compound into a wide range of other substances, such as alcohols, ethers and esters. Glycerol esters (mono-, di- and triacylglycerols) have several usages, since from fuels additives, lubricants until surfactants. In industrial scale, the acylglycerols are produced via homogeneous catalysis, however, the selectivity is hard to achieve in these systems. In this regard, the study of heterogeneous phase chemical catalysts to improve reaction selectivity has been increasing. Among those catalysts are included clay minerals, because they are plentiful in nature, have attractive price and their catalytic properties are improved by simple processes of acid activation. Therefore, this study aimed the use of Brazilian clay minerals as catalysts for acylglycerols synthesis. The steps of the work included mineralogical classification of three natural clay minerals by using several analytical techniques, purification, activation with phosphoric acid and, subsequently, their use in esterification reactions. The results of clay minerals characterization showed the different proportions of smectite in each one and the acid activation led to the increase of Brønsted acidity in all of them. The initial univariate reactions pointed out the potential of activated clay minerals to act as catalysts, since they presented catalytic activity similar to a commercial catalyst (MMT K10). The 2^3 factorial design of the esterification between acetic acid and glycerol was performed under microwave irradiation, at the conditions of 1 h of reaction and maximum temperature of 90 °C. The catalyst used in these experiments was MMT K10 and the evaluated variables were acetic acid: glycerol molar ratio (3:1, 6:1 and 9:1), load of catalyst in relation to glycerol mass (5%, 7.5% and 10%) and temperature (60 °C, 75 °C and 90 °C). The best conversion was attained at 90 °C, 3:1 molar ratio (acetic acid: glycerol) and 10% of catalyst, conditions that were used in reactions catalyzed by activated clay minerals, in which AVL showed the highest catalytic activity. Afterwards, the centered face factorial design of the esterification between glycerol and lauric acid evaluated the variables glycerol: lauric acid molar ratio (3:1, 6:1 and 9:1) and temperature (100 °C, 120 °C e 140 °C). The statistical analysis pointed out that the temperature had positive influence on the monolaurin selectivity in the synthesis catalyzed by activated AVL and the maximum selectivity reached was around 72%. The reuse essays indicated that the chemical composition of activated AVL was not modified after its use, besides that, the lauric acid conversions did not decrease substantially in the consecutive reactions. In conclusion, in this study the possibility of use low cost catalysts in esterification reactions was signaled, moreover, it was demonstrated that Brønsted acidity and hydrophilicity were the main factors that had an effect in catalytic activity.

Key-words: Glycerol. Acylglycerols. Clay minerals. Acid activation. Monolaurin.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO GLICEROL.....	29
FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO GLICEROL ENCONTRADAS NA LITERATURA.....	30
FIGURA 3 - ESQUEMA DA SÍNTESE DE GLICEROL A PARTIR DO PROPENO.	30
FIGURA 4 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DE GLICEROL POR MEIO DA FERMENTAÇÃO DE CARBOIDRATOS	31
FIGURA 5 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DE GLICEROL POR MEIO DA HIDROGENAÇÃO DE CARBOIDRATOS	31
FIGURA 6 - HIDRÓLISE (A), SAPONIFICAÇÃO (B) E TRANSESTERIFICAÇÃO (C) DE TRIACILGLICERÓIS PARA A SÍNTESE DE GLICEROL. EM QUE X REPRESENTA UM METAL ALCALINO, QUE PODE SER Na OU K, R E R' REPRESENTAM DIFERENTES CADEIAS CARBÔNICAS ALQUÍLICAS E CAT CORRESPONDE AO CATALISADOR.....	32
FIGURA 7 - PRODUÇÃO GLOBAL DE BIODIESEL, PRODUÇÃO GLOBAL E PREÇOS DE GLICERINA (COPRODUTO DO BIODIESEL) EM CENTAVOS DE DÓLAR POR LITRO NO PERÍDO DE 2003 ATÉ 2020.....	33
FIGURA 8 - PRODUTOS OBTIDOS PELAS DIFERENTES VIAS DE MODIFICAÇÃO DO GLICEROL. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E n AO NÚMERO DE MEROS DO POLÍMERO	36
FIGURA 9 - ESTRUTURA QUÍMICA DE UM TRIACILGLICEROL. R REPRESENTA CADEIAS HIDROCARBÔNICAS ALIFÁTICAS.....	38
FIGURA 10 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO ENTRE DOIS ÉSTERES. R, R ¹ , R ² E R ³ REPRESENTAM CADEIAS HIDROCARBÔNICAS ALIFÁTICAS DIFERENTES	39
FIGURA 11 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE MONOACILGLICERÓIS E DIACILGLICERÓIS COM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. R REPRESENTA CADEIAS HIDROCARBÔNICAS ALIFÁTICAS.....	40
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO EM FITAS DA ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DA LIPASE DE <i>Candida antarctica</i> B COM ENFÂSE NO SEU SÍTIO CATALÍTICO (A); REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA TRÍADE CATALÍTICA	

COMPOSTA PELOS RESÍDUOS DOS AMINOÁCIDOS SERINA, ÁCIDO ASPÁRTICO E HISTIDINA (B).....	40
FIGURA 13 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ISÔMEROS DE MONOACILGLICERÓIS (A) E DIACILGLICERÓIS (B). R REPRESENTA CADEIAS HIDROCARBÔNICAS	42
FIGURA 14 – ESTRUTURA QUÍMICA DA MONOLAURINA COM A INDICAÇÃO DAS REGIÕES POLAR (CABEÇA HIDROFÍLCIA) E APOLAR (CAUDA LIPOFÍLICA).....	43
FIGURA 15 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM GLICEROL (GLICERÓLISE) EM MEIO HOMOGENEO BÁSICO. R REPRESENTA AS CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E B REPRESENTA A BASE CONJUGADA DO CATALISADOR.....	44
FIGURA 16 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE TRIACILGLICERÓIS EM MEIO HOMOGENEO ÁCIDO. R REPRESENTA AS CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E B REPRESENTA A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO EMPREGADO COMO CATALISADOR.....	46
FIGURA 17 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM GLICEROL (GLICERÓLISE) EM MEIO HOMOGENEO ÁCIDO. R REPRESENTA AS CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E B REPRESENTA A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO EMPREGADO COMO CATALISADOR.....	46
FIGURA 18 - ESTERIFICAÇÃO DE GLICEROL E ÁCIDO CARBOXÍLICO EM MEIO HOMOGENEO ÁCIDO. R REPRESENTA AS CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E B REPRESENTA A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO EMPREGADO COMO CATALISADOR.....	47
FIGURA 19 – DOAÇÃO DE UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO POR UM ÁCIDO CARBOXÍLICO E FORMAÇÃO DE ESPÉCIES IÔNICAS CONTRIBUINTES DE RESSONÂNCIA (A); DOAÇÃO DE UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO POR UM ÉSTER E FORMAÇÃO DE ESPÉCIES IÔNICAS CONTRIBUINTES DE RESSONÂNCIA (B)	50
FIGURA 20 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DE MONOACETINA (A); DIACETINA (B) E TRIACETINA (C). R REPRESENTA CADEIAS HIDROCARBÔNICAS	52
FIGURA 21 – INTERAÇÃO DAS MICRO-ONDAS COM DIFERENTES MATERIAIS	55

FIGURA 22 – FORMAÇÃO DE UM ADUTO DE LEWIS REPRESENTANDO O COMPARTILHAMENTO DE PARES DE ELÉTRONS	57
FIGURA 23 – PROTONAÇÃO DO OXIGÊNIO CARBONÍLICO DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO POR UM ÁCIDO DE BRØNSTED E A FORMAÇÃO DE UMA ESPÉCIE COM CARGA PARCIAL POSITIVA NO CARBONO CARBONÍLICO..	58
FIGURA 24 – COORDENAÇÃO DE UM ÁCIDO DE LEWIS COM O OXIGÊNIO OXIGÊNIO CARBONÍLICO DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO E A FORMAÇÃO DE UMA ESPÉCIE COM CARGA PARCIAL POSITIVA NO CARBONO CARBONÍLICO	58
FIGURA 25 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA ESTRUTURA DE UM MATERIAL LAMELAR.....	60
FIGURA 26 - UNIDADES ESTRUTURAIS DE REDES LAMELARES DE ARGILOMINERAIS: FOLHAS OCTAÉDRICAS E TETRAÉDRICAS	61
FIGURA 27 - ARRANJOS ESTRUTURAIS DAS FOLHAS OCTAÉDRICAS DE ARGILOMINERAIS: A) ESTRUTURA DIOCTAÉDRICA E B) ESTRUTURA TRIOCTAÉDRICA.....	62
FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO DO OXIGÊNIO NA POSIÇÃO APICAL E CONDENSAÇÃO ENTRE AS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA	62
FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS DOS ARGILOMINERAIS: A) TIPO 1:1 E B) TIPO 2:1. T REPRESENTA FOLHAS TETRAÉDRICAS E O FOLHAS OCTAÉDRICAS	63
FIGURA 30 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS ESTRUTURAS DOS PRINCIPAIS GRUPOS DE ARGILOMINERAIS	66
FIGURA 31 – ESTRUTURA DE UMA MONTMORILONITA COM DESTAQUE PARA OS ESPAÇAMENTOS INTERLAMELAR E BASAL. T REPRESENTA FOLHAS TETRAÉDRICAS E O FOLHAS OCTAÉDRICAS	68
FIGURA 32 - ESQUEMA DA TROCA CATIONICA COM Li ⁺ E GLICOLAÇÃO EM ESMECTITAS A) ESMECTITA NATURAL; B) CÁTIONS INTERLAMELARES ORIGINAIS SÃO TROCADOS POR Li ⁺ ; C) SATURAÇÃO COM ETILENO GLICOL DE UMA BEIDELITA OU NONTRONITA, COM Li ⁺ E ETILENO GLICOL INTERCALADOS; D) SATURAÇÃO COM ETILENO GLICOL DE UMA MONTMORILONITA, COM DESTAQUE PARA O Li ⁺ OCUPANDO UM OCTAEDRO.....	71

FIGURA 33 - ESQUEMA DA ATIVAÇÃO ÁCIDA DE UM ARGILOMINERAL DO TIPO 2:1. A) ARGILOMINERAL DO TIPO 2:1 NATURAL; B) CÁTIONS INTERCALADOS ORIGINAIS SÃO SUBSTITUÍDOS POR PRÓTONS HIDRATADOS; C) METAIS ESTRUTURAIS SÃO LIXIVIADOS DA ESTRUTURA; D) SÍLICA AMORFA HIDRATADA OBTIDA PELO COLAPSO DA ESTRUTURA DO ARGILOMINERAL.....	77
FIGURA 34 - SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED NAS BORDAS DOS ARGILOMINERAIS: GRUPOS SILANOL E ALUMINOL	80
FIGURA 35 - BORDAS DOS ARGILOMINERAIS COM SÍTIOS ÁCIDOS DE: LEWIS - ALUMÍNIO COORDENATIVAMENTE INSATURADO; E DE BRØNSTED – SILANÓIS. ALGUMAS LIGAÇÕES DOS MAGNÉSIOS E ALUMÍNIOS OCTAÉDRICOS FORAM OMITIDAS.....	81
FIGURA 36 - ETAPAS DO PROJETO PROPOSTO PARA EMPREGAR ARGILOMINERAIS BRASILEIROS MODIFICADOS COMO CATALISADORES EM MEIO HETEROGÊNEO PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL.	87
FIGURA 37 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COLUNA DE ELUTRIAÇÃO UTILIZADA PARA A PURIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS.....	89
FIGURA 38 – INTERAÇÃO DA PIRIDINA COM OS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E DE LEWIS DOS ARGILOMINERAIS.	95
FIGURA 39 – PROCEDIMENTO PARA A ADSORÇÃO DE PIRIDINA E ANÁLISE POR DRIFT DA SUA INTERAÇÃO COM OS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E DE LEWIS EM ARGILOMINERAIS. A: BÉQUER COM A AMOSTRA DE ARGILOMINERAL; B: BÉQUER COM PIRIDINA.....	95
FIGURA 40 – REATOR DE MICRO-ONDAS DISCOVER LEGACY® UTILIZADO NESTE TRABALHO.....	98
FIGURA 41 - DESENHO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE ÁCIDO LÁURICO E GLICEROL CATALISADAS POR AVL ATIVADO.....	99
FIGURA 42 - CURVA DE CALIBRAÇÃO EXTERNA DE ÁCIDO LÁURICO (A) E DE LAURATO DE METILA (B).....	102
FIGURA 43 - CURVA DE CALIBRAÇÃO EXTERNA DE TRIACETINA.....	103

FIGURA 44 - CURVA DE CALIBRAÇÃO EXTERNA DE MONOLAURINA (A); DE DILAURINA (B) E DE TRILAURINA (C).....	104
FIGURA 45 - CURVAS DE TGA/DTG DOS ARGILOMINERAIS: A E B PARA AVL; C E D PARA AÇO AP; E E F PARA VERDE LODO, QUE CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS <i>IN NATURA</i> (a) E AOS PURIFICADOS (b) EM CADA GRÁFICO.....	108
FIGURA 46 - ESPECTROS NO INFRAVERMELHO PARA AVL (A), AÇO AP (B) E VERDE LODO (C). AS LETRAS ENTRE PARÊNTESES CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS NATURAIS (a) E PURIFICADOS (b) EM CADA GRÁFICO.	110
FIGURA 47 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AVL (A), AÇO AP (B) E VERDE LODO (C). AS LETRAS ENTRE PARÊNTESES CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS NATURAIS (a) E PURIFICADOS (b) EM CADA GRÁFICO. Q: QUARTZO; K: CAULINITA.....	111
FIGURA 48 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ARGILOMINERAIS: A PARA AVL; B PARA AÇO AP; C PARA VERDE LODO, EM QUE (a) CORRESPONDE AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS; (b) CALCINADOS A 550 °C POR 2 H E; (c) SUBMETIDOS A TROCA CATIONICA COM MgCl ₂ SEGUIDA DE SATURAÇÃO COM ETILENOGLICOL.....	112
FIGURA 49 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (58 A 64° EM 2 Theta) DOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS: A PARA AVL; B PARA AÇO AP; C PARA VERDE LODO. Q: QUARTZO.....	114
FIGURA 50 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ARGILOMINERAIS: A PARA AVL; B PARA AÇO AP; C PARA VERDE LODO, EM QUE (a) CORRESPONDE AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS; (b) SUBMETIDOS A TROCA CATIONICA COM LiCl E; (c) SUBMETIDOS A TROCA CATIONICA COM LiCl SEGUIDA DE SATURAÇÃO COM ETILENOGLICOL.	115
FIGURA 51 - ARGILOMINERAIS EMPREGADOS NESTE ESTUDO. A : NATURAIS; B : PURIFICADOS; C : ATIVADOS COM ÁCIDO.....	116
FIGURA 52 – A : CURVA DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA; B : DERIVADA DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CATALISADOR MMT K10.	117
FIGURA 53 - CURVAS DE TGA/DTG DOS ARGILOMINERAIS: A E B PARA AVL; C E D PARA AÇO AP; E E F PARA VERDE LODO, QUE CORRESPONDEM AOS	

ARGILOMINERAIS PURIFICADOS (a) E AOS ATIVADOS COM ÁCIDO (b) EM CADA GRÁFICO.....	118
FIGURA 54 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER: A PARA MMT K10; B PARA AVL; C PARA AÇO AP; E D PARA VERDE LODO, QUE CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS (a) E AOS ATIVADOS COM ÁCIDO (b) EM CADA GRÁFICO.	119
FIGURA 55 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: A PARA MMT K10; B PARA AVL; C PARA AÇO AP; E D PARA VERDE LODO, QUE CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS (a) E AOS ATIVADOS COM ÁCIDO (b) EM CADA GRÁFICO. Q: QUARTZO; M: MUSCOVITA.....	121
FIGURA 56 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂ DO CATALISADOR MMT K10. ONDE: ● ADSORÇÃO; ○ DESSORÇÃO.....	122
FIGURA 57 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂ DOS ARGILOMINERAIS: A, D, G : AVL, AÇO AP E VERDE LODO NATURAIS; B, E, H : AVL, AÇO AP E VERDE LODO PURIFICADOS; C, F, I : AVL, AÇO AP E VERDE LODO ATIVADOS COM ÁCIDO. ONDE: ● ADSORÇÃO; ○ DESSORÇÃO.....	123
FIGURA 58 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV): MMT K10 COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (A); 3000 X (B); 10000 X (C).	125
FIGURA 59 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) DO ARGILOMINERAL: AÇO AP NATURAL COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (A), 3000 X (B), 10000 X (C); AÇO AP ATIVADO COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (D), 3000 X (E), 10000 X (F).	126
FIGURA 60 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) DO ARGILOMINERAL: AVL NATURAL COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (A), 3000 X (B), 10000 X (C); AVL ATIVADO COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (D), 3000 X (E), 10000 X (F).....	126
FIGURA 61 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) DO ARGILOMINERAL: VERDE LODO NATURAL COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (A), 3000 X (B), 10000 X (C); VERDE LODO ATIVADO COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (D), 3000 X (E), 10000 X (F).	127
FIGURA 62 - ESPECTROS DE ²⁷ Al RMN-MAS DAS AMOSTRAS DE: A) AÇO AP NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; B) AVL NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; C) VERDE LODO NATURAL,	

PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; D) MMT K10. * INDICAM BANDAS LATERAIS (<i>SPINNING SIDE BANDS</i>).....	128
FIGURA 63 – ESQUEMA DAS POSSÍVEIS POLIMERIZAÇÕES DE TETRAEDROS DE SiO_4^{4-} ENCONTRADAS EM SILICATOS (A); DIFERENTES AMBIENTES QUÍMICOS DE SILÍCIO ENCONTRADOS NO MODELO PARA MONTMORILONITAS E OS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS CORRESPONDENTES (B).....	129
FIGURA 64 - ESPECTROS DE ^{29}Si RMN-MAS DAS AMOSTRAS DE: A) AÇO AP NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; C) AVL NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; E) VERDE LODO NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; G) MMT K10. AMPLIAÇÕES DOS ESPECTROS DE: B) AÇO AP ATIVADO COM ÁCIDO; D) AVL ATIVADO COM ÁCIDO; F) VERDE LODO ATIVADO COM ÁCIDO; H) MMT K10.....	130
FIGURA 65 - ESPECTROS DE DRIFT DOS ARGILOMINERAIS: A PARA AVL; B PARA AÇO AP; C PARA VERDE LODO, EM QUE (a) CORRESPONDE AOS ARGILOMINERAIS ADSORVIDOS COM PIRIDINA NATURAIS; (b) PURIFICADOS (c) ATIVADOS COM ÁCIDO E; D PARA MONTMORILONITA MMT K10, EM QUE (a') É O SÓLIDO ANTES E (b') APÓS SUA ADSORÇÃO COM PIRIDINA.	134
FIGURA 66 - CONVERSÕES DE ÁCIDO ACÉTICO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR ÁLCOOL: ÁCIDO ACÉTICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C COM DIFERENTES ÁLCOOIS NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO), COM MMT K10 E COM OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO.....	145
FIGURA 67 - CONVERSÕES DE DIFERENTES ÁCIDOS CARBOXÍLICOS OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR ÁLCOOL: ÁCIDO CARBOXÍLICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C:COM: METANOL (A) E ETANOL (B), NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO), COM MMT K10 E COM OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO.	148
FIGURA 68 - CONVERSÕES DE ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM METANOL REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR METANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C, NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO), COM MMT K10 E COM	

OS ARGILOMINERAIS NATURAIS, PURIFICADOS E ATIVADOS POR ÁCIDO.	150
FIGURA 69 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AVL ATIVADO (A), AÇO AP ATIVADO (B), VERDE LODO ATIVADO (C) E MMT K10 (D): ANTES (a) E APÓS SEU USO (b) NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR METANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C.	153
FIGURA 70 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO PARA AVL ATIVADO (A), AÇO AP ATIVADO (B), VERDE LODO ATIVADO (C) E MMT K10 (D): ANTES (a) E APÓS SEU USO (b) NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR METANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C.	154
FIGURA 71 - VALORES PREDITOS <i>VERSUS</i> VALORES OBSERVADOS DA RESPOSTA CONVERSÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO ACÉTICO REALIZADAS SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS UTILIZANDO MMT K10 COMO CATALISADOR.	166
FIGURA 72 - GRÁFICO DE PARETO DESCREVENDO OS EFEITOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES REALIZADAS ENTRE ÁCIDO ACÉTICO E GLICEROL SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS UTILIZANDO MMT K10 COMO CATALISADOR. A RESPOSTA FOI EXPRESSA EM CONSUMO DE ÁCIDO ACÉTICO.	167
FIGURA 73 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS MMT K10 (A) E ARGILOMINERAIS ATIVADOS AVL (B), AÇO AP (C), VERDE LODO (D). CATALISADOR ANTES DO USO (a); CATALISADOR APÓS SEU APÓS SEU USO EM UM CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO 6 DA TABELA 16 SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS (b) E CATALISADOR APÓS SEU USO EM UM CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO 6 DA TABELA 16 SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL (c).	170
FIGURA 74 - ESPECTROS DE FTIR DOS SÓLIDOS MMT K10 (A) E ARGILOMINERAIS ATIVADOS AVL (B), AÇO AP (C), VERDE LODO (D).	

CATALISADOR ANTES DO USO (a); CATALISADOR APÓS SEU USO EM UM CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO 6 DA TABELA 16 SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS (b) E CATALISADOR APÓS SEU USO EM UM CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO 6 DA TABELA 16 SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL (c).....	171
FIGURA 75 - VALORES PREDITOS <i>VERSUS</i> VALORES OBSERVADOS DA RESPOSTA CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR. A RESPOSTA FOI EXPRESSA EM CONSUMO DE ÁCIDO LÁURICO (A) E EM SELETIVIDADE DE MONOLÁURINA (B).	172
FIGURA 76 - GRÁFICO DE PARETO DESCRIVENDO OS EFEITOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES REALIZADAS ENTRE ÁCIDO LÁURICO E GLICEROL UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR. A RESPOSTA FOI EXPRESSA EM CONSUMO DE ÁCIDO LÁURICO.	174
FIGURA 77 - GRÁFICO DE PARETO DESCRIVENDO OS EFEITOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES REALIZADAS ENTRE ÁCIDO LÁURICO E GLICEROL UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR. A RESPOSTA FOI EXPRESSA EM SELETIVIDADE DE MONOLÁURINA.	176
FIGURA 78 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO E DE SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILÁURINA OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 140 °C, NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO), COM MMT K10 E COM OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO (AVL, AÇO AP E VERDE LODO).	177
FIGURA 79 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO E DE SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILÁURINA OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1, A 140 °C, CATALISADAS POR MMT K10 NO INTERVALO DE 15-120 MINUTOS.....	180

FIGURA 80 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO E DE SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILAURINA OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1, A 140 °C, CATALISADAS POR AVL ATIVADO NO INTERVALO DE 15-120 MINUTOS.	180
FIGURA 81 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DO CATALISADOR AVL ATIVADO ANTES DO USO (a); APÓS SEU USO NO PRIMEIRO (b); NO SEGUNDO (c) E NO TERCEIRO CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR DE 9:1 (GLICEROL: ÁCIDO LÁURICO), A 140 °C POR 2 H.	183

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS, PURIFICADOS E ATIVADOS COM ÁCIDO FOSFÓRICO.	141
---	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA PERCENTUAL DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM ALGUNS TIPOS DE ALIMENTOS.	39
TABELA 2 - CLASSIFICAÇÃO MINERALÓGICA DOS ARGILOMINERAIS DE ACORDO COM A AIPEA E SEUS RESPECTIVOS ESPAÇAMENTOS BASAIS. 64	
TABELA 3 - ESPAÇAMENTOS BASAIS DE DIFERENTES GRUPOS DE ARGILOMINERAIS NATURAIS, SATURADOS COM ETILENO GLICOL E CALCINADOS.	69
TABELA 4 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS DE SEUS CÓDIGOS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 ³ DA PRODUÇÃO DE ACETINAS CATALISADA POR MMT K10.	98
TABELA 5 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS DE SEUS CÓDIGOS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO DE FACE CENTRADA DA ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO LÁURICO.	100
TABELA 6 - ELEMENTOS MAJORITÁRIOS DADOS EM PORCENTAGEM MÁSSICA NORMALIZADA DOS RESPECTIVOS ÓXIDOS (% M M ⁻¹) OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E VALORES DE PERDA AO FOGO DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS E PURIFICADOS.	106
TABELA 7 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE MMT K10, ARGILOMINERAIS <i>IN NATURA</i> , PURIFICADOS E ATIVADOS COM ÁCIDO FOSFÓRICO.	124
TABELA 8 - pH DAS DISPERSÕES DA MMT K10 E DOS ARGILOMINERAIS ATIVADOS COM ÁCIDO.	132
TABELA 9 - COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE CATALISADOR MMT K10 E DOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS E ATIVADOS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (% ÁTOMO).	133
TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO DA ACIDEZ PARA OS ARGILOMINERAIS NATURAIS, PURIFICADOS E ATIVADOS COM ÁCIDO.	135
TABELA 11 - QUANTIDADES DE ÁGUA OU DE TOLUENO ADSORVIDAS E ÍNDICES DE HIDROFILICIDADE DA MMT K10, DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS, PURIFICADOS E ATIVADOS POR ÁCIDO.	138

TABELA 12 - CONVERSÕES DE ÁCIDO ACÉTICO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM METANOL E ETANOL CATALISADAS PELA MMT K10 E REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE: RAZÃO MOLAR ÁLCOOL:ÁCIDO ACÉTICO DE 3:1 OU 12:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 1 OU 2 H, A 120 °C.	144
TABELA 13 - TEORES DE ÁGUA DE HIDRATAÇÃO DOS ÁLCOOIS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EMPREGADOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.	145
TABELA 14 - CONVERSÕES DE ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS NO PRIMEIRO E NO SEGUNDO USO DOS CATALISADORES AVL, AÇO AP E VERDE LODO ATIVADOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR METANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C.....	154
TABELA 15 - CONVERSÕES DE ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL CATALISADAS POR MMT K10 E PELOS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO. REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL: ÁCIDO CARBOXÍLICO DE 3:1, A 120 °C E TEMPO DE REAÇÃO DE 1 OU 2 H.	155
TABELA 16 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO: DO PLANEJAMENTO FATORIAL REALIZADO SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS EMPREGANDO MMT K10 COMO CATALISADOR; DAS REAÇÕES REALIZADAS SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS EMPREGANDO OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS AVL, AÇO AP E VERDE LODO COMO CATALISADOR; DAS REAÇÕES REALIZADAS SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL UTILIZANDO MMT K10 E OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS AVL, AÇO AP E VERDE LODO COMO CATALISADOR E; OS CORRESPONDENTES CONSUMOS DE ÁCIDO ACÉTICO (% M M ⁻¹) E SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRIACETINA.....	163
TABELA 17 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DA RESPOSTA CONVERSÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO ACÉTICO REALIZADAS SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS UTILIZANDO MMT K10 COMO CATALISADOR.....	165
TABELA 18 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL REALIZADO EMPREGANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR E SEUS	

CORRESPONDENTES CONSUMOS DE ÁCIDO LÁURICO (% M M ⁻¹) E SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILAURINA.....	172
TABELA 19 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DA RESPOSTA CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR.	173
TABELA 20 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DA RESPOSTA SELETIVIDADE DE MONOLAURINA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR.	174
TABELA 21 – CONVERSÕES DE ÁCIDO LÁURICO E SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILAURINA OBTIDAS NOS CICLOS DE USO DO CATALISADOR AVL ATIVADO NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL.	182

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Aço AP – Argilomineral Aço AP

AGL – Ácidos graxos livres

AIPEA – Associação Internacional para o Estudo de Argilas (Association Internationale Pour L'etude des Argiles)

Al-clay – Montmorilonita trocada com alumínio

ANOVA – Análise de variância simples

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – Sociedade Americana de Química de Óleos (American Oil Chemists' Society)

AS-BEN – Bentonita ativada com HCl e funcionalizada com ácido arenossulfônico

AVL – Argilomineral AVL

BET – Método Brunauer-Emmet-Teller

BJH – Modelo de Barrett-Joyner-Halenda

CalB – Lipase de Candida antarctica B

CCC – Cromatografia de contracorrente

CG – Cromatografia de fase gasosa

DAG – Diacilglicerol

DCM – Cianeto bimetálico (Double-metal cyanide)

DFT – Teoria da densidade funcional (Density functional theory)

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRIFT – Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)

DRX – Difração de raios X

DTG – Derivada da análise termogravimétrica

EDS – Espectroscopia por dispersão em energia (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

EN – Normalização Europeia (European Normalization)

FDA – Administração de Alimentos e Medicamentos (Food and Drugs Administration)

FID – Detector de ionização por chama (Flame ionization detector)

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier

GRAS – Geralmente reconhecido como seguro (Generally recognized as safe)

HAP – Aço AP ativado por ácido fosfórico

HAV – AVL ativado por ácido fosfórico

H-BEN – Bentonita ativada com HCl

HDL – Hidróxido duplo lamelar

HPDEC – Pulso de desacoplamento de alta potência (High power decoupling pulse)

HPW/SBA-15 – Sílica SBA-15 pós-impregnada com ácido 12-tungstosfosfórico

HVL – Verde Lodo ativado por ácido fosfórico

IH – Índice de hidrofiliçidade

IUBMB – União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (International Union of Biochemistry and Molecular Biology)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

MAG – Monoacilglicerol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMT K10 – Montmorilonita K10

MSA – Ácido metanossulfônico

MSA-clay – Montmorilonita ativada com ácido metanossulfônico

MSTFA – N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida

PDSA – Ácido fenoldissulfônico

PDSA-clay – Montmorilonita ativada com ácido fenoldissulfônico

P.F. – Perda ao fogo

p.p. – Pontos percentuais

PTSA – Ácido p-toluenossulfônico

PTSA-clay – Montmorilonita ativada com ácido p-toluenossulfônico

RMN-MAS – Ressonância magnética nuclear de estado sólido com rotação no ângulo mágico (Nuclear magnetic resonance with magical angle spinning)

SZ-SBA15 – Sílica SBA15 sulfatada e impregnada com oxicloreto de zircônio

TAG – Triacilglicerol

TGA – Análise termogravimétrica

Verde Lodo – Argilomineral Verde Lodo

ZS – Zircônia sulfatada

SUMÁRIO

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
1.1 GLICEROL: PROPRIEDADES E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS	29
1.2 ACILGLICERÓIS	38
1.2.1 Uso de micro-ondas na acetilação do glicerol	53
1.3 CATÁLISE EM MEIO HETEROGÊNEO.....	56
1.3.1 Estrutura dos argilominerais.....	60
1.3.2 Classificação mineralógica e purificação dos argilominerais.....	64
1.3.3 Propriedades, modificações e aplicações dos argilominerais	75
1.3.3.1 Ativação de argilominerais com ácidos	76
1.4 Uso de argilominerais ativados com ácidos em reações de esterificação..	81
2 OBJETIVOS.....	86
2.1 OBJETIVO GERAL	86
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	86
3 ETAPAS DO TRABALHO.....	87
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	88
4.1 MATERIAIS	88
4.2 MÉTODOS	88
4.2.1 Teor de água nos álcoois e nos ácidos carboxílicos	88
4.2.2 Índice de acidez nos ácidos carboxílicos.....	88
4.2.3 Purificação dos argilominerais naturais.....	89
4.2.4 Ativação ácida dos argilominerais naturais	90
4.2.5 Caracterização dos argilominerais	90
4.2.5.1 Fluorescência de raios X.....	90
4.2.5.2 Determinação de perda ao fogo	90
4.2.5.3 Análises termogravimétricas	91
4.2.5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	91
4.2.5.5 Difração de raios X.....	91
4.2.5.5.1 Identificação das fases cristalinas presentes e da distância interplanar	92
4.2.5.5.2 Identificação da distância interplanar basal.....	92
4.2.5.5.3 Identificação da esmectita dioctaédrica ou trioctaédrica	92

4.2.5.5.4 Diferenciação entre os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, nontronita e beidellita)	92
4.2.5.5.5 Saturação com etilenoglicol.....	92
4.2.5.6 Análise textural por adsorção/dessorção de N ₂	93
4.2.5.7 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão em energia	93
4.2.5.8 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido	94
4.2.5.9 Caracterização da acidez	94
4.2.5.10 Hidrofilicidade	96
4.2.6 Reações de esterificação	97
4.2.6.1 Reações de esterificação entre diferentes álcoois e ácidos carboxílicos .	97
4.2.6.2 Planejamento experimental para as reações de acetilação do glicerol	98
4.2.6.3 Planejamento experimental para as reações de esterificação do ácido láurico com glicerol.....	99
4.2.6.4 Recuperação e reuso dos catalisadores	100
4.2.7 Caracterização dos produtos de reação.....	100
4.2.7.1 Índice de acidez	100
4.2.7.2 Análises cromatográficas	101
4.2.7.2.1 Análise dos ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos	101
4.2.7.2.2 Análise dos produtos da acetilação do glicerol.....	102
4.2.7.2.3 Análise dos produtos da esterificação entre ácido láurico e glicerol ...	103
4.2.8 Tratamento estatístico dos dados	104
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
5.1 CLASSIFICAÇÃO MINERALÓGICA DOS ARGILOMINERAIS.....	105
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	115
5.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ARGILOMINERAIS	140
5.4. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE DIFERENTES MONOÁLCOOIS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....	143
5.5 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL.....	155
5.5.1 Planejamento fatorial das reações de esterificação entre ácido acético e glicerol sob aquecimento de micro-ondas	161
5.5.2 Planejamento fatorial das reações de esterificação do ácido láurico com glicerol sob aquecimento convencional.....	171

5.5.3 Considerações gerais sobre as reações de esterificação	184
CONCLUSÃO	186
REFERÊNCIAS	192

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 GLICEROL: PROPRIEDADES E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS

O glicerol é o composto de fórmula estrutural representada na FIGURA 1, com nomenclatura de 1,2,3-propanotriol recomendada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) e que foi descoberto em 1783 por Carl Scheele. Entretanto, o primeiro uso técnico deste composto ocorreu apenas em 1866 para a produção de trinitrato de glicerol (nitroglicerina). Esta molécula é um triálcool de baixa toxicidade e trata-se de um líquido viscoso a temperatura ambiente, límpido, incolor, inodoro, de sabor adocicado e higroscópico. Possui massa molar de $92,09 \text{ g mol}^{-1}$ e tanto sua viscosidade (aproximadamente $1,5 \text{ Pa s}$) quanto seu ponto de ebulição (290 °C a 760 mmHg) são elevados, devido à possibilidade de sua estrutura formar ligações de hidrogênio intermoleculares. A presença de três hidroxilas o torna muito polar e solúvel em água, isto é, pelo menos $0,1 \text{ mol}$ são solubilizados por 1 L de água, fato que o torna um bom solvente para substâncias polares (BEATRIZ, ARAÚJO e DE LIMA, 2011; TAN, AZIZ e AROUA, 2013).

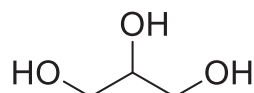


FIGURA 1 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO GLICEROL. FONTE: O autor (2020).

O 1,2,3-propanotriol é conhecido e utilizado há séculos e, atualmente, tem diferentes aplicações na sua forma pura, como umectante, emoliente e solvente nas indústrias farmacêutica e de cosméticos. O glicerol pode ser empregado também como adoçante e conservante em bebidas e alimentos, sendo os setores de cosméticos e de alimentos os que mais consomem o produto, além de outras aplicações, como pode ser visto na FIGURA 2. A sua estrutura faz com que este composto possa ser utilizado para a síntese de outras substâncias, como outros álcoois (1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol) por meio da hidrogenólise catalisada por metais, ésteres pela esterificação com ácidos carboxílicos e éteres obtidos da sua eterificação com álcoois ou alcenos (BEHR et al., 2008; JÉRÔME, POUILLOUX e BARRAULT, 2008; UMPIERRE e MACHADO, 2013; BAGNATO et al., 2017).

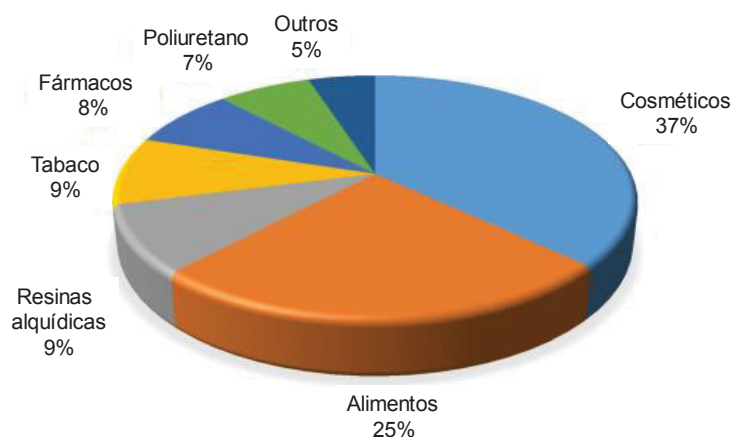


FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO GLICEROL ENCONTRADAS NA LITERATURA. FONTE: Adaptado de Bagnato et al. (2017).

Em escala industrial, a síntese do glicerol é comumente realizada a partir do propeno (FIGURA 3), que apresenta a desvantagem de ser um composto de origem fóssil. Por outro lado, o glicerol pode ser obtido de fontes renováveis, como por via fermentativa (FIGURA 4) ou por meio da hidrogenação de carboidratos (FIGURA 5). Além disso, triacilgliceróis apresentam glicerol em sua composição de forma combinada e este composto pode ser isolado quando materiais graxos são submetidos à hidrólise, à saponificação ou à transesterificação com diferentes álcoois (FIGURA 6). Em especial, quando o metanol ou o etanol é empregado na transesterificação de materiais graxos, são produzidos ésteres alquílicos de ácidos graxos, os quais são componentes do biodiesel (FIGURA 6 C) (MOTA, DA SILVA e GONÇALVES, 2009; BEATRIZ, ARAÚJO e DE LIMA, 2011; MONTEIRO et al., 2018).

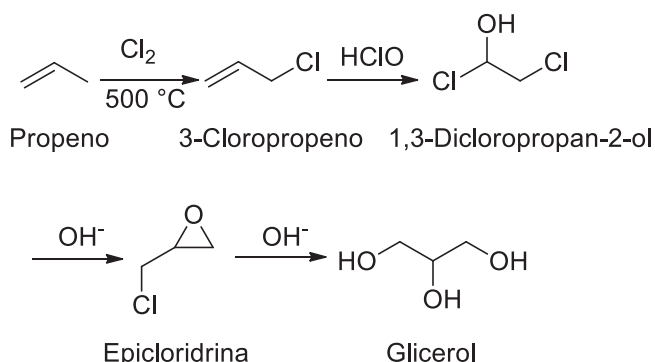


FIGURA 3 - ESQUEMA DA SÍNTESE DE GLICEROL A PARTIR DO PROPENO. FONTE: Adaptado de Beatriz, Araújo e de Lima (2011).

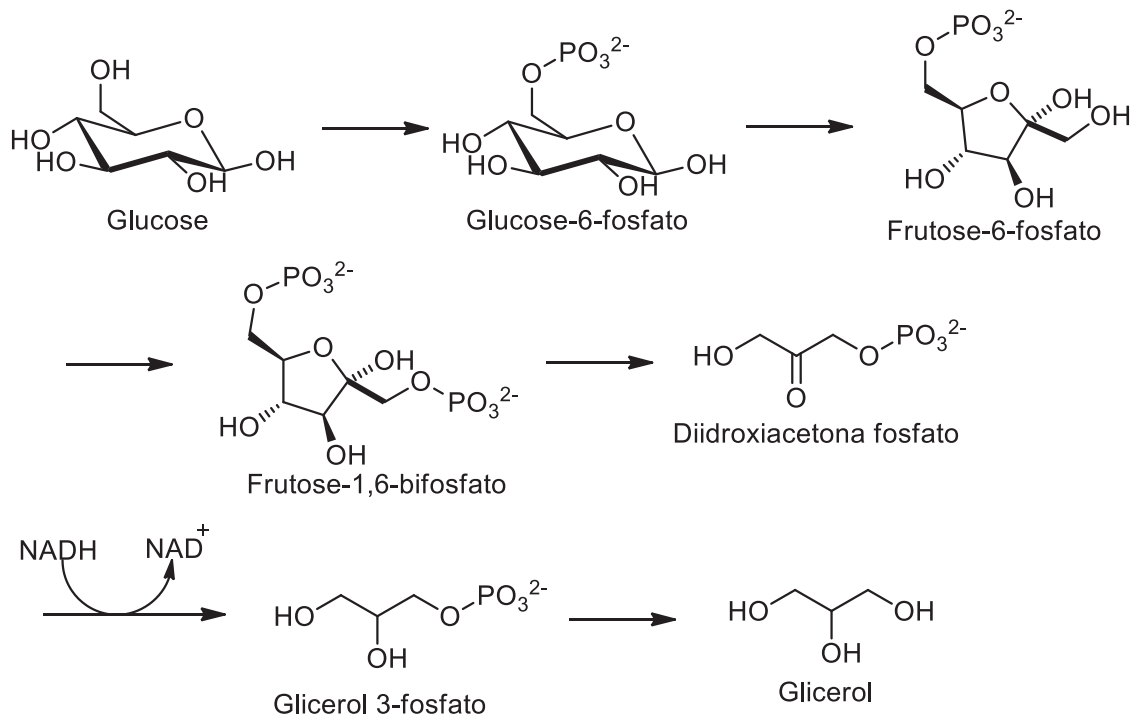


FIGURA 4 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DE GLICEROL POR MEIO DA FERMENTAÇÃO DE CARBOIDRATOS. FONTE: Adaptado de Walker (1998).

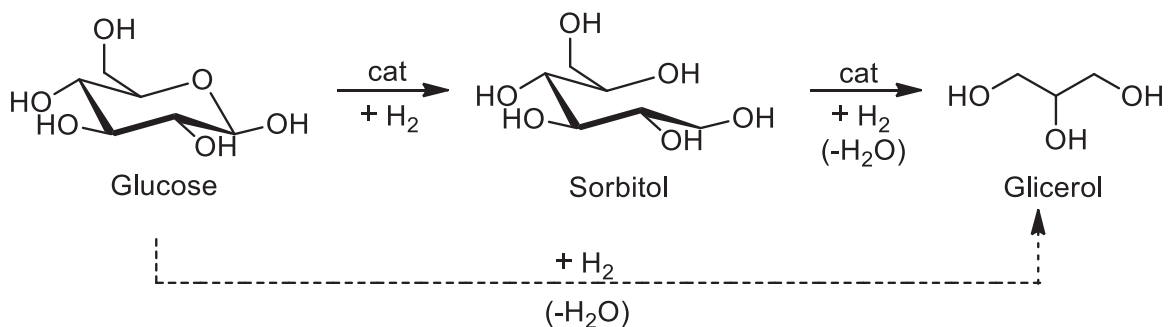


FIGURA 5 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DE GLICEROL POR MEIO DA HIDROGENAÇÃO DE CARBOIDRATOS. FONTE: Adaptado de Ruppert, Weinberg e Palkovits (2012).

A relevância comercial do glicerol tem crescido mais nos últimos anos, principalmente devido ao volume excedente gerado como coproduto da transesterificação para a síntese de biodiesel, que em 2013 era responsável por cerca de 63% da produção global do glicerol. Essa produção tem aumentado continuamente, como mostra a FIGURA 7, que representa a estimativa da obtenção de biodiesel e de glicerol desde 2003 até 2020, ano em que estava prevista a fabricação de 36 milhões de toneladas de biodiesel e aproximadamente 3,6 milhões de toneladas de glicerol como coproduto. Em função da pandemia instaurada mundialmente do novo coronavírus

(SARS-CoV-2), as projeções internacionais apontam para uma queda no consumo global de petróleo e, conseqüentemente do biodiesel, da ordem de 10%. Assim, a produção de glicerol neste setor cairia para cerca de 3,2 milhões de toneladas (GU et al., 2008; JÉRÔME, POUILLOUX e BARRAULT, 2008; VALERIO et al., 2015; PEITER et al., 2016; LARI et al., 2018; VENLUTURLA et al., 2018; GONÇALVES et al., 2019; NDA-UMAR et al., 2019; BIODIESEL BR, 2020).

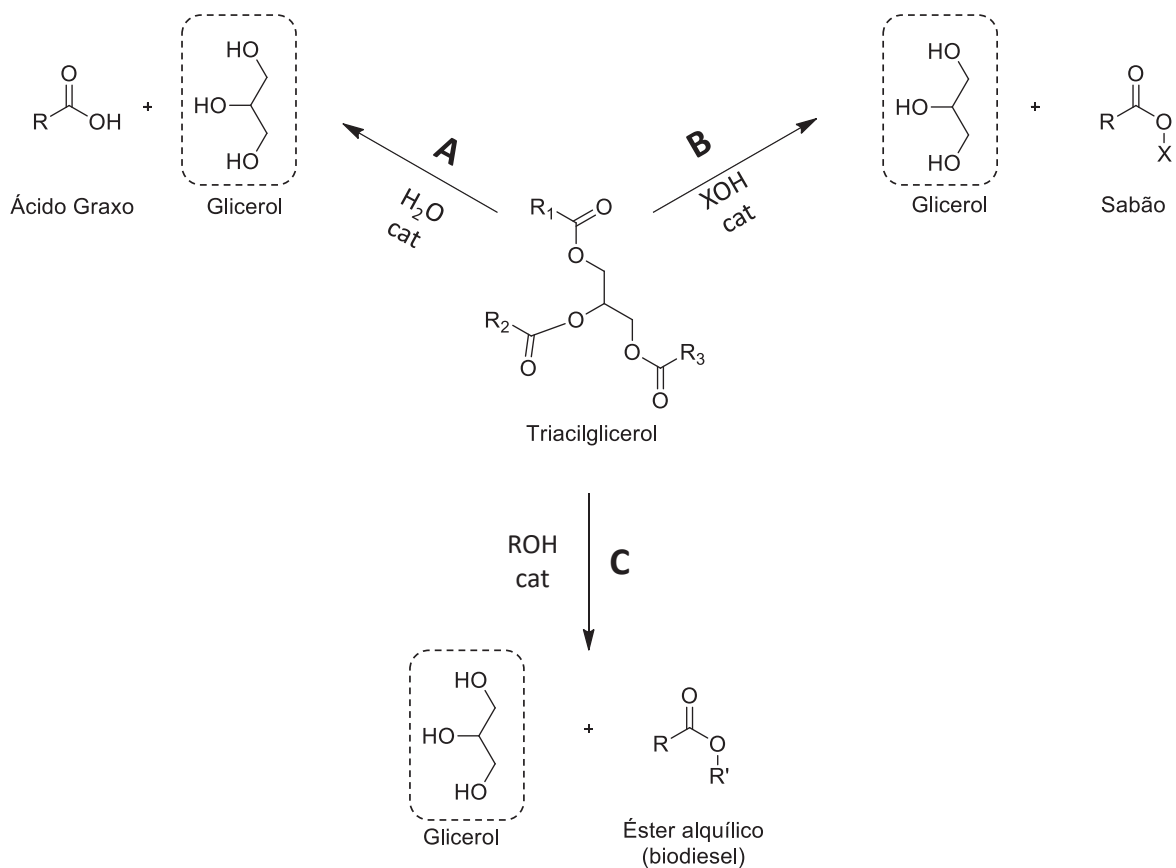


FIGURA 6 - HIDRÓLISE (A), SAPONIFICAÇÃO (B) E TRANSESTERIFICAÇÃO (C) DE TRIACILGLICERÓIS PARA A SÍNTESE DE GLICEROL. EM QUE X REPRESENTA UM METAL ALCALINO, QUE PODE SER Na OU K, R E R' REPRESENTAM DIFERENTES CADEIAS CARBÔNICAS ALQUÍLICAS E CAT CORRESPONDE AO CATALISADOR. FONTE: Adaptado de Monteiro *et al.* (2018).

No Brasil, a expectativa de obtenção de biodiesel para 2020 era de 6 milhões de toneladas. Esses valores, a princípio não foram reduzidos (até abril de 2020) pela ocorrência da pandemia supracitada, uma vez que o mercado de diesel sofreu pouca queda devido à participação dos caminhões na movimentação das atividades essenciais. Tais valores devem ser pouco alterados, porque a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) oficializou em março de 2020 a exigência do aumento

da mistura de biodiesel no diesel comercial para 12%. Então, somente no Brasil, espera-se uma produção de glicerol de pelo menos 600 mil toneladas de glicerol nesse ano. Esse fato faz com que seja necessário dar uma destinação adequada a esse triol, uma vez que o crescimento sustentável da indústria de biodiesel depende da valorização de seu coproduto. Todavia, o uso da glicerina (glicerol proveniente da indústria de biodiesel) é limitado pela qualidade alcançada em cada processo e os seus preços dependem do seu grau de pureza (VALERIO et al., 2015; PEITER et al., 2016; LARI et al., 2018; VENLUTURLA et al., 2018; GONÇALVES et al., 2019; NDA-UMAR et al., 2019; APROBIO, 2020; ANP, 2020).

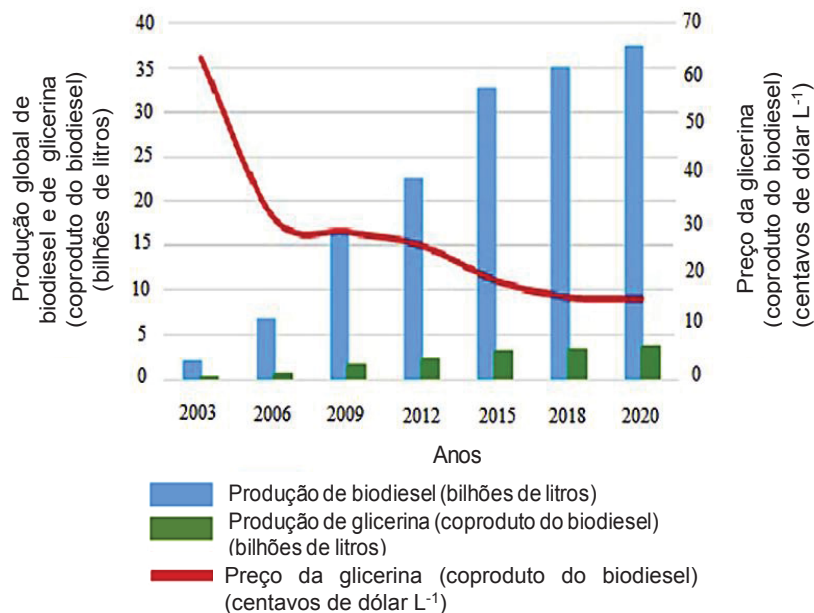


FIGURA 7 - PRODUÇÃO GLOBAL DE BIODIESEL, PRODUÇÃO GLOBAL E PREÇOS DE GLICERINA (COPRODUTO DO BIODIESEL) EM CENTAVOS DE DÓLAR POR LITRO NO PERÍODO DE 2003 ATÉ 2020. FONTE: Adaptado de Nomanbhay, Hussein e Ong (2018).

Na FIGURA 7 também é possível observar que desde 2014 o preço da glicerina está entre USD 0,12 e 0,15 por litro, isto é, na faixa de USD 95,00 à 119,00 a tonelada. No Brasil, em 2014 a glicerina obtida direto do processo de biodiesel custava em média R\$ 80,00 a tonelada enquanto que a glicerina purificada com aproximadamente 75% de glicerol custava R\$ 400,00 a tonelada (PEITER et al., 2016).

É importante ressaltar que o termo glicerol é utilizado somente quando se trata da substância pura, já o termo glicerina é empregado para se referir ao glicerol na forma comercial, que não é necessariamente puro. Quando a glicerina é oriunda da produção

de biodiesel pelo método convencional, ou seja, por meio de uma transesterificação que emprega catalisadores básicos em meio homogêneo, o produto pode ser classificado como: a) glicerina bruta, que é proveniente diretamente do processamento do biodiesel, contém elevados níveis de metais, álcool, água, ácidos graxos e sabões e, como consequência da eficiência do processo, pode ter 20–80 % de glicerol; b) glicerina “loira”, proveniente de processos de produção de biodiesel mais eficientes ou obtida pelo tratamento da glicerina bruta através de neutralização e remoção dos ácidos graxos e sabões, que apresenta teores de glicerol na faixa de 80-90% e; c) glicerina bidestilada, que é a glicerina “loira” após sofrer bidestilação a vácuo, essa possui um teor de glicerol acima de 99%, também classificada como grau USP ou farmacêutico (MOTA et al., 2009).

A glicerina bruta, proveniente de processos convencionais de síntese de biodiesel tem como principais contaminantes o catalisador, metanol ou etanol, ácidos graxos, sais e água. A porcentagem de cada componente no material depende da matéria-prima e do processo utilizado para a síntese do biodiesel, isto torna a glicerina bruta extremamente heterogênea, o que limita a sua aplicabilidade em processos que tradicionalmente utilizam o glicerol puro, que é requerido com pureza acima de 99% pelas indústrias de alimentos, fármacos, cosméticos e em algumas sínteses orgânicas. Por outro lado, muitas vezes na obtenção de alguns produtos ou de intermediários químicos, setores em que o material é largamente consumido, a exigência da qualidade é menor, porém, é importante que se conheça o tipo e o nível de impurezas, visto que isto pode repercutir em menores rendimentos dos produtos de interesse (SINGHABHANDHU e TEZUKA, 2010; VALERIO et al., 2015; MONTEIRO et al., 2018).

Pode-se estudar a influência da pureza da glicerina e a viabilidade de purificá-la antes de seu uso, visto que isso pode agregar valor a uma matéria-prima barata. Assim, há interesse em se purificar a glicerina por meio de processos que podem incluir filtração, destilação a vácuo e descoloração, que permitem que o produto atinja um grau de pureza entre 96,6% e 99,8%. No entanto, deve-se avaliar a necessidade do tratamento, porque seu custo pode se tornar elevado para pequenos e médios produtores de biodiesel (SINGHABHANDHU e TEZUKA, 2010; SANCHES et al., 2014; CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015; VALERIO et al., 2015; PEITER et al., 2016).

Tendo em vista o custo adicional com a purificação da glicerina, muitas das indústrias de biodiesel têm considerado este material como um resíduo que é descartado. Todavia, Anitha, Kamarudin e Kofli (2016) afirmam que o custo de fabricação do biodiesel pode ser reduzido em cerca de 6% com a venda de sua glicerina. Além disso, transformar o glicerol em produtos de valor agregado pode aumentar consideravelmente a competitividade econômica de todo o processo de biodiesel. Nesse contexto, esse composto pode ser uma alternativa de menor custo em relação a alguns açúcares para processos como a obtenção de lipídios intracelulares, ácido cítrico, bioplásticos e bioetanol (CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015; VALERIO et al., 2015; KUMAR et al., 2019; REINOSO e BOLDRINI, 2020).

A glicerina pode também ser transformada em combustíveis renováveis, como o hidrogênio, o qual é obtido por meio da reforma catalítica. Embora esse processo ainda seja custoso, ele pode se tornar mais acessível se envolver o uso de matérias-primas de baixo custo, como a glicerina bruta. Feroso, He e Chen (2012) demonstraram a possibilidade de produção de hidrogênio utilizando uma glicerina bruta obtida de um processo de biodiesel composta por 70-90% de glicerol e tendo como principais contaminantes a água, o metanol e sais inorgânicos. A reforma à vapor foi realizada em um reator de leito fixo contendo dolomita como adsorvente de CO₂ e uma mistura de Ni/Co derivada da hidrotalcita como catalisador. Desta forma, os autores atingiram um rendimento de 88% de hidrogênio com elevada pureza (99,7%).

A glicerina pode também ser útil nos processos de codigestão e cogaseificação para a geração de biogás, que é um biocombustível e empregado como gerador de calor em caldeiras. Nartker et al. (2014) estudaram a inserção de uma glicerina bruta contendo apenas 46,5% de glicerol em um reator de codigestão anaeróbia para a síntese de biogás que operava com lodo de esgoto. Nesse estudo, a glicerina foi capaz de aumentar a produção de biogás em 82% em comparação com o digestor apenas com lodo de esgoto. Ainda, é possível a exploração de novas utilizações da glicerina para a sua conversão em outras moléculas de variadas aplicações, como polióis, ésteres e acetais, que podem ser precursores de polímeros, aditivos de combustíveis e solventes (CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015; VALERIO et al., 2015; KUMAR et al., 2019; REINOSO e BOLDRINI, 2020).

O interesse na valorização do glicerol tem motivado a investigação de melhorias nos processos para a sua conversão, como o desenvolvimento de métodos de modificação mais eficientes que os convencionais. Nesse sentido, busca-se evitar um número elevado de etapas nos processos de transformação do glicerol (por exemplo, proteção e desproteção do glicerol como acetais) e tornar os métodos mais sustentáveis ambientalmente e viáveis economicamente (BEHR *et al.*, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2018).

A presença das hidroxilas primárias e secundária permite que o glicerol possa ser transformado em um número maior de compostos de alto valor agregado quando comparado aos derivados de petróleo (hidrocarbonetos) (BEHR *et al.*, 2008; C; NDA-UMAR *et al.*, 2019). Monteiro *et al.* (2018) descreveram as principais inovações encontradas nas 1716 patentes publicadas entre 2002 e 2015 sobre o uso de glicerol bruto proveniente da indústria de biodiesel. A maioria das patentes depositadas eram das áreas de síntese de produtos químicos, compostos poliméricos, obtenção de biocombustível e biogás. Assim, há uma série de reações que o glicerol pode ser submetido para sua transformação que dão origem à diversas moléculas (FIGURA 8).

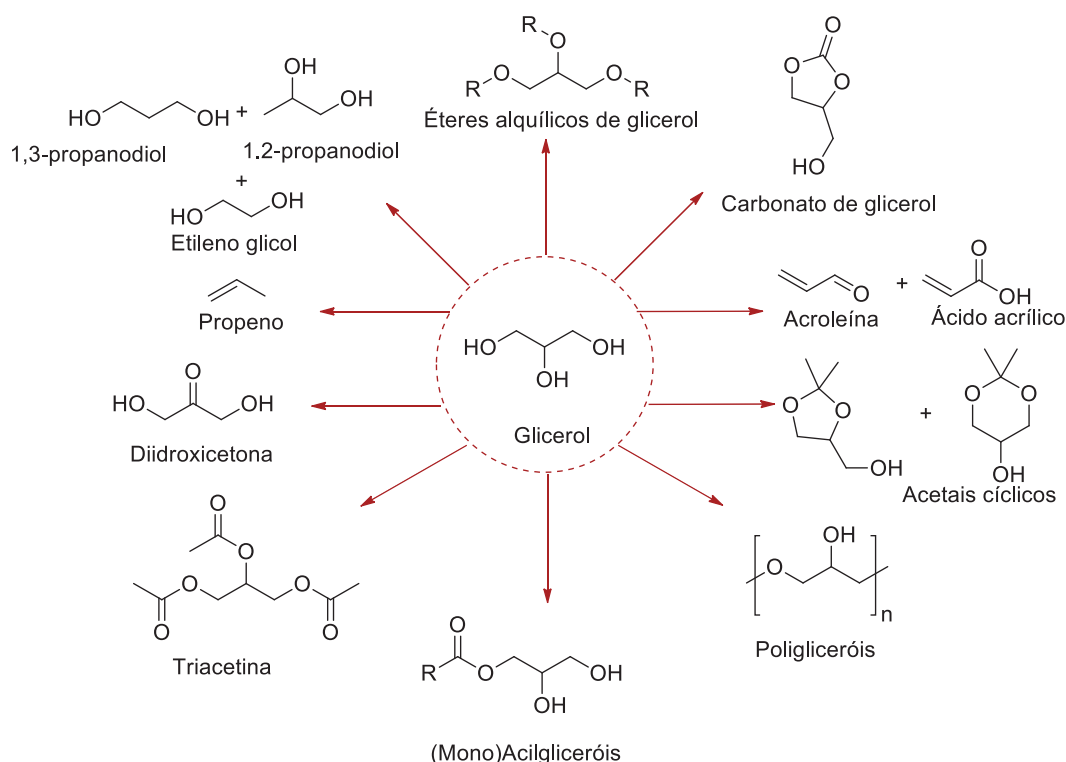


FIGURA 8 - PRODUTOS OBTIDOS PELAS DIFERENTES VIAS DE MODIFICAÇÃO DO GLICEROL. ONDE R CORRESPONDE A CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E n AO NÚMERO DE MEROS DO POLÍMERO. FONTE: Adaptado de Behr *et al.* (2008), Jérôme, Pouilloux e Barrault (2008), Sutter *et al.* (2015).

As principais reações em que o glicerol vem sendo empregado incluem a síntese de carbonato de glicerol, que pode ser realizada pela esterificação entre glicerol e dióxido de carbono. O carbonato de glicerol é um produto interessante, porque pode ser utilizado como solvente ou como precursor de policarbonatos. A redução do glicerol possibilita a obtenção de propeno, que pode ser transformado em polipropileno para muitas embalagens plásticas, o qual é tradicionalmente obtido pela reforma a vapor do nafta proveniente do petróleo. A partir do propeno pode-se obter a acroleína, que é um intermediário importante para a síntese do ácido acrílico. O ácido acrílico é amplamente empregado na indústria de polímeros e tanto a acroleína como o ácido acrílico podem ser produzidos diretamente do glicerol, quando ocorre a sua desidratação. Ainda, a diidroxiacetona é um dos produtos da oxidação do glicerol que pode servir como matéria-prima para a produção do ácido láctico, importante intermediário na obtenção de polímeros biodegradáveis e termoplásticos. Outra modificação do glicerol pode ser a hidrogenólise na presença de catalisador metálico, pela qual pode-se produzir 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e etilenoglicol. O 1,2-propanodiol, também conhecido como propilenoglicol, tem aplicação como agente anticongelante e na produção de polímeros e o 1,3-propanodiol é utilizado na produção de fibras sintéticas de poliésteres. Quanto ao etilenoglicol, este é também anticongelante e precursor do polietilenoglicol (BEHR et al., 2008; JÉRÔME, POUILLOUX e BARRAULT, 2008; TAN, AZIZ e AROUA, 2013; CINTAS et al., 2014; VENLUTURLA et al., 2018).

Além de importantes precursores de polímeros, diversas moléculas provenientes da modificação do glicerol encontram aplicação como aditivos para combustíveis, estas são éteres alquílicos de glicerol, produzidos por reações de esterificação com álcoois ou alcenos; acetais, formados por meio de cetalização com aldeídos ou cetonas e; acetinas, em especial a triacetina, que são oriundas da acetilação do glicerol. Outros produtos de extrema utilidade oriundos do glicerol são também os surfactantes. Dentre os compostos que apresentam propriedades surfactantes estão os oligo- e poligliceróis, obtidos por esterificação e os mono- e diacilgliceróis de cadeia alquílica longa, produzidos pela esterificação do glicerol com ácidos graxos ou por glicerólise de diversos ésteres, reações que possibilitam também a obtenção de triacilgliceróis que têm diferentes empregos na indústria alimentícia (BEHR et al., 2008; JÉRÔME, POUILLOUX e BARRAULT, 2008; CINTAS et al., 2014; MONTEIRO et al., 2018).

Destacam-se como produtos da modificação do glicerol os ésteres (mono, di- e triacilgliceróis), que são compostos oxigenados com vasta gama de aplicação. O emprego destinado a tais moléculas depende da cadeia hidrocarbônica ligada ao glicerol, que lhes confere propriedades para o seu uso como aditivos para combustíveis, como lubrificantes ou, conforme já citado, como surfactantes (BEHR et al., 2008; JÉRÔME, POUILLOUX e BARRAULT, 2008; CINTAS et al., 2014; MONTEIRO et al., 2018).

1.2 ACILGLICERÓIS

Os acilgliceróis são ésteres formados pela ligação do glicerol a pelo menos um grupo acila e são denominados de monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG) e triacilgliceróis (TAG). Na natureza, os TAGs (FIGURA 9) são cerca de 95% da composição dos óleos e gorduras vegetais e animais, sendo os compostos mais abundantes no armazenamento e transporte de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeias longas, $C \geq 8$). Alguns dos ácidos graxos mais comumente encontrados em alimentos são apresentados na TABELA 1. Tais componentes dos TAGs podem ser de cadeias alquílicas alifáticas saturadas ou insaturadas, sendo que as insaturadas geralmente se apresentam em isomeria Z. A isomeria E é encontrada nos derivados de algumas bactérias, dos gêneros *Vibrio* e *Pseudomonas* ou é produzida por microorganismos de animais ruminantes, pelo refino industrial de óleos durante a etapa de desodorização, pelo processo de fritura de alimentos e pelo processo de hidrogenação parcial de óleos vegetais (DOYLE, 1997; FERRERI, PANAGIOTAKI e CHATGILIALOGLU, 2007; SINGH e SINGH, 2010; LEHNINGER, NELSON e COX, 2011).

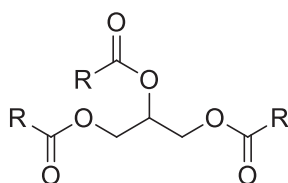


FIGURA 9 - ESTRUTURA QUÍMICA DE UM TRIACILGLICEROL. R REPRESENTA CADEIAS HIDROCARBÔNICAS ALIFÁTICAS. FONTE: O autor (2020).

TAGs sintéticos ou modificados também são produzidos industrialmente, devido à necessidade de obtenção de lipídios estruturados, que são óleos e gorduras que contêm ácidos graxos de cadeia de diferentes números de carbonos ou, ainda, nos quais os ácidos graxos específicos são adicionados exatamente nas posições sn-1,2 ou sn-1,3 da molécula do glicerol. Tal procedimento é realizado para seu posterior uso em alimentos em que se deseja aumentar a proporção de ácidos graxos essenciais (e.g. poliinsaturados) ou alocá-los em posições específicas no glicerol. Por exemplo, a adição de um ácido graxo no carbono 2 do glicerol reduz a possibilidade de oxidação do ácido graxo e melhora a sua absorção pelo organismo. Nesse sentido, a obtenção dos TAGs pode ser feita por meio da interesterificação (FIGURA 10) ou por esterificação de MAG e DAG com ácidos graxos (FIGURA 11), em ambos os casos a via catalítica pode ser química ou enzimática (AKOH e HUANG, 1995; BORNSCHEUER, 1995; WIJESUNDERA, 2005, DAMSTRUP et al., 2005, ZAM, 2015).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MÉDIA PERCENTUAL DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES EM ALGUNS TIPOS DE ALIMENTOS.

Ácido graxo*	Gordura suína	Azeite de oliva	Óleo de milho	Óleo de algodão	Óleo de soja	Óleo de coco	Óleo de girassol	Óleo de canola	Óleo de dendê
C8:0	-	-	-	-	-	6	-	-	-
C10:0	-	-	-	-	-	8	-	-	-
C12:0	-	-	-	-	-	45	-	-	-
C14:0	1	1	1	1	1	18	-	-	1
C16:0	28	10	8	23	10	9	8	4	42
C18:0	12	2	3	1	2	3	5	3	4
C20:0	-	-	-	-	-	-	1	-	-
C16:1	3	-	1	2	1	1	-	-	-
C18:1	48	70	36	24	28	7	25	58	32
C18:2	8	17	51	49	50	2	61	27	11
C18:3	-	-	-	-	8	-	-	8	-

*CN:M, N CORRESPONDE AO NÚMERO DE CARBONOS NA CADEIA ALQUÍLICA E M AO NÚMERO DE INSATURAÇÕES. FONTE: Adaptado de Hartman e Esteves (1982), Vieira, Gazzinelli e Maresguia (1999), Solomons e Fryhle (2011).

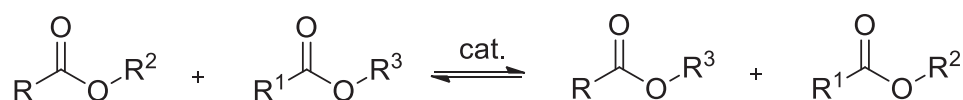


FIGURA 10 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO ENTRE DOIS ÉSTERES. R, R¹, R² E R³ REPRESENTAM CADEIAS HIDROCARBÔNICAS ALIFÁTICAS DIFERENTES. FONTE: O autor (2020).

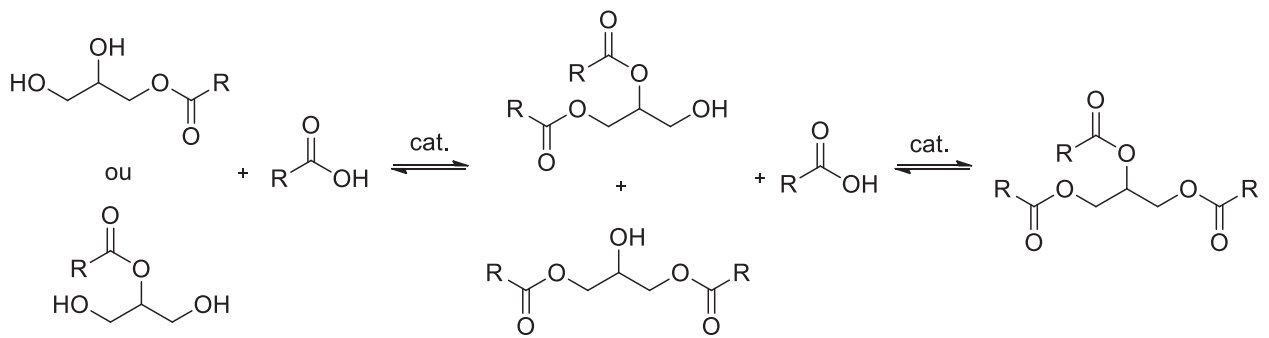


FIGURA 11 - ESQUEMA DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE MONOACILGLICERÓIS E DIACILGLICERÓIS COM ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. R REPRESENTA CADEIAS HIDROCARBÔNICAS ALIFÁTICAS. FONTE: O autor (2020).

Na catálise enzimática os catalisadores são lipases (triacilglicerol éster hidrolases, E.C. 3.1.1.3). Essas são enzimas que atuam naturalmente na interface lipídio/água, realizando a hidrólise de triacilgliceróis de cadeia longa (acima de 10 átomos de carbono). Em sistemas reacionais aquorrestritos as lipases catalisam outras reações como esterificação, transesterificação e interesterificação (JAEGER et al., 1999; IUBMB, 2020). As lipases geralmente apresentam uma massa molecular de 19 a 60 kDa e são constituídas por um sítio ativo que contém uma tríade catalítica composta pelos resíduos dos aminoácidos serina, ácido aspártico (ou glutâmico) e histidina (FIGURA 12B). A estrutura tridimensional de uma lipase de *Candida antarctica* B (CaLB) está ilustrada na FIGURA 12A, em que a localização do sítio catalítico se encontra em destaque (UPPENBERG et al., 1994; JAEGER et al., 1999).

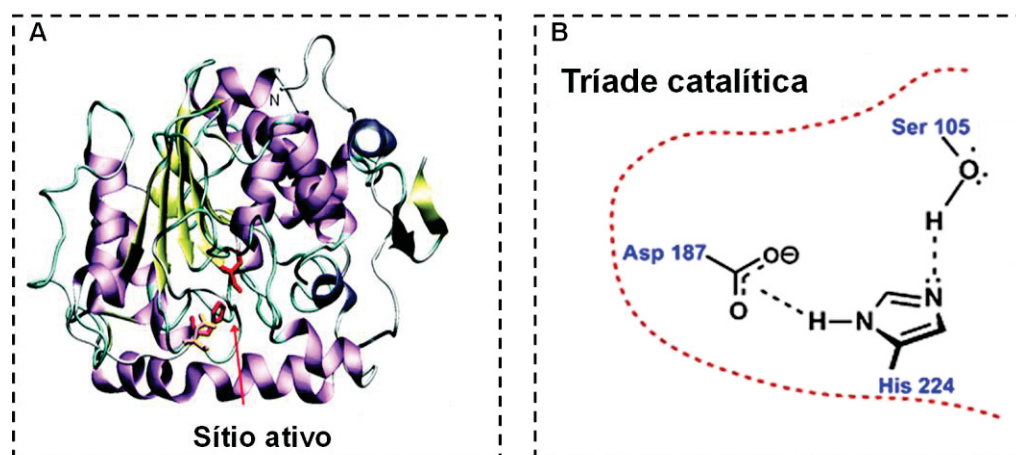


FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO EM FITAS DA ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DA LIPASE DE *Candida antarctica* B COM ENFÂSE NO SEU SÍTIO CATALÍTICO (A); REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA TRÍADE CATALÍTICA COMPOSTA PELOS RESÍDUOS DOS AMINOÁCIDOS SERINA, ÁCIDO ASPÁRTICO E HISTIDINA (B). FONTE: Adaptado de IUBMB (2020); JAEGER et al. (1999).

As diferentes propriedades estruturais de lipases, como dimensão e estrutura do sítio ativo, determinam as suas atividades em diversos substratos com alta seletividade, evitando a formação de produtos indesejáveis. Portanto, empregar lipases na síntese de TAGs é o mais adequado para a obtenção de compostos usados em fármacos, devido à grande especificidade alcançada (UPPENBERG et al., 1994; JAEGER et al., 1999). Entretanto, a catálise enzimática é mais custosa em relação à catálise química, que em geral é feita em meio homogêneo. As principais desvantagens do emprego de lipases como catalisadores são o longo tempo de reação (que pode ser superior a 24 h) e o alto custo das enzimas, especialmente devido à imobilização das lipases em suportes sólidos (PAIVA et al., 2000; PEDERSEN et al., 2014).

No caso da esterificação via catálise química homogênea os catalisadores empregados são ácidos e na interesterificação se pode utilizar ácidos ou bases. Embora apresentem menor custo, os catalisadores químicos requerem condições drásticas de reação, sendo que com o emprego de bases na interesterificação as temperaturas podem chegar até 300 °C e isso pode levar à decomposição, isomerização e polimerização dos compostos no meio de reação. Além disso, se for requerida a produção de um acilglicerol em uma determinada posição (carbono 1 ou carbono 2 do glicerol), a catálise química homogênea não é a mais adequada, porque há pouco controle da distribuição posicional dos ácidos graxos no produto final, sendo que até 30% pode não ser inserido na posição desejada. Como alternativa para tentar contornar os elevados custos das lipases e obter seletividade na reação, pode-se explorar o desenvolvimento e o emprego de catalisadores em meio heterogêneo (AKOH e HUANG, 1995; BORNSCHEUER, 1995; WIJESUNDERA, 2005, DAMSTRUP et al., 2005, ZAM, 2015).

Os acilgliceróis mais encontrados em óleos e gorduras são aqueles de cadeia longa (≥ 8 carbonos). Mono- e diacilgliceróis estão presentes em tais fontes em menores quantidades do que os TAGs (0,3 - 1%), todavia, são compostos de grande relevância comercial. Os MAGs existem em duas formas isoméricas representadas na FIGURA 13A, α -MAG quando a cadeia alquílica está ligada ao éster no carbono 1 (ou carbono 3) do glicerol, e β -MAG em que a cadeia alquílica está ligada ao carbono 2 do triol. Ambos os isômeros existem em um equilíbrio termodinâmico no qual o α -MAG é a forma dominante (90%). Os DAGs também ocorrem em duas formas isoméricas (FIGURA

13B), com as cadeias alquílicas ligadas em carbonos vizinhos do glicerol (1,2-DAG) ou ligadas aos carbonos das extremidades (1,3-DAG), sendo a proporção entre essas formas de 2:1 (1,3-DAG:1,2-DAG) (DAMSTRUP et al., 2005; LASZLO et al., 2008).

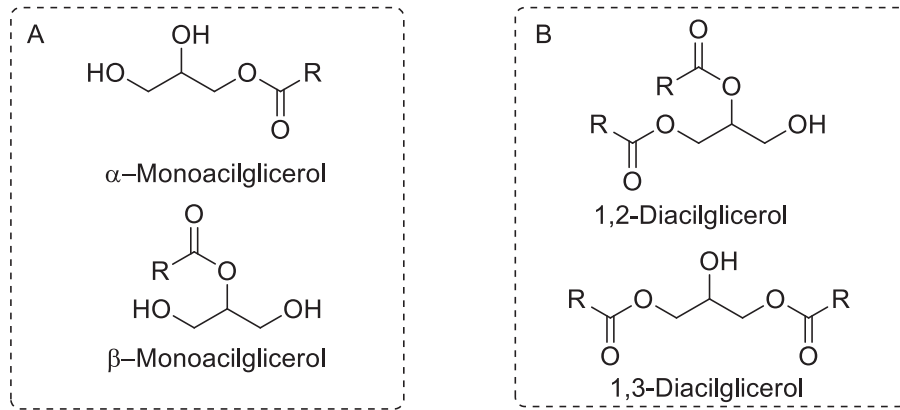


FIGURA 13 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ISÔMEROS DE MONOACILGLICERÓIS (A) E DIACILGLICERÓIS (B). R REPRESENTA CADEIAS HIDROCARBÔNICAS. FONTE: O autor (2020).

Os MAGs são compostos que possuem propriedades surfactantes devido à sua estrutura contendo duas hidroxilas e uma cadeia alquílica longa. Os surfactantes, também conhecidos como tensoativos ou emulsificantes, são substâncias que reduzem a tensão superficial do meio em que são dissolvidas e a tensão interfacial com outras fases. Moléculas que apresentam tais características são constituídas por pelo menos um grupo hidrofílico e um grupo hidrofóbico. Tais grupos químicos da estrutura de um MAG estão representados na FIGURA 14 como cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica (ou lipofílica). Desta forma, emulsificantes apresentam afinidade por substâncias oleosas e também por água, portanto podem estar presentes nestes dois meios e são capazes de conciliar fases imiscíveis, através da formação de emulsões, espumas, suspensões, microemulsões ou por propiciar a umectação, formação de filmes líquidos e detergentia de superfícies. Assim, esses produtos encontram aplicação na formulação de produtos de limpeza e de higiene pessoal, de fármacos, além de seu uso nas indústrias têxtil e alimentícia (PAC, 1972; GAUDIN et al., 2011; DALVIN, 2012; WANG et al., 2013; FAN et al., 2015).

Por ano são produzidas cerca de 200 mil toneladas métricas de emulsificantes no mundo, dos quais aproximadamente 75% são MAGs. Além disso, os MAGs são surfactantes não iônicos que possuem o status GRAS (Generally Recognized as Safe)

pela FDA (Food and Drugs Administration - USA) por não apresentarem efeitos colaterais quando ingeridos ou irritações na pele, podendo ser alternativas adequadas para a substituição de surfactantes derivados do petróleo (DALTIM, 2012; WANG et al., 2013; GAUDIN et al., 2014; FAN et al., 2015; PEREIRA et al., 2019).

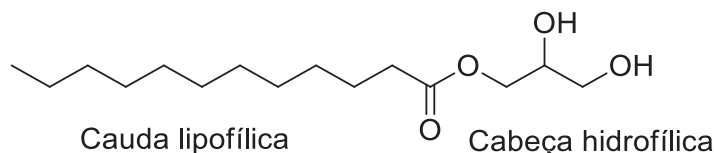


FIGURA 14 – ESTRUTURA QUÍMICA DA MONOLAURINA COM A INDICAÇÃO DAS REGIÕES POLAR (CABEÇA HIDROFÍLICA) E APOLAR (CAUDA LIPOFÍLICA). FONTE: O autor (2020).

Além dos MAGs, os DAGs também apresentam aplicação como tensoativos não iônicos, isto quando empregados sozinhos ou em combinação com MAGs, uma vez que DAGs também são moléculas anfifílicas. Entre os acilgliceróis, os MAGs são as moléculas mais polares e os TAGs as menos polares, nesse contexto os DAGs são de polaridade intermediária e se assemelham estruturalmente tanto a MAGs quanto a TAGs. Portanto, por possuírem algumas características físico-químicas semelhantes as de TAGs, podem ser ingeridos como os óleos, que são principalmente compostos por TAGs. Adicionalmente, DAGs apresentam a vantagem de serem considerados mais saudáveis, uma vez que estudos apontam a sua capacidade de diminuir o acúmulo de gordura corporal (NAGAO et al, 2000; DAMSTRUP et al., 2005).

Em larga escala, MAGs e DAGs são produzidos através da glicerólise (ou transesterificação com glicerol) de TAGs em altas temperaturas (220 - 250 °C) e na presença de catalisadores básicos inorgânicos como NaOH, KOH e Ca(OH)₂. Na FIGURA 15 é apresentado o mecanismo dessa reação em meio básico, que é iniciada pela desprotonação do glicerol pela base (catalisador), que pode ocorrer na hidroxila primária ou secundária dessa molécula. Na FIGURA 15 é representada a desprotonação da hidroxila primária do glicerol, porque essa é menos impedida estericamente em relação à hidroxila secundária. A desprotonação torna o glicerol um melhor nucleófilo que irá atacar o carbono da carbonila do triacilglicerol, levando à formação de um intermediário tetraédrico que contém um átomo de oxigênio com maior densidade de carga negativa. Na sequência esse oxigênio com carga negativa doa densidade eletrônica para a formação de uma carbonila e, conseqüentemente, há a liberação de

um monoacilglicerol e de um ânion alcóxido. O ânion alcóxido é protonado pelo ácido conjugado da base empregada como catalisador. Então, se forma uma molécula de diacilglicerol. Se a estequiometria da reação for superior a 1:1, o diacilglicerol produzido pode sofrer um novo ataque nucleofílico da espécie desprotonada derivada do glicerol e liberar mais duas moléculas de monoacilglicerol. Todas as etapas do mecanismo supracitado são reversíveis e o rendimento em MAG e DAG depende da estequiometria da reação, sendo que em geral, é utilizado um excesso estequiométrico de glicerol para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação de MAGs (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998; MA e HANNA, 1999).

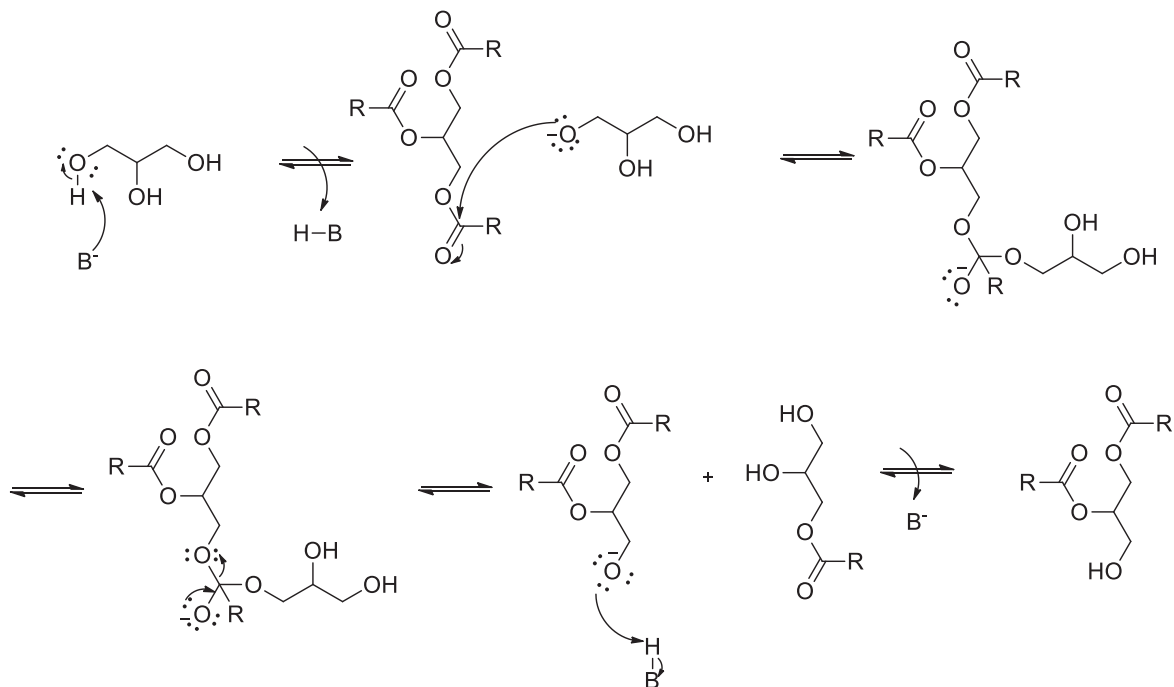


FIGURA 15 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM GLICEROL (GLICERÓLISE) EM MEIO HOMOGÊNEO BÁSICO. R REPRESENTA AS CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E B REPRESENTA A BASE CONJUGADA DO CATALISADOR. FONTE: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998).

A temperatura elevada é essencial no processo industrial de glicerólise, porque aumenta substancialmente a solubilidade do glicerol nos TAGs. Nessa rota de produção, ao final da reação o glicerol é separado com o resfriamento do meio e o produto resultante é uma mistura de MAG, DAG, TAG, além de ácidos graxos livres (AGLs) e seus respectivos sais (sabões). Os acilgliceróis são purificados por meio da remoção de AGLs e os sabões do produto final e, então, a mistura contendo aproximadamente 45 -

55% de MAG, 38 - 45% de DAG e 8 - 12% de TAG é, geralmente, comercializada sem purificação. No entanto, devido às temperaturas utilizadas, essa reação pode ser acompanhada pela formação de subprodutos indesejáveis, decorrentes de reações de decomposição, isomerização e polimerização dos compostos presentes no meio de reação, o que pode conferir cor escura e odor desagradável ao produto final (SONNTAG, 1982; TEMELLI et al., 1996; DAMSTRUP et al., 2005; FRAGOLENTE et al., 2009).

Outras metodologias empregadas para a obtenção de MAG e DAG são hidrólise de TAG (FIGURA 16) e a glicerólise de TAG (FIGURA 17), ambas são reações catalisadas por ácidos e seguem um mecanismo similar. Para que ocorra a glicerólise em meio ácido segundo o mecanismo da FIGURA 17, inicialmente um ácido prótico protona o triacilglicerol. A espécie formada é um melhor eletrófilo em relação à molécula de triacilglicerol que lhe deu origem, uma vez que se forma uma carbonila protonada que é suscetível ao ataque nucleofílico do glicerol, formando um intermediário tetraédrico. Na FIGURA 17 é representado o ataque nucleofílico pela hidroxila primária do glicerol. No entanto, a hidroxila secundária também pode atuar como nucleófilo nessa reação, apesar do impedimento estérico existente nesse caso. Na sequência, há a liberação de outra espécie protonada, que se combina com uma base, que pode ser o glicerol, e é liberada a molécula de glicerol protonada que atua como catalisador dessa reação. A partir disso, se forma uma molécula de diacilglicerol e uma molécula de monoacilglicerol e, assim como na glicerólise em meio básico, se a estequiometria da reação for superior a 1:1 o diacilglicerol produzido pode sofrer a reação novamente e produzir mais duas moléculas de monoacilglicerol. Idealmente, essa reação é conduzida em meio anidro, porque a presença água no meio pode ocasionar a hidrólise dos acilgliceróis, sendo obtidos acilgliceróis e ácidos graxos livres, ao invés de apenas moléculas de acilgliceróis (FIGURA 16) (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998; FREGOLENTE et al., 2009).

Além das reações de glicerólise e hidrólise, pode-se utilizar a esterificação do glicerol com ácidos graxos para a síntese de acilgliceróis. O mecanismo dessa reação é apresentado na FIGURA 18, em que a primeira etapa é a protonação do ácido carboxílico pelo ácido empregado como catalisador.

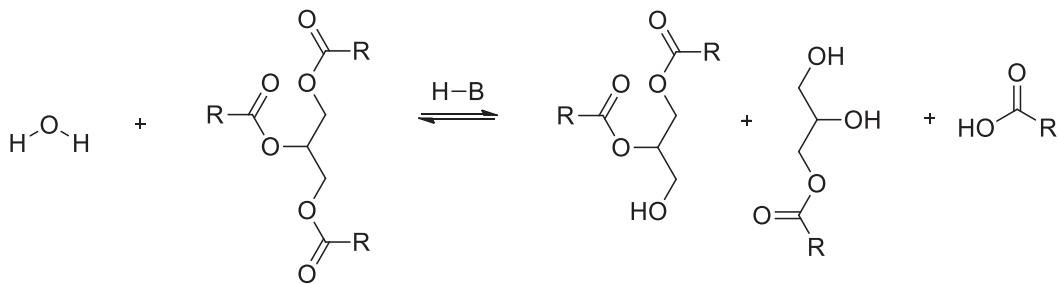


FIGURA 16 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE TRIACILGLICERÓIS EM MEIO HOMOGÊNEO ÁCIDO. R REPRESENTA AS CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E B REPRESENTA A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO EMPREGADO COMO CATALISADOR. FONTE: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998).

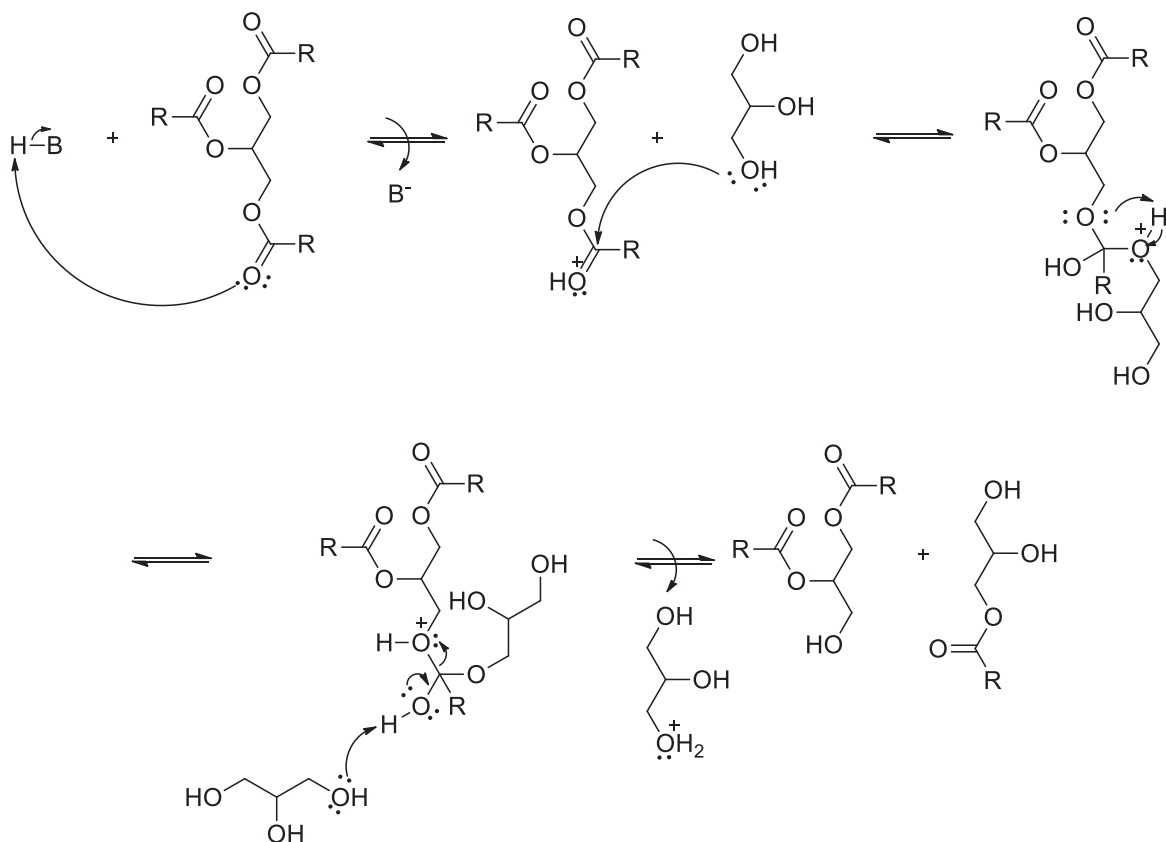


FIGURA 17 - TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS COM GLICEROL (GLICERÓLISE) EM MEIO HOMOGÊNEO ÁCIDO. R REPRESENTA AS CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E B REPRESENTA A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO EMPREGADO COMO CATALISADOR. FONTE: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998).

Na FIGURA 18, a espécie protonada produzida na primeira etapa é um eletrófilo suscetível ao ataque nucleofílico do glicerol. Quando esse ataque nucleofílico ocorre há a formação de um intermediário tetraédrico. Esse intermediário tetraédrico tem um hidrogênio transferido entre átomos de oxigênio vicinais por prototropia, o que possibilita a liberação de uma molécula de água e de uma espécie com a carbonila

protonada na etapa seguinte. Então, a base conjugada do ácido empregado como catalisador se combina com o próton de tal carbonila e assim é liberada uma molécula de monoacilglicerol. Se for utilizado um excesso de glicerol, ainda é possível que a reação se proceda por mais vezes e se formem di- e triacilgliceróis no meio. Pelo fato da reação ser reversível, o emprego de razões estequiométricas superiores à equimolar (1:1) é importante para o deslocamento da reação no sentido dos produtos e para evitar a hidrólise dos acilgliceróis. Outra alternativa que visa mitigar a hidrólise dos acilgliceróis pode ser a remoção da água produzida durante a reação (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998; YU et al., 2003; HASHEMIZADEH e ABDULLAH, 2012).

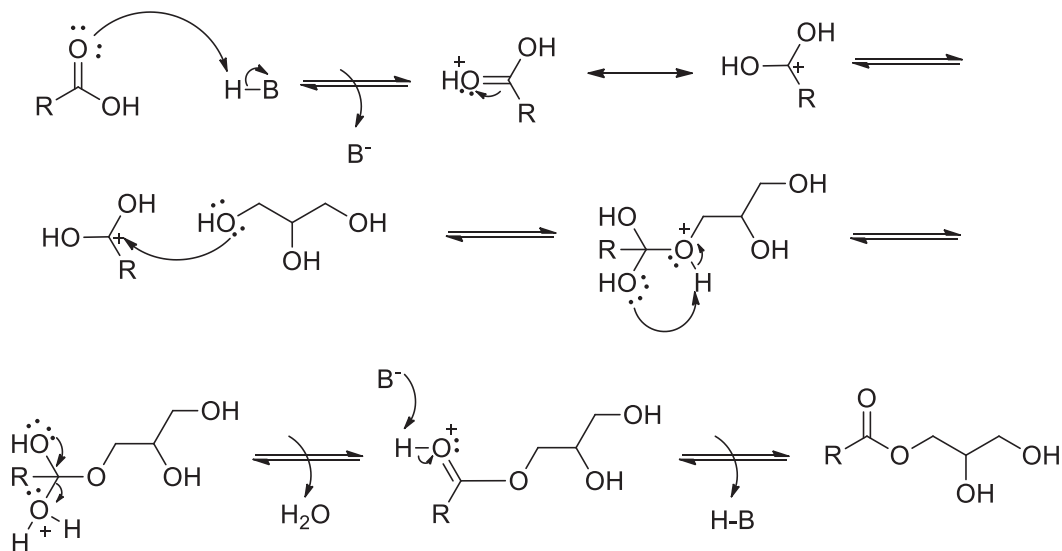


FIGURA 18 - ESTERIFICAÇÃO DE GLICEROL E ÁCIDO CARBOXÍLICO EM MEIO HOMOGÊNEO ÁCIDO. R REPRESENTA AS CADEIAS HIDROCARBÔNICAS E B REPRESENTA A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO EMPREGADO COMO CATALISADOR. FONTE: Adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998).

Industrialmente a esterificação entre glicerol e ácido graxos é feita na presença de catalisadores ácidos em meio homogêneo, utilizando por exemplo H_2SO_4 ou HCl , e se obtém uma mistura de aproximadamente 40% de MAG, 50% de DAG e 10% de TAG. Nesses casos, em que o catalisador utilizado é ácido, não há formação de subprodutos como sabões e as temperaturas utilizadas, normalmente, são mais brandas do que com o emprego de bases como catalisadores. Entretanto, com o uso de catálise homogênea são necessárias operações para a neutralização e purificação dos produtos, que oneram todo o processo (ELFMANBÖRJESSON e HÄRRÖD, 1999; YU et al., 2003; MACIERZANKA e SZELAG, 2004; HASHEMIZADEH e ABDULLAH, 2012).

O número de carbonos da porção acila irá definir diferentes aplicações para os acilgliceróis produzidos. Particularmente, a monolaurina (C12) (FIGURA 14) é empregada na indústria alimentícia como emulsificante e estudos recentes têm demonstrado seu uso potencial como conservante de alimentos devido à sua capacidade de romper membranas celulares, impedindo o crescimento microbiano. Além disso, a monolaurina quando aplicada em formulações farmacêuticas pode agir como agente antiviral, bacteriano, fungico e protozoal, uma vez que interage com a camada lipídica das células desses micro-organismos e impede a proliferação dos mesmos. Outra aplicação da monolaurina é como auxiliar na absorção de fármacos, porque essa molécula facilita a penetração em membranas mucosas (DAMSTRUP et al., 2005; FREITAS et al., 2008; ZHANG et al., 2009; CAI et al., 2011; WANG et al., 2013).

A esterificação do ácido láurico com glicerol pode apresentar um menor custo de produção em relação à transformação da trilaurina por glicerólise, visto que podem ser empregados ácidos graxos oriundos do refino de óleos alimentícios, os quais são removidos por destilação no processo de desodorização. Nesse contexto, o ácido láurico é principalmente obtido a partir do óleo de coco, sendo cerca de 45-53% de sua composição (FREITAS et al., 2008; DAYRIT, 2015; ABDULLAH et al., 2016).

Outro aspecto positivo da esterificação direta de ácidos carboxílicos em meio ácido é o fato da cinética dessa reação ser mais favorecida do que a da transesterificação de TAGs em meio ácido. Isso ocorre apesar do caráter eletrofílico da carbonila de ésteres e de ácidos carboxílicos serem essencialmente os mesmos. Os carbonos carbonílicos de ésteres e ácidos carboxílicos atuam como eletrófilos porque o oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono e, então, ocorre uma polarização da ligação C=O. Isso é devido ao fato de que o nível de energia do orbital molecular ligante (π) preenchido é semelhante em energia ao orbital p do oxigênio, assim, os elétrons passam mais tempo próximos ao oxigênio. Enquanto isso, o orbital molecular vazio (π^* - antiligante) apresenta energia similar ao orbital p do carbono, facilitando a ligação no orbital molecular π^* do carbono (caráter eletrofílico). Porém, a esterificação pode alcançar o equilíbrio em algumas horas (0,5 – 2 h) e a transesterificação em meio ácido pode levar até 48 h, porque há maior miscibilidade entre o ácido carboxílico e o glicerol, o que favorece mais a reação. Além disso, a maior reatividade de ácidos carboxílicos em relação aos TAGs é associada a outros fatores, como impedimento estérico, efeito

indutivo e estabilização de suas respectivas bases conjugadas (COSTA et al., 2003; PISARELLO et al., 2010; ENCINAR et al., 2011; KUCEK et al., 2007; CORDEIRO et al., 2011; RAMOS et al., 2017; ANSLYN e DOUGHERTY, 2006; CLAYDEN et al., 2012).

Os TAGs (FIGURA 9) são volumosos e o impedimento estérico conferido a essas moléculas atrapalha o ataque do nucleófilo (álcool) ao eletrófilo (carbono da carbonila). Em contrapartida, os ácidos carboxílicos são de diâmetro cinético menor e, conseqüentemente, a probabilidade de colisões efetivas desses com outras moléculas é maior. Além disso, o volume dos grupos substituintes em uma molécula de TAG causa efeito estérico para a formação dos estados de transição, uma vez que esses são mais aglomerados em relação àqueles oriundos de ácidos carboxílicos. Portanto, há uma maior energia associada a formação dos estados de transição durante a alcoólise de TAGs, já que nesse caso a polaridade das moléculas é menor e sua solvatação pelo álcool é menos eficiente no meio de reação (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006; CLAYDEN et al., 2012). O aumento da cadeia carbonílica de ácidos graxos também faz com que sua acidez diminua, porque os grupamentos alquila presentes na carboxila exercem um efeito de “doação” de elétrons à carbonila e, ainda, a estabilização da sua base conjugada por solvatação de um solvente é mais dificultada, o que explica os valores de pKa dos ácidos acético (4,74) e láurico (5,30), por exemplo (COSTA et al., 2003; ANSLYN e DOUGHERTY, 2006; CLAYDEN et al., 2012).

Os ácidos carboxílicos apresentam maior acidez do que os TAGs também porque a ionização de tais compostos leva à formação de um íon carboxilato, que possui dois contribuintes de ressonância de mesma energia potencial (FIGURA 19A). Por outro lado, quando um TAG, que é um éster, doa um próton são possíveis dois contribuintes de ressonância (FIGURA 19B) e apenas um deles (o íon enolato) é o mais importante, porque é a estrutura em que a carga negativa está localizada no átomo mais eletronegativo, oxigênio ao invés de carbono, e o octeto de todos os átomos da estrutura está completo, com exceção, naturalmente, dos átomos de hidrogênio. Assim, a base conjugada de um ácido carboxílico é mais estabilizada, o que resulta na maior acidez de ácidos carboxílicos ($pK_a \approx 4-5$) em relação aos TAGs ($pK_a \approx 19-21$). A maior acidez faz com que tais compostos sejam melhores eletrófilos, porque a acidez e a eletrofilicidade são relacionadas. Apesar de terem definições diferentes, uma vez que a eletrofilicidade é um fenômeno cinético, ou seja, trata da constante de velocidade em que uma espécie recebe

elétrons (K_a) e a acidez é uma propriedade termodinâmica, em que sua constante depende da variação da energia livre de Gibbs da reação de dissociação do ácido, isto é, quanto menor esta variação mais facilmente o equilíbrio da reação é deslocado para os produtos (ácido dissociado), maior sua acidez. Desta forma, de modo geral, quanto maior a acidez de uma espécie a tendência é que mais rapidamente esta aceite elétrons, o que resulta em uma K_a maior (CLAYDEN et al., 2012; SOLOMONS e FRYHLE, 2011).

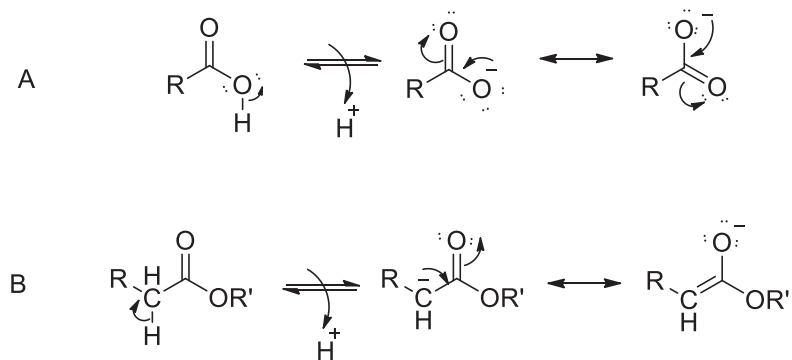


FIGURA 19 – DOAÇÃO DE UM PRÓTON POR UM ÁCIDO CARBOXÍLICO E FORMAÇÃO DE ESPÉCIES IÔNICAS CONTRIBUENTES DE RESSONÂNCIA (A); DOAÇÃO DE UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO POR UM ÉSTER E FORMAÇÃO DE ESPÉCIES IÔNICAS CONTRIBUENTES DE RESSONÂNCIA (B). FONTE: O Autor (2020).

Assim como na síntese de TAG, a produção de MAG e DAG por meio de diferentes rotas majoritariamente é realizada na presença de catalisadores em meio homogêneo. Todavia, como tais catalisadores não são seletivos, misturas de acilgliceróis são obtidas e, portanto, pode ser necessária a purificação dos produtos de interesse. As técnicas de purificação mais utilizadas incluem a destilação a alto vácuo ou em elevadas temperaturas, o que requer gastos energéticos que podem comprometer a viabilidade econômica do processo. Nestes casos as lipases também podem ser utilizadas como catalisadores para melhorar a seletividade da reação. Ainda, as lipases apresentam como vantagens o uso de temperaturas brandas (40-50 °C) e a extinção da etapa de neutralização do catalisador ao término da reação. Por outro lado, a catálise enzimática geralmente demanda de longos tempos de reação, sendo que uma esterificação pode requerer mais de 24 h, e elevados custos de obtenção do catalisador, principalmente devido à necessidade de imobilização de uma lipase livre em algum suporte (BORNSCHEUER, 1995; ELFMAN-BÖRJESSON e HÄRRÖD, 1999; VÁZQUEZ et al., 2016).

Conforme já mencionado, catalisadores químicos de fase heterogênea podem ser testados como alternativas quando se requer a seletividade de reações. Diversos autores demonstraram a síntese de MAG e DAG eficientemente com o emprego de sólidos catalíticos, tais como carboxilatos metálicos (DA SILVA et al., 2019; ESCORSIM et al., 2019), hidróxidos duplos lamelares (HDL) (HAMERSKI et al., 2016; SIKORA, WYPYCH e CORDEIRO, 2019), zeólitas (SETIANTO et al., 2017) sílicas funcionalizadas (HERMIDA, ABDULLAH e MOHAMED, 2011) e argilominerais comerciais (MMT K10, KSF) (CHAARI et al., 2017). Em contrapartida, a esterificação de ácidos carboxílicos com glicerol na presença de argilominerais oriundos de fontes naturais é pouco relatada, o que revela a necessidade de se explorar mais essa linha de pesquisa (VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016; TANGESTANIFARD e GHAZIASKAR, 2017).

Além dos acilgliceróis de cadeias longas, a produção de moléculas oriundas da acetilação do glicerol tem ganhado o interesse de pesquisadores. Os agentes de acetilação mais utilizados nestes casos são o ácido acético e o anidrido acético, sendo o anidrido mais reativo e passível de ser empregado em condições mais brandas de reação do que o ácido acético. Todavia, o ácido acético é mais vantajoso do ponto de vista econômico, porque custa em torno de USD 0,5 kg⁻¹ e seu anidrido análogo cerca de USD 0,98 kg⁻¹. Adicionalmente a isso, a manipulação do ácido carboxílico em larga escala é mais segura, visto que o anidrido acético pode formar misturas explosivas de vapor/ar acima de 49 °C (KONG et al., 2016).

Os produtos da acetilação do glicerol são monoacetina, diacetina e triacetina (FIGURA 20), que são compostos com diversas aplicações. A monoacetina é matéria-prima para a produção de explosivos e aditivos alimentícios. A diacetina é utilizada como plastificante em polímeros e intermediário na preparação de lipídios estruturais. A mistura de mono- e diacetina tem aplicação na síntese de poliésteres biodegradáveis e emulsificantes. Quanto a triacetina, essa é empregada principalmente como plastificante e agente gelatinizante em polímeros e explosivos, além de aditivo de tabaco, fármacos e cosméticos. Recentemente a triacetina e sua mistura com diacetina têm sido investigadas como aditivos oxigenados que melhoram as propriedades de escoamento a frio do diesel convencional e do biodiesel, porque podem reduzir tanto a viscosidade quanto o ponto de névoa desses combustíveis (CASAS et al., 2010; KONG et al., 2016; JIANG et al., 2019).

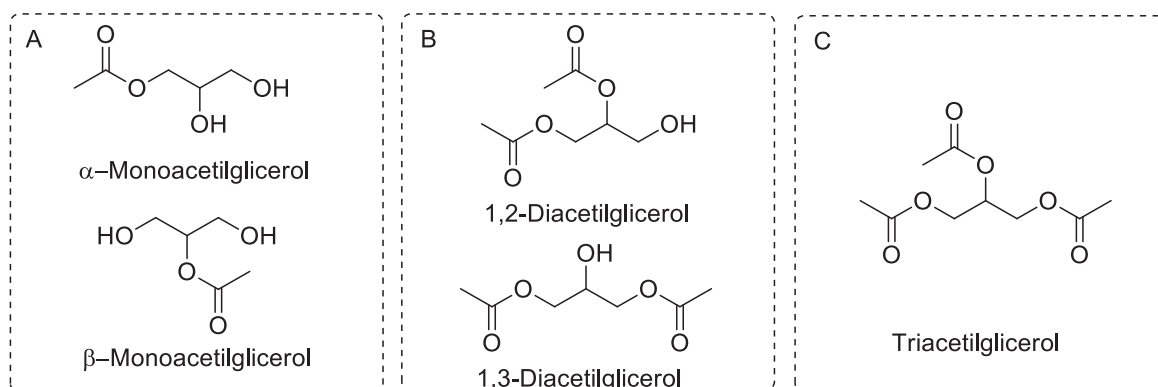


FIGURA 20 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DE MONOACETINA (A); DIACETINA (B) E TRIACETINA (C). R REPRESENTA CADEIAS HIDROCARBÔNICAS. FONTE: O autor (2020).

A separação entre mono-, di- e triacetina em misturas é um entrave devido as proximidades de seus pontos de ebulição a 760 mmHg, sendo 290 °C, 280 °C e 260 °C para mono-, di- e triacetina, respectivamente. Quanto à sua solubilidade, a monoacetina e a triacetina apresentam características distintas, já que a primeira é completamente solúvel em água e a segunda é solúvel em acetato de etila. No entanto, a diacetina se assemelha estruturalmente a ambas essas duas moléculas e tem solubilidade intermediária, dificultando a sua completa separação. Portanto, diversos estudos têm focado na investigação de sínteses seletivas de tais compostos através do emprego de catalisadores em meio heterogêneo que apresentam diferentes propriedades, como tipo de acidez (Brønsted ou Lewis), força ácida e porosidade. Adicionalmente, o ajuste de condições reacionais (razão molar de glicerol: ácido acético, temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação) tem sido estudado para diferentes catalisadores (KALE et al., 2015; MEIRELES et al., 2011; KONG et al, 2016; VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016).

Na literatura é relatada a grande dificuldade de se obter seletividade para acilgliceróis sem o uso de catalisadores enzimáticos específicos ou o emprego de catalisadores de fase heterogênea que demandam elevadas temperaturas e tempos de reação. Além disso, é relatado o emprego de solventes exógenos, que podem facilitar a separação do produto desejado à medida que esse é produzido (WATANABE et al., 2005; MIZUGAKI et al., 2014). Por exemplo, Rezayat e Ghaziaskar (2009) usaram CO₂ supercrítico para obter seletividade à diacetina (> 40%) por meio da esterificação do ácido acético com glicerol catalisada pela resina Amberlyst 15. Tangestanifard e Ghaziaskar (2017) sintetizaram uma bentonita funcionalizada com ácido arenossulfônico

e empregaram na esterificação do glicerol com ácido acético na presença de um solvente orgânico (tolueno) e nas condições de razão molar de ácido acético: glicerol: tolueno de 7:1:1,4, a 100 °C a seletividade de diacetina foi de 74% após 3 h de reação. Além disso, Mizugaki et al. (2014) relataram a seletividade à diacetina (> 99%) usando a MMT K10 submetida à troca catiônica com lantânio em detrimento do uso de condições de reação de 120 °C, 24 h e tolueno como solvente exógeno. Neste sentido, é de interesse investigar alternativas para aumentar a seletividade a um acilglicerol específico em condições de reação mais ambientalmente amigáveis do que as citadas, uma opção é o emprego de micro-ondas como sistema de aquecimento (VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016).

1.2.1 Uso de micro-ondas na acetilação do glicerol

O uso de micro-ondas como sistema de aquecimento de reações é vantajoso quando comparado aos sistemas convencionais, como chapas e mantas de aquecimento e incubadoras. Fato devido à possibilidade de se obter taxas de aquecimento superiores e à ocorrência da absorção de energia diretamente pela amostra, sem contato físico com a fonte de aquecimento. Desta forma, gradientes de temperatura e superaquecimentos localizados são reduzidos, promovendo conversões superiores, maior seletividade e menor decomposição térmica da amostra (LIDSTRÖM et al., 2001; SANSEVERINO, 2002).

O aquecimento por micro-ondas, que também é chamado de aquecimento dielétrico, ocorre devido a capacidade de um composto de absorver essa radiação e convertê-la em calor em uma determinada frequência e temperatura. A capacidade de absorver a radiação depende de fatores como ligação química, estrutura molecular, momento de dipolo, polarização, capacidade calorífica e constante dielétrica da molécula. Assim, as micro-ondas interagem com os materiais por dois processos: polarização e condução. A polarização refere-se à formação e rotação de dipolos (permanentes ou induzidos) e devido ao fato das oscilações dos dipolos das moléculas não acompanharem as mudanças do campo elétrico (das micro-ondas) parte da energia eletromagnética é armazenada. A condução diz respeito ao transporte de cargas em maiores distâncias em comparação à polarização, o que ocorre pela migração dos íons

dissolvidos devido ao atrito entre moléculas. A resistência aos movimentos de moléculas ou íons devido às forças de atrito provoca perdas e, como consequência dessas perdas, ocorre o aquecimento do material (SANSEVERINO, 2002; MENEZES, SOUTO e KIMINAMI, 2007; FORTUNY et al., 2008; SURATI, JAUHARI e DESAI, 2012; CINTAS et al., 2014).

Ambos os processos de interação das micro-ondas com os materiais propiciam perdas e posterior conversão em calor. As perdas são relatadas como perdas efetivas (ϵ''). Assim, a eficiência da conversão da energia eletromagnética em calor é medida através do fator de dissipação ou tangente de dissipação ($\tan \delta$), definida pela equação (1)

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

em que o fator de perdas (ϵ'') é a habilidade do material em converter a radiação eletromagnética armazenada em calor e a constante dielétrica (ϵ') descreve a capacidade do material em armazenar a energia eletromagnética devido à sua polarização molecular gerada pelo campo elétrico (MENEZES, SOUTO e KIMINAMI, 2007; FORTUNY et al., 2008; SURATI, JAUHARI e DESAI, 2012; CINTAS et al., 2014).

Altos valores de $\tan \delta$, que indicam alta absorção de micro-ondas, são observados em moléculas polares como etanol e dimetilsulfóxido (DMSO), que geralmente possuem valores de $\tan \delta$ superiores a 0,5. Em contrapartida, em moléculas de baixa polaridade como os hidrocarbonetos e em substâncias com momento de dipolo nulo, por exemplo CCl_4 , CO_2 , os valores de $\tan \delta$ são inferiores a 0,1 e essas moléculas absorvem a radiação fracamente. A baixa absorção de micro-ondas também é observada em materiais cristalinos altamente ordenados, uma vez que há pouca ou nenhuma rotação de dipolo, sendo que teflon e vidro pyrex são considerados isoladores e totalmente transparentes as micro-ondas. No caso dos metais (condutores) o que acontece é que as micro-ondas são refletidas em sua superfície, no entanto, não há um aquecimento efetivo, porque a radiação não penetra no material. Na FIGURA 21 são ilustradas as diversas interações das micro-ondas com diferentes materiais (SANSEVERINO, 2002; MENEZES, SOUTO e KIMINAMI, 2007; SURATI, JAUHARI e DESAI, 2012).

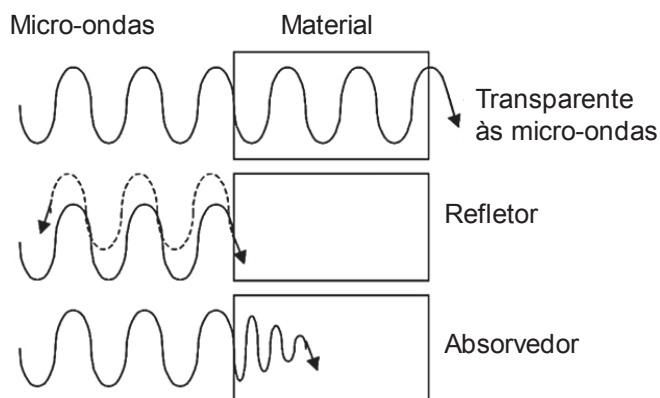


FIGURA 21 – INTERAÇÃO DAS MICRO-ONDAS COM DIFERENTES MATERIAIS. FONTE: Adaptado de Menezes, Souto e Kiminami (2007).

Em virtude dos fatores mencionados, a radiação de micro-ondas fornece aquecimento uniforme do meio de reação que contém algum componente polar. Isto é uma vantagem que pode ser explorada na esterificação entre glicerol e ácido acético, já que seus respectivos valores de $\tan \delta$ são de 0,651 e 0,174, na frequência padrão de micro-ondas (2,45 GHz). Além disso, o aquecimento dielétrico pode melhorar as taxas de reação do glicerol, porque pode minimizar as limitações de transferência de massa e de calor causadas pela elevada viscosidade desse composto (LIDSTRÖM et al., 2001; SANSEVERINO, 2002; CINTAS et al., 2014).

Na esterificação entre glicerol e ácido acético, todos os componentes do meio de reação são polares. Quando o procedimento é realizado via catálise heterogênea, os sítios ácidos do catalisador também são polares e capazes de absorver a radiação de micro-ondas (VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016). Neste contexto, Tronca et al. (2011) compararam a esterificação entre glicerol e ácido acético catalisada por nanopartículas de fluoreto de magnésio parcialmente hidroxilado ($\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$, com $x < 0,1$) sob aquecimento convencional e sob micro-ondas. Os autores observaram que, empregando a razão molar estequiométrica de 3:1 (ácido acético: glicerol) e a temperatura de 100 °C, as conversões de glicerol alcançadas foram de até 90%, sendo que o tempo de reação foi reduzido de 22 h (aquecido por banho de óleo) para 4 h (irradiação de micro-ondas).

Um dos maiores problemas relacionados ao emprego de micro-ondas em sínteses orgânicas é a dificuldade de expansão da escala laboratorial para a escala

industrial devido à falta de conhecimento sobre aspectos de segurança em larga escala (BARNARD et al., 2007; GUDE et al., 2013). Contudo, é inegável que, em muitos casos, o aquecimento dielétrico apresenta melhoras nas taxas de reação em relação a outros métodos de aquecimento. Ainda, é importante que se aprimore não somente a velocidade da reação, mas também as seletividades para os produtos requeridos. Então, esse objetivo pode ser alcançado pela integração entre o aquecimento dielétrico e o emprego de catalisadores sólidos seletivos, com os quais se pode ter controle de características como porosidade, textura, tipo de acidez e força ácida (ELFMAN-BÖRJESSON e HÄRRÖD, 1999; HASHEMIZADEH e ABDULLAH, 2012; VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016).

1.3 CATÁLISE EM MEIO HETEROGÊNEO

De acordo com o Goldbook da IUPAC um catalisador é “uma substância que aumenta a taxa de uma reação sem modificar a variação total de energia padrão de Gibbs da reação”. Quanto aos tipos de catálise, esta pode ser classificada como catálise homogênea na qual apenas uma fase está envolvida, ou seja, os reagentes e o catalisador se encontram na mesma fase; e catálise heterogênea, que é aquela em que o catalisador se encontra em fase distinta dos reagentes e a reação ocorre na ou perto de uma interface entre as fases (PAC, 1996; BOEY et al., 2012; GHESTI et al., 2012).

Normalmente, as reações em meio homogêneo são vantajosas, porque nesses sistemas a interação entre os componentes da reação é maximizada, o que pode fazer com que se alcance bons rendimentos mesmo em condições brandas. Todavia, os catalisadores utilizados nesses casos geralmente são ácidos inorgânicos, como H_2SO_4 e HCl, e podem causar corrosão nos reatores, além de necessitarem de neutralização ao término da reação, fazendo com que a purificação dos produtos de interesse seja dispendiosa. Em contrapartida, a catálise em meio heterogêneo pode ser um procedimento alternativo que facilita a purificação dos produtos, porque o catalisador pode ser removido do meio por filtração. Outra vantagem é que se não houver lixiviação de componentes da espécie catalítica, não há contaminação dos produtos e o catalisador pode ser recuperado e reutilizado por diversos ciclos de reação, o que minimiza a geração de resíduos (BOEY et al., 2012; GHESTI et al., 2012).

A despeito das vantagens, os catalisadores sólidos apresentam problemas relacionados à transferência de massas, devido ao seu contato menos efetivo com os reagentes em relação aos catalisadores que atuam em meio homogêneo. Além disso, os catalisadores em meio heterogêneo podem sofrer envenenamento dos sítios catalíticos, o que pode ocorrer pela adsorção irreversível de alguns compostos do meio reacional ou pela transformação dos sítios catalíticos em uma fase menos ativa por meio de alguma reação que modifique a estrutura do sólido. No entanto, tendo em vista a sua aplicabilidade, há um grande interesse no desenvolvimento de catalisadores sólidos (MORENO e RAJAGOPAL, 2009; CORDEIRO et al., 2011; ISLAM et al., 2013).

Nas reações de esterificação, que são o foco deste trabalho, os catalisadores empregados são ácidos de Brønsted ou de Lewis. Um ácido de Brønsted é uma entidade molecular capaz de doar um próton à um elemento mais eletronegativo que esse (uma base), sendo usualmente representado por uma ligação covalente entre o H⁺ e o outro átomo. Um ácido de Lewis é uma entidade capaz de aceitar um par de elétrons através de sua interação com uma base de Lewis. A capacidade de aceitar pares de elétrons é frequentemente encontrada em metais de transição, porque possuem orbitais d incompletos em sua estrutura que recebem os pares de elétrons. Assim, a interação ácido-base leva à formação de um aduto de Lewis, que representa o compartilhamento do par de elétrons fornecido pela base de Lewis (FIGURA 22) (PAC, 1994).

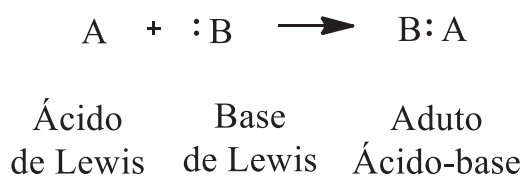


FIGURA 22 – FORMAÇÃO DE UM ADUTO DE LEWIS REPRESENTANDO O COMPARTILHAMENTO DE PARES DE ELÉTRONS. FONTE: Adaptado de Clayden et al. (2012).

Os catalisadores fornecem um caminho alternativo para uma reação, o qual exige menor energia de ativação e, conseqüentemente, fornece uma taxa mais rápida de reação. No caso da esterificação de ácidos carboxílicos, os catalisadores ácidos (de Brønsted e de Lewis) permitem a formação de uma carga parcialmente positiva na molécula de ácido carboxílico, que torna a espécie mais eletrofílica do que sua precursora e favorece a reação entre o nucleófilo (álcool) e o eletrófilo (ácido carboxílico).

Nas FIGURAS 23 e 24 é representada a formação dessa espécie mais eletrofílica a partir de um ácido carboxílico e a sua interação com sítios catalíticos ácidos de Brønsted e de Lewis, que podem estar presentes em um catalisador sólido (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006, CORDEIRO et al., 2011).

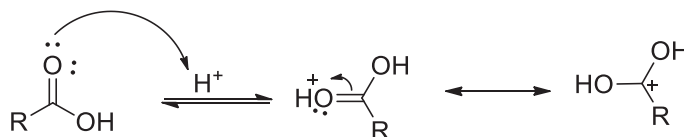


FIGURA 23 – PROTONAÇÃO DO OXIGÊNIO CARBONÍLICO DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO POR UM ÁCIDO DE BRØNSTED E A FORMAÇÃO DE UMA ESPÉCIE COM CARGA PARCIAL POSITIVA NO CARBONO CARBONÍLICO. FONTE: O Autor.

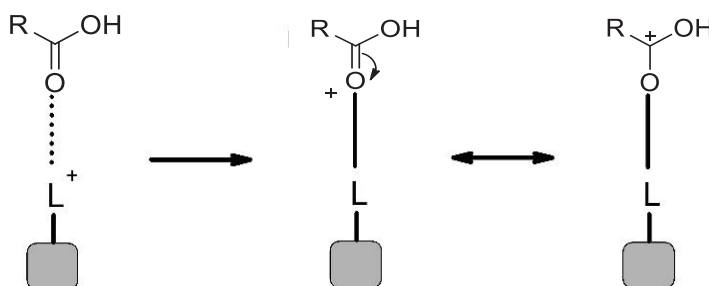


FIGURA 24 – COORDENAÇÃO DE UM ÁCIDO DE LEWIS COM O OXIGÊNIO OXIGÊNIO CARBONÍLICO DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO E A FORMAÇÃO DE UMA ESPÉCIE COM CARGA PARCIAL POSITIVA NO CARBONO CARBONÍLICO. FONTE: Adaptado de Cordeiro et al. (2011).

O ácido de Brønsted protona o oxigênio carbonílico e a substância protonada possui um contribuinte de ressonância com carga parcial positiva aumentada no carbono carbonílico (FIGURA 23). O próton, por ser uma espécie pequena não é estericamente impedido e isso facilita a sua aproximação da carbonila, diferentemente dos metais provedores dos sítios ácidos de Lewis. Em relação ao ácido de Lewis, esse se coordena com o oxigênio carbonílico, reduzindo a sua densidade de elétrons e também resulta no aumento da carga parcial positiva do carbono carbonílico (FIGURA 24). Tal coordenação entre os sítios ácidos de Lewis do catalisador e o oxigênio carbonílico do ácido carboxílico é favorecida em razão de suas características baseadas na teoria de Pearson, porque os metais pequenos, geralmente de alta carga positiva (3+ ou maior) e pouco polarizáveis são “ácidos duros” e o oxigênio da carbonila é uma “base dura”, portanto, há uma boa interação entre essas espécies “duras” (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006, CORDEIRO et al., 2011).

Os sítios ácidos de Brønsted e Lewis podem se encontrar na superfície de um catalisador sólido, ou no interior de seus poros. Dentre os fatores que influenciam a eficiência de um catalisador em uma reação de esterificação pode-se destacar sua acidez, textura e morfologia da superfície. Ainda, considerando-se que nessa reação são liberadas moléculas de água, a tolerância do catalisador à água (que depende de seu nível de hidrofiliçidade) se torna uma variável importante. Essa propriedade pode também influenciar na interação do catalisador com os reagentes e é necessário que se tenha um grau de hidrofiliçidade adequado que permita a adsorção reversível dos reagentes no catalisador. Contudo, essa adsorção não deve ocasionar a obstrução irreversível dos sítios catalíticos, o que reduz o número de sítios ácidos para a catálise da esterificação (SATYARTHI, SRINIVAS e RATNASAMY, 2010; TRONCEA et al., 2011).

Os catalisadores sólidos mais utilizados em esterificação são resinas de troca iônica, como as resinas da família Amberlyst, zeólitas e heteropoliácidos suportados em sílica. Entretanto, tais catalisadores apresentam algumas limitações. As resinas apresentam baixa estabilidade térmica, como é o caso da Amberlyst-15 que é estável somente até 120 °C e da Amberlyst-70 que tem estabilidade até 190 °C. As zeólitas possuem resistência à transferência de massas, por se tratarem de materiais com tamanhos de poros definidos, como as zeólitas HZSM-5 e H β que apresentam sistemas de microporos estreitos. Quanto aos heteropoliácidos imobilizados em suportes de sílica, esses lixiviam seus sítios ativos em meios polares (GONÇALVES et al., 2008; TRONCEA et al., 2011; ZATTA, RAMOS e WYPYCH, 2013; CELDEIRA et al., 2014; VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016).

Muitos dos catalisadores empregados em esterificação apresentam ainda custo elevado, complexidade nas metodologias de síntese e de funcionalização, além da perda de atividade e de seletividade durante ensaios de reuso. Portanto, é de interesse o desenvolvimento de materiais mais robustos, que apresentem elevada atividade e seletividade a um custo acessível. Neste sentido, o emprego de catalisadores baseados em argilominerais é encorajador, uma vez que existe uma grande variedade de argilominerais encontrados em abundância na natureza. Tais materiais podem ter suas propriedades modificadas por processos simples que permitem a obtenção de catalisadores específicos para diversas reações (GONÇALVES et al., 2008; TRONCEA

et al., 2011; ZATTA, RAMOS e WYPYCH, 2013; CELDEIRA et al., 2014; VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016).

1.3.1 Estrutura dos argilominerais

Os argilominerais são basicamente silicatos hidratados de alumínio ou de ferro ou de magnésio e, juntamente com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, são os principais componentes coloidais dos solos, sedimentos e rochas. Segundo a *Association Internationale Pour L'etude des Argiles* (AIPEA), os argilominerais são os minerais constituintes das argilas, geralmente de rede cristalina lamelar ou fibrosa. Um esquema simplificado da estrutura de um material lamelar é indicado na FIGURA 25, que representa duas lamelas conectadas por meio de ligações fracas, como ligações de hidrogênio, na direção cristalográfica “c” e ligadas covalentemente ao longo das direções cristalográficas “a” e “b” (BAILEY, 1979; GARDOLINSKI, MARTINS FILHO e WYPYCH, 2003; DEMARQUETTE et al., 2008).

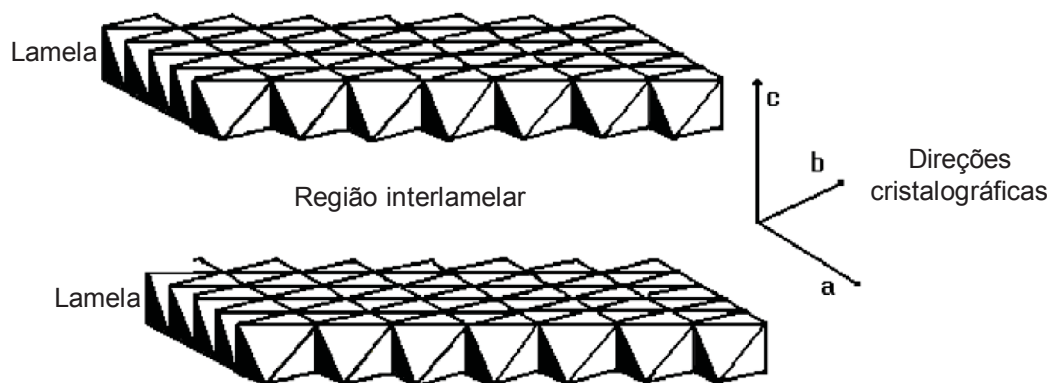


FIGURA 25 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA ESTRUTURA DE UM MATERIAL LAMELAR. FONTE: Adaptado de De Oliveira (2016).

Os argilominerais apresentam duas unidades básicas estruturais (FIGURA 26), octaedros e tetraedros e a formação das lamelas é uma consequência do compartilhamento de uma folha octaédrica e uma ou duas folhas tetraédricas ao longo do eixo cristalográfico “c” (direção basal). As folhas tetraédricas são compostas por unidades de SiO_4 , enquanto os octaedros apresentam em sua composição, um metal (alumínio, magnésio ou ferro) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices

covalentemente ligados a este. Além disso, as folhas tetraédricas são arranjadas de modo que cada tetraedro fique ligado a três outros tetraedros, formando um hexágono e o mesmo ocorre para as unidades octaédricas (SANTOS, 1989; DEMARQUETTE et al., 2008).

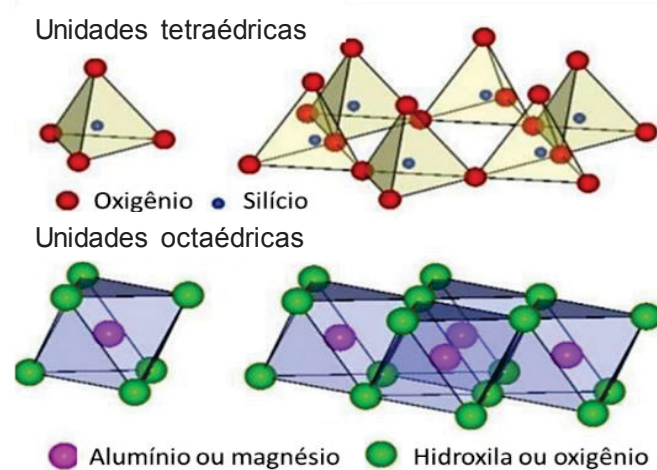


FIGURA 26 - UNIDADES ESTRUTURAIS DE REDES LAMELARES DE ARGILOMINERAIS: FOLHAS OCTAÉDRICAS E TETRAÉDRICAS. FONTE: Adaptado de Demarquette et al. (2008).

A folha octaédrica pode assumir dois diferentes arranjos estruturais dependendo do seu cátion central (FIGURA 27). Quando o cátion central é trivalente, como o alumínio, somente dois terços das posições possíveis são ocupadas, ficando um octaedro vazio para que haja equilíbrio das cargas e estas estruturas formam uma folha dioctaédrica que é chamada do tipo gibbsita. Quando o cátion é bivalente, como o magnésio, todas as posições são preenchidas e forma-se a folha trioctaédrica, denominada do tipo brucita (SANTOS, 1989; DEMARQUETTE et al., 2008).

As dimensões e arranjos das folhas tetraédricas e octaédricas permitem que estas compartilhem átomos de oxigênio. Isto acontece uma vez que nos tetraedros apenas três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados entre os centros de silício e a base dos tetraedros compartilhados fica em um mesmo plano, o que resulta em um oxigênio livre na posição apical. Este oxigênio na posição apical da folha tetraédrica une os cátions metálicos da folha octaédrica e o silício da folha tetraédrica através de uma ligação covalente (FIGURA 28) (MURRAY, 1962).

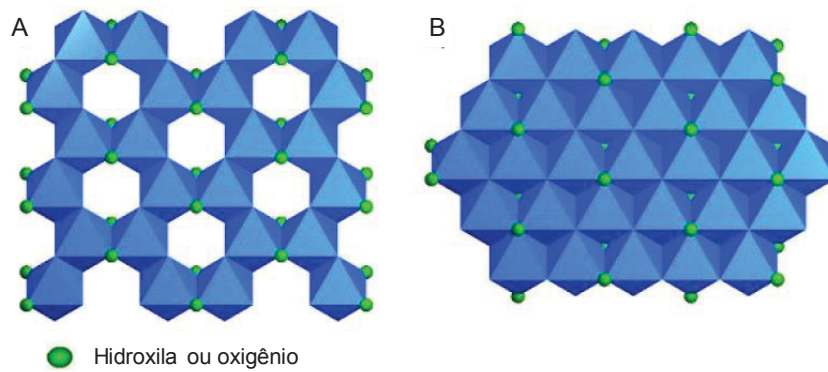


FIGURA 27 - ARRANJOS ESTRUTURAIS DAS FOLHAS OCTAÉDRICAS DE ARGILOMINERAIS: A) ESTRUTURA DIOCTAÉDRICA E B) ESTRUTURA TRIOCTAÉDRICA. FONTE: Demarquette et al. (2008).

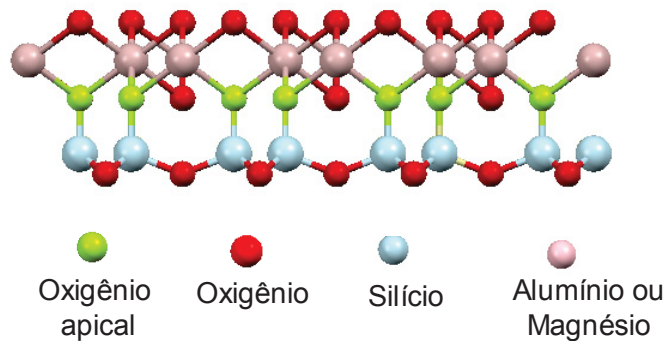


FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO DO OXIGÊNIO NA POSIÇÃO APICAL E CONDENSAÇÃO ENTRE AS FOLHAS TETRAÉDRICA E OCTAÉDRICA. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA (2020). ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY.

Conforme supracitado, o compartilhamento de átomos de oxigênio entre folhas octaédricas e tetraédricas resulta na formação da rede lamelar e existem dois tipos principais de estruturas lamelares, representadas na FIGURA 29. Então, a lamela pode ser dimórfica, isto é, formada por duas folhas, sendo uma tetraédrica (T) e outra octaédrica (O) e o argilomineral é do tipo 1:1 ou ocorrem lamelas trimórficas, que são as formadas por três folhas nas quais uma folha de octaedros é intercalada entre duas folhas de tetraedros e o argilomineral é do tipo 2:1. Desta forma, a célula unitária da lamela 1:1 é formada por 6 sítios octaédricos e 4 sítios tetraédricos e a da lamela 2:1 é formada por 6 sítios octaédricos e 8 sítios tetraédricos (VACCARI, 1999; DEMARQUETTE et al., 2008; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

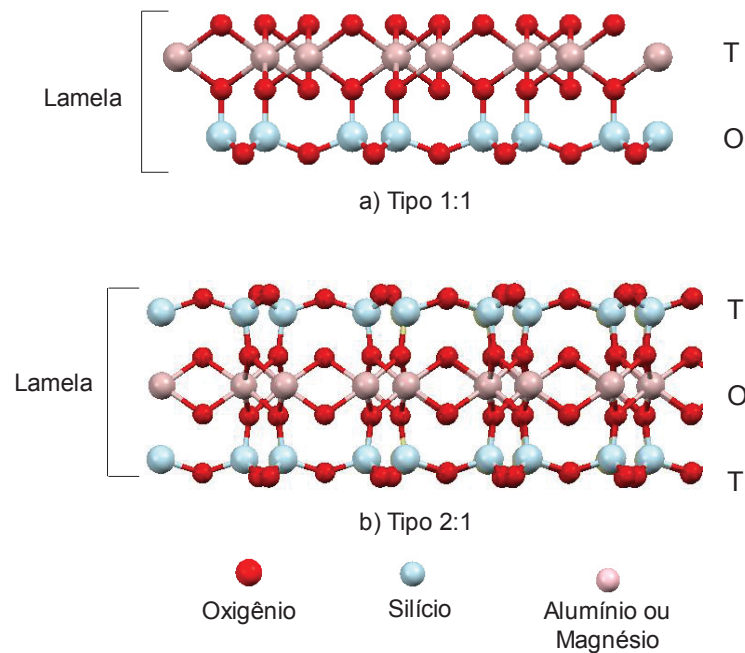


FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS DAS LAMELAS DOS ARGILOMINERAIS: A) TIPO 1:1 E B) TIPO 2:1. T REPRESENTA FOLHAS TETRAÉDRICAS E O FOLHAS OCTAÉDRICAS. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA (2020). ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY.

As folhas tetraédricas dos argilominerais podem sofrer substituições parciais de Si^{4+} por cátions trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) e as octaédricas de Al^{3+} por cátions divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}). Quando essas substituições acontecem podem ocorrer pequenas distorções locais na estrutura do argilomineral devido às diferenças nos comprimentos das ligações entre diferentes metais e o oxigênio, que podem ocasionar mudanças na reatividade do material. Tais alterações são chamadas de substituições isomórficas, ou seja, mesmo que os átomos trocados apresentem cargas e eletronegatividades distintas, não ocorrem alterações significativas na estrutura cristalina do argilomineral, porque são trocados íons de dimensões semelhantes. Como consequência dessas substituições a estrutura obtida pode ser neutra ou carregada (em relação à metade da sua célula unitária) (VACCARI, 1999; VALENZUELA-DÍAZ e SANTOS, 2001; DEMARQUETTE et al., 2008; MANGONI, DIAS e CONSTANTINO, 2015).

Um argilomineral de lamela neutra ocorre quando dois dos octaedros apresentam cátions trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) e há uma lacuna no terceiro octaedro ou quando existem cátions divalentes (Fe^{2+} ou Mg^{2+}) em todos os octaedros. Nos dois casos as folhas tetraédricas devem ter Si^{4+} em todos os tetraedros. Para que a estrutura do

material seja negativamente carregada deve ocorrer substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em posições tetraédricas ou substituição de Al^{3+} por cátions bivalentes nas posições octaédricas ou, ainda, deve haver presença de lacunas. Nesse caso, cátions hidratados ou não entram no espaço interlamelar para compensar o déficit de cargas. Esses cátions são geralmente alcalinos (K^+ , Na^+ , Li^+) e alcalinos terrosos (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Podem existir também argilominerais de lamelas positivamente carregadas, os quais são mais raros na natureza, porém podem ser sintetizados em laboratório e ânions hidratados interlamelares contrabalanceam as cargas positivas. Sendo assim, há uma infinidade de possibilidades de composições dos argilominerais, além de outros componentes de origem natural misturados a esses, o que torna a sua caracterização um desafio (VACCARI, 1999; VALENZUELA-DÍAZ e SANTOS, 2001; DEMARQUETTE et al., 2008).

1.3.2 Classificação mineralógica e purificação dos argilominerais

O Comitê de nomenclatura de argilominerais da AIPEA definiu a divisão dos filossilicatos de acordo com o agrupamento de suas folhas octaédricas e tetraédricas. Assim, os argilominerais são classificados em dois grupos principais, o grupo dos argilominerais 1:1 e o grupo 2:1. Além desses, o subgrupo clorita, dentro do grupo 2:1, em alguns casos pode ser considerado como do tipo 2:1:1 ou 2:2, porque este é formado por uma estrutura do tipo 2:1 juntamente com uma quarta folha octaédrica. Na TABELA 2 é mostrada a classificação mineralógica dos argilominerais de acordo com a AIPEA e na FIGURA 30 uma representação simplificada das estruturas dos principais grupos de argilominerais (BAILEY, 1979; DEMARQUETTE et al., 2008; BRADY e WEIL, 2013).

Dentre os argilominerais conhecidos, os integrantes do grupo das esmectitas são os mais abundantes e estudados, o que se deve a sua elevada capacidade de expansão lamelar (até 20 vezes) e habilidade de adsorção de diversas moléculas orgânicas e inorgânicas. Além disso, alguns autores referem-se à um argilomineral denominado de bentonita, que é uma rocha constituída por argilominerais do grupo da esmectita, predominantemente por uma fase de montmorilonita (até 80% da constituição total).

TABELA 2 - CLASSIFICAÇÃO MINERALÓGICA DOS ARGILOMINERAIS DE ACORDO COM A AIPEA E SEUS RESPECTIVOS ESPAÇAMENTOS BASAIS.

Tipo de lamela	Grupo	Subgrupo	Octaedro	Nomenclatura	Espaçamento basal (nm)
1:1	Caulinita/ Serpentina	Caulinita	Tri	Caulinita, diquita, haloisita, antigorita, odinita	0,7
		Serpentina	Di	Crisotilita, lizardita. Amesita, nacrita	
2:1	Pirofilita/ Talco	Pirofilita	Di	Pirofilita	0,9
	Talco	Talco	Tri	Talco	
	Esmectita	Esmectita dioctaédrica	Di	Montmorilonita, Beidelita, nontronita	1,3-1,5 (hidratada)
		Esmectita trioctaédrica	Tri	Sepiolita, hectorita, sauconita	1,0 (desidratada)
	Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica	Di	Vermiculita dioctaédrica	1,4 (hidratada)
		Vermiculita trioctaédrica	Tri	Vermiculita trioctaédrica	0,9 (desidratada)
	Mica (Muscovita)	Mica dioctaédrica	Di	Muscovita, Paragonita flogopita, biotita, lepidolita	1,0
		Mica trioctaédrica	Tri		
		Mica frágil dioctaédrica	Di	Margarita	
		Mica frágil trioctaédrica	Tri	Clintonita, Anandita	
		Clorita dioctaédrica	Di-di	Donbasita	
		Clorita di- trioctaédrica	Di-tri	Cookeita, Sudoita	
Clorita (2:1:1)	Clorita trioctaédrica	Tri-tri	<i>Clinochlore</i> , chamosita, nimita	1,4	

FONTE: Adaptado de Bailey (1979).

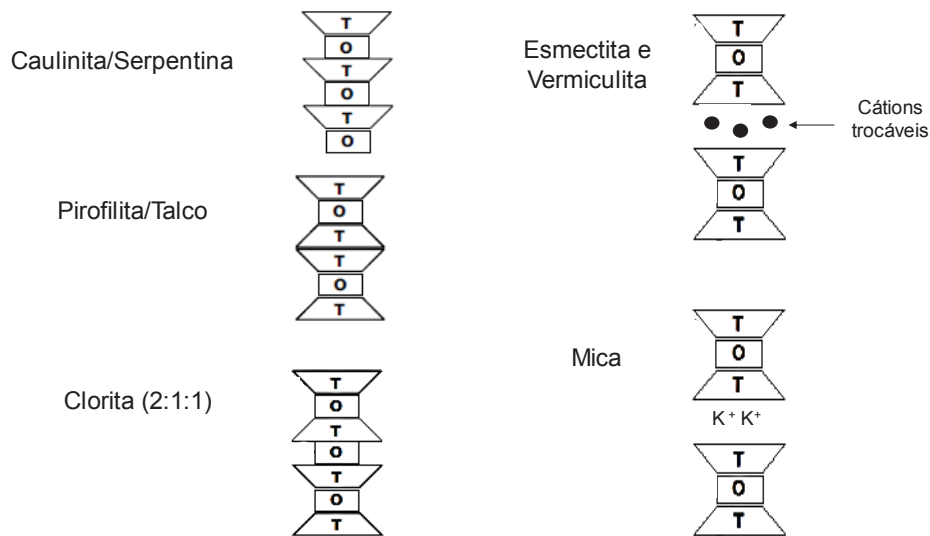
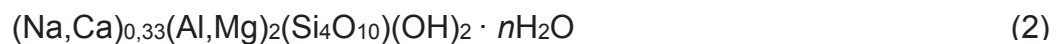


FIGURA 30 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DAS ESTRUTURAS DOS PRINCIPAIS GRUPOS DE ARGILOMINERAIS. FONTE: Adaptado de Demarquette et al. (2008); Brady e Weil (2013).

A montmorilonita apresenta como fórmula química geral de metade de uma célula unitária a expressão da equação (2)



em que n representa o número de moléculas de água presentes na estrutura, principalmente na hidratação dos cátions interlamelares (Na^+ e Ca^+) (DEMARQUETTE et al., 2008; BRADY e WEIL, 2013; PEREIRA, 2014).

No contexto brasileiro, as principais jazidas de bentonitas em operação estão localizadas no município de Boa Vista, no estado da Paraíba. Em 2017, dos 54,1 Mt de reservas de todos o país, a Paraíba contava com 49,8% desse total, seguida pelos estados de São Paulo (33,6%) e Bahia (15,3%). No mesmo ano, 616.929 t de bentonitas foram extraídas e o estado da Paraíba contribui com 74,4% da extração (DE OLIVEIRA, 2018). Considerando a abundância desse material na região da Paraíba, os argilominerais utilizados nesse trabalho foram fornecidos pela Bentonisa do Nordeste (Boa Vista, PB), os quais tinham as denominações de: Verde Lodo, AVL e Aço AP. Contudo, na literatura são encontrados poucos relatos a respeito de argilominerais de tais nomenclaturas, visto que as publicações nacionais e internacionais da área utilizam majoritariamente as bentonitas americanas, sobretudo aquelas oriundas de Wyoming (EUA) (GUIMARÃES, 2007).

Silva e Ferreira (2008) citam que nos depósitos de Boa Vista-PB os argilominerais naturais são identificados de acordo com suas cores características. Desta forma, verde oliva é denominado de “Verde Lodo”, vermelho arroxeado é conhecido como “chocolate” e creme é chamado de “bofe”, não sendo mencionadas as nomeclaturas AVL ou Aço AP. No entanto, no trabalho de Pereira (2014) o argilomineral Aço AP cedido pela Bentonisa do Nordeste foi caracterizado como uma montmorilonita sódica com capacidade de troca catiônica de 87 meq 100 g⁻¹ e área específica de 86 m² g⁻¹. O autor investigou o uso de tal material na forma de compósito com a quitosana como sistema de adsorção e liberação controlada de fármacos.

O argilomineral Verde Lodo é encontrado em vários trabalhos, sendo empregado principalmente como adsorvente de metais, corantes e fenol em efluentes (CAVALCANTI et al., 2010; CANTUARIA et al., 2016; FREITAS et al., 2018). Cótica et al. (2011) se refere ao Verde Lodo como uma bentonita policatiônica contendo os íons interlamelares Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺. Enquanto que Silva (2011) e Freitas et al. (2018) citam tal material como uma bentonita composta essencialmente por montmorilonita, contendo quartzo e caulinita, que apresenta cor verde escura uniforme. Por outro lado, a respeito do argilomineral AVL não foram encontrados registros.

Diante do exposto, foi reconhecida a importância da caracterização dos argilominerais, porque as suas propriedades dependem da sua constituição e por se tratar de materiais de origem natural, estes podem ser uma mistura contendo diversas outras fases de diferentes classes (CHIPERA e BISH, 2001). Isto pode ser explicado pelo fato do intemperismo estar diretamente ligado à formação dos filossilicatos, uma vez que promove a alteração de materiais próximos à superfície. Os constituintes das rochas são modificados e decompostos dependendo das condições a que estão expostos e dão origem argilominerais. Adicionalmente, misturas com outros minerais podem se originar pelo transporte e depósito natural dos argilominerais, o que resulta nas mais variadas composições (SANTOS, 1989).

Uma técnica que auxilia na caracterização de argilominerais é a difração de raios X, com a qual é possível determinar o valor de espaçamento basal do material. Tais valores são obtidos pela medida no plano de difração d_{001} , que representa a distância entre o início de uma lamela e o início da próxima, como mostra o exemplo da FIGURA 31.

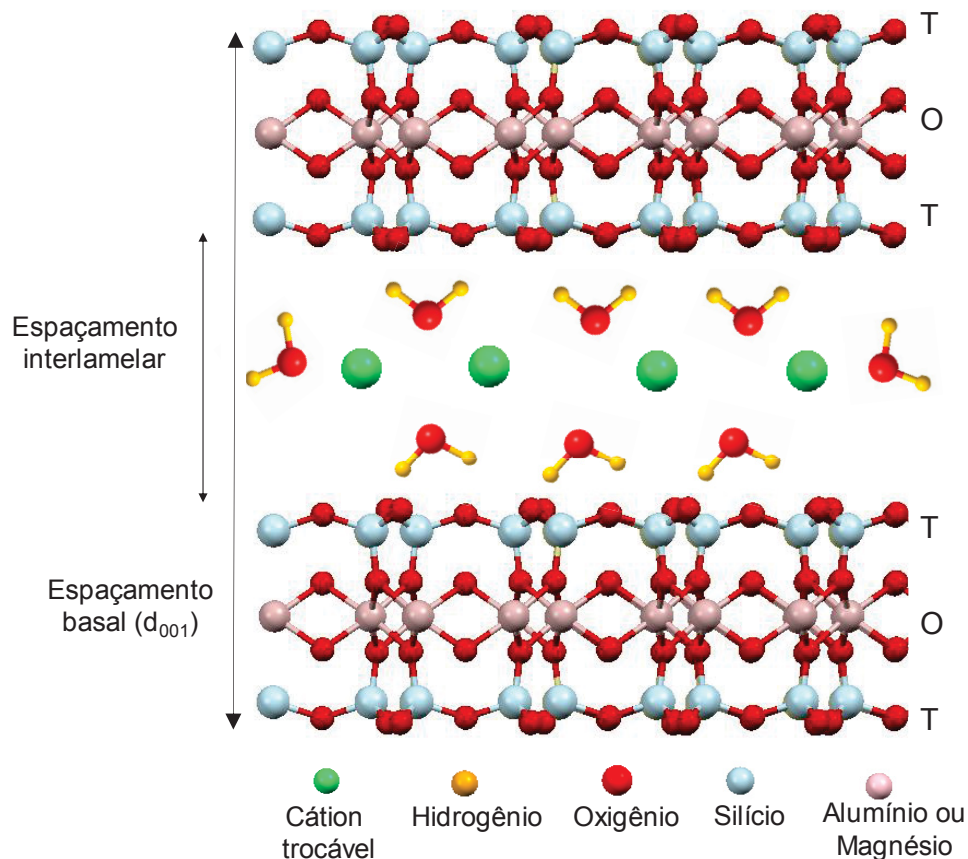


FIGURA 31 – ESTRUTURA DE UMA MONTMORILONITA COM DESTAQUE PARA OS ESPAÇAMENTOS INTERLAMELAR E BASAL. T REPRESENTA FOLHAS TETRAÉDRICAS E O FOLHAS OCTAÉDRICAS. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA (2020). ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY.

Os espaçamentos basais são distintos para as diferentes classes de filossilicatos, os argilominerais do tipo 1:1 apresentam o valor de 0,7 nm e para aqueles do tipo 2:1 o valor é de 1,0 nm, com este número alterado para alguns materiais, devido à hidratação do argilomineral (TABELA 2). Tais dados mostram que os materiais dimórficos não são expansíveis, já que existem ligações de hidrogênio entre as lamelas, impedindo a entrada de moléculas de água ou outras, sendo que a mesma situação ocorre para a clorita (2:1:1) (BAILEY, 1979; BRADY e WEIL, 2013).

Além desses, os componentes do grupo da mica também não são expansíveis, porque este argilomineral retém cátions K⁺ no espaço interlamelar (FIGURA 30) devido às maiores substituições em suas folhas tetraédricas, que lhes conferem uma grande concentração de carga negativa. Assim, nas micas o K⁺ por ser um cátion pouco hidratável e por razões estéricas, nas quais o diâmetro do K⁺ (2,66 Å) se encaixa particularmente bem para a dimensão da cavidade da folha tetraédrica, permanece

fixado no espaço interlamelar, conectando duas lamelas por duas folhas tetraédricas, como consequência há uma ligação muito forte das lamelas e o K^+ não fica passível de troca catiônica. Por outro lado, os outros materiais trimórficos, que são as esmectitas e as vermiculitas, possuem estruturas expansíveis, uma vez que a ligação entre as lamelas é feita por um cátion menor e mais facilmente hidratável, como Na^+ (diâmetro de 1,90 Å) ou Ca^{2+} (diâmetro = 1,98 Å) que permite a entrada de água nessa interface. Portanto, tais argilominerais podem apresentar naturalmente em seus espaços interlamelares cátions trocáveis e moléculas de água (BAILEY, 1979; DEMARQUETTE et al., 2008; BRADY e WEIL, 2013).

A expansão dos argilominerais pode ser melhor avaliada por meio de um processo denominado de glicolação, que consiste na saturação da amostra com etileno glicol ou com glicerol, sendo o etileno glicol mais empregado porque tem maior capacidade de penetrar no argilomineral por ser uma molécula menor.

Nesse processo o etileno glicol pode entrar no espaço interlamelar de argilominerais expansíveis junto com os cátions e a estrutura apresentará uma expansão de sua distância basal. Na TABELA 3 são apresentados os valores obtidos para amostras calcinadas, naturais (hidratadas) e saturadas com etileno glicol em que se observa que a expansão das esmectitas é significativamente maior do que a dos demais argilominerais, o que sugere o alto poder de expansão deste material e permite sua distinção de outros filossilicatos (LIM e JACKSON, 1986).

TABELA 3 - ESPAÇAMENTOS BASAIS DE DIFERENTES GRUPOS DE ARGILOMINERAIS NATURAIS, SATURADOS COM ETILENO GLICOL E CALCINADOS.

ARGILOMINERAL	ESPAÇAMENTO BASAL (Å)										
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Caulinita	NG										
Mica				NGC							
Clorita								NGC			
Esmectita				C		N	N	N	N		G
Vermiculita				C				NG			

N: Natural; G: saturado com etileno glicol; C: calcinado.

FONTE: Adaptado de Bailey (1979); Demarquette et al. (2008); Brady e Weil (2013).

A expansão do espaçamento basal dos argilominerais pode também ser utilizada na diferenciação de argilominerais dentro do grupo das esmectitas (montmorilonita, beidelita e nontronita). Esses argilominerais se diferenciam pelas distintas substituições isomórficas que sofreram durante a sua formação. As montmorilonitas apresentam maior substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} nas folhas octaédricas. As beidelitas possuem substituição nas folhas tetraédricas, em que Si^{4+} foi trocado por Al^{3+} . Quanto às nontronitas, estas apresentam substituição octaédrica, de Al^{3+} por Fe^{3+} (Fe^{2+}), e tetraédrica, de Si^{4+} por Al^{3+} . Baseado nisto, a distinção entre tais materiais pode ser feita através de uma técnica que requer a saturação das amostras com Li^+ previamente à sua glicolação, denominada de método de Greene-Kelly (GREENE-KELLY, 1963; BRADY e WEIL, 2013).

No método de Greene-Kelly, o Li^+ , que é um cátion pequeno (diâmetro de 1,36 Å), pode penetrar na estrutura dos argilominerais e ocupar posições vagas em octaedros neutralizando o déficit de cargas positivas. Nas montmorilonitas, o predomínio de carga octaédrica permite a ocupação dos octaedros vagos pelo Li^+ , que neutraliza as cargas, tornando a superfície do material neutra e, assim, não existem cátions interlamelares circundados por moléculas de etileno glicol, não havendo a expansão das amostras quando glicoladas. Por outro lado, nas beidelitas e nontronitas, o predomínio de carga tetraédrica impede a migração do Li^+ para os octaedros vagos, isto permite que ele permaneça no espaço interlamelar e ocorra a expansão do argilomineral quando saturado com etileno glicol. Essas alterações estruturais são representadas na FIGURA 32 (GREENE-KELLY, 1963; LIM e JACKSON, 1986).

Outro plano de difração útil na identificação de argilominerais é a reflexão d_{060} , que corresponde às distâncias existentes entre os metais (alumínio ou magnésio) da folha octaédrica. Essa análise permite a discriminação entre folhas dioctaédricas (que contém alumínio) e trioctaédricas (compostas por magnésio), porque a distância teórica em folhas dioctaédricas fica na faixa de 1,50 até 1,52 Å e em folhas trioctaédricas fica entre 1,53 e 1,54 Å. Ainda, os valores de d_{060} podem ser convertidos no parâmetro- b , que é obtido pelo produto do algarismo 6 pelo valor do espaçamento d_{060} , para que sejam obtidos números mais distintos. Sendo assim, se b for aproximadamente igual a 9 a esmectita é dioctaédrica e se b for aproximadamente 9,2 é trioctaédrica (DEER et al., 1967). Além da difração de raios X, outras técnicas são empregadas na análise de argilominerais, como análises térmicas, microscopia eletrônica de transmissão e de

varredura, fluorescência de raios X e ressonância magnética nuclear de estado sólido (BAILEY, 1979; BRADY e WEIL, 2013).

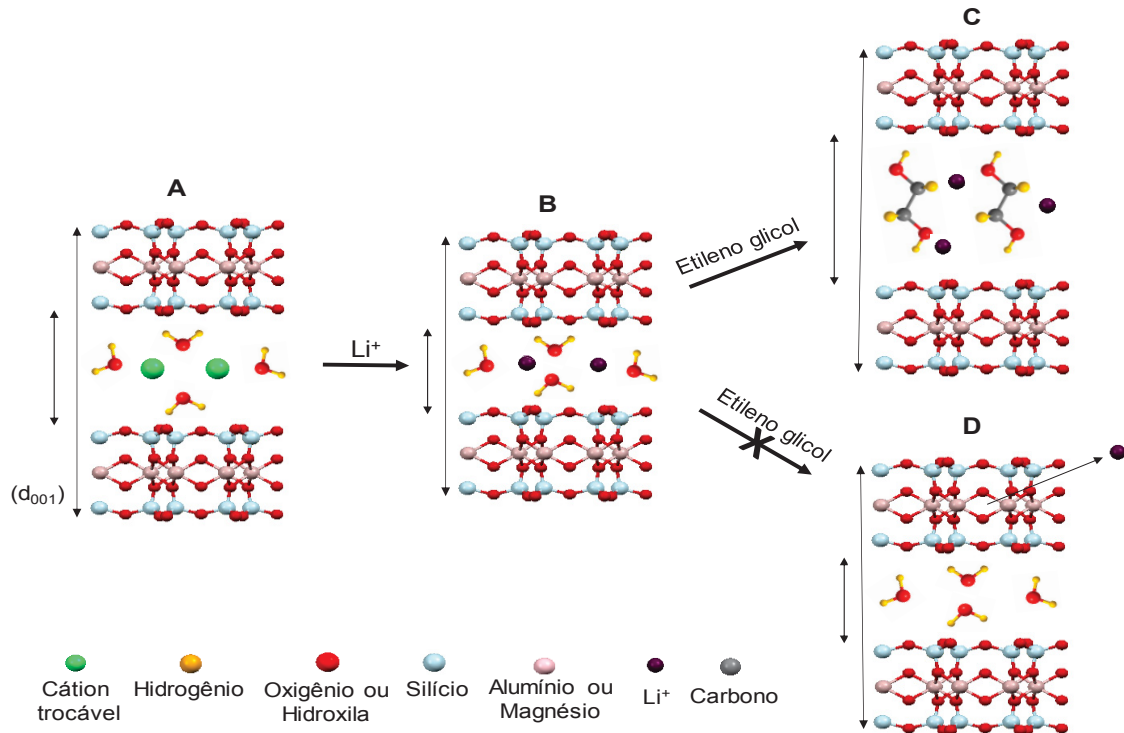


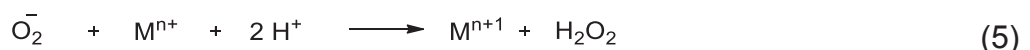
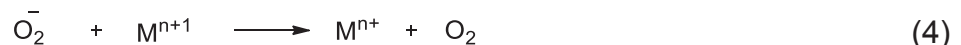
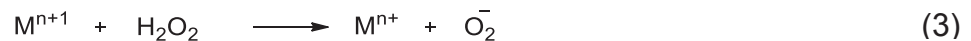
FIGURA 32 - ESQUEMA DA TROCA CATIÔNICA COM Li^+ E GLICOLAÇÃO EM ESMECTITAS A) ESMECTITA NATURAL; B) CÁTIOS INTERLAMELARES ORIGINAIS SÃO TROCADOS POR Li^+ ; C) SATURAÇÃO COM ETILENO GLICOL DE UMA BEIDELITA OU NONTRONITA, COM Li^+ E ETILENO GLICOL INTERCALADOS; D) SATURAÇÃO COM ETILENO GLICOL DE UMA MONTMORILONITA, COM DESTAQUE PARA O Li^+ OCUPANDO UM OCTAEDRO. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA (2020). ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY.

Conforme já mencionado, os argilominerais contêm composição química variável, que se refere a mais de uma classe de argilomineral na mesma amostra. Além disso, sua origem natural sujeita o material à presença impurezas, como sais solúveis, carbonatos e matéria orgânica oriunda de plantas e animais, além de quartzo - SiO_2 ; feldspato - $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$; magnetita - Fe_3O_4 e; outros que são chamados de minerais acessórios. Algumas dessas impurezas comprometem não só a aplicação do material, mas também a sua correta caracterização, como é o caso da matéria orgânica. Neste sentido, a destruição da matéria orgânica é necessária para promover a redução dos colóides orgânicos e facilitar a dispersão da amostra para análises texturais; remover substâncias que resultam em reações exotérmicas em análises termogravimétricas e;

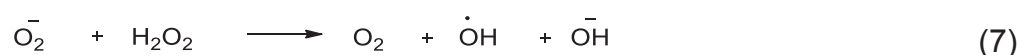
reduzir as camadas de matéria orgânica que recobrem mineirais e adulteram análises mineralógicas (VERDADE, 1954; ALVES et al., 2016).

Para a remoção da matéria orgânica pode-se empregar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), uma vez que se trata de um oxidante eficiente com potencial de oxidação de 1,80 V e de custo acessível, que é utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo. Esse método de remoção de matéria orgânica, que foi proposto por Jackson em 1956, tornou-se um procedimento de rotina realizado anteriormente às análises de argilominerais. No procedimento o H_2O_2 é usualmente empregado no tratamento de tais materiais em concentrações que variam de 30 a 50%. A concentração de H_2O_2 tem pouca influência na destruição da matéria orgânica, sendo mais eficaz lavar o material com água após o tratamento com o oxidante para remover produtos de oxidação solúveis e resíduos vegetais não decompostos (VERDADE, 1954; HYEONG e CAPUANO, 2000; PETIGARA, BLOUGH e MIGNEREY, 2002; NEYENS e BAEYENS, 2003).

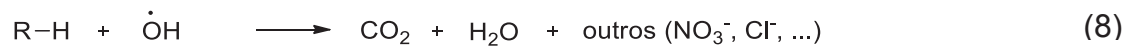
Existem alguns mecanismos que descrevem a degradação do H_2O_2 em contato com solos. O mecanismo mais conhecido está apresentado no conjunto de equações a seguir (PETIGARA, BLOUGH e MIGNEREY, 2002; NEYENS e BAEYENS, 2003):



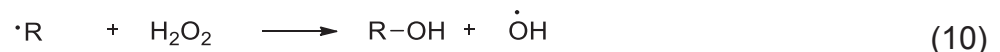
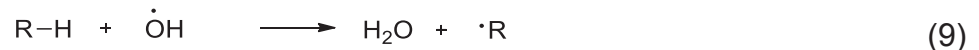
em que M geralmente é o ferro ocupando algum sítio do mineral, mas pode ser qualquer outro metal de transição presente no meio. A soma destas equações resulta em uma reação de Haber-Weiss catalisada por um metal de transição (equação (7)) (PETIGARA, BLOUGH e MIGNEREY, 2002; NEYENS e BAEYENS, 2003):



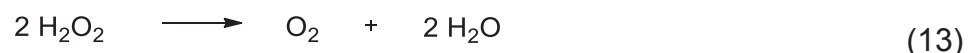
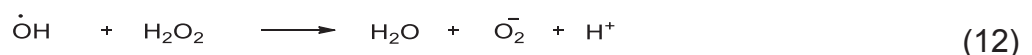
A oxidação da matéria orgânica ocorre pelos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formados no meio, os quais apresentam potencial de oxidação de 2,8 V, superior ao do H_2O_2 . A equação (8) é uma expressão geral dessa oxidação (PETIGARA, BLOUGH e MIGNEREY, 2002; NEYENS e BAEYENS, 2003).



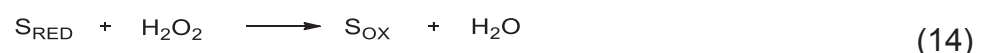
Esta equação geral envolve etapas de formação de outros radicais e gera propagação em cadeia até chegar aos produtos finais. A produção de alguns destes radicais é descrita nas equações (9), (10) e (11) (NEYENS e BAEYENS, 2003).



O radical hidroxila pode reagir também com o H_2O_2 , devido ao excesso desse reagente, o que leva a reação paralela da equação (12). Neste caso, a reação geral fica conforme descrita na equação (13) (PETIGARA, BLOUGH e MIGNEREY, 2002; NEYENS e BAEYENS, 2003).



O peróxido de hidrogênio também pode ser decomposto por reações não radicalares, nas quais o H_2O_2 oxida um constituinte reduzido do solo (S_{RED}) com transferência de dois elétrons, formando S_{OX} enquanto é reduzido a H_2O (equação (14)). Na literatura é sugerido que esse tipo de reação é catalisado pelas enzimas peroxidases (PETIGARA, BLOUGH e MIGNEREY, 2002).



Outra técnica considerada eficiente, economicamente viável, ambientalmente amigável e empregada com frequência na purificação de argilominerais é a elutriação, que tem o objetivo principal de eliminar minerais acessórios, sobretudo o quartzo. Esse método se trata de um processo de separação das partículas mais leves das mais pesadas por meio de um contra fluxo de gás ou de líquido e se baseia na Lei de Stokes apresentada na equação (15)

$$F = 6 \pi \eta r v \quad (15)$$

em que F é a força de atrito exercida em uma esfera de raio r que se move através de um fluido de viscosidade η com uma velocidade relativa v . Essa equação se aplica em fluxo laminar, a baixas velocidades, livres de turbulência (chamada de região de Stokes). De acordo com a Lei de Stokes, a força de atrito aumenta de forma diretamente proporcional ao raio da esfera, à velocidade do líquido e à viscosidade dinâmica (STOKES, 1851; SINGH e RAO, 2010; ALVES et al., 2016).

O procedimento da elutriação é realizado em colunas de vidro dimensionadas para a sedimentação seletiva, através da qual se separa a fração argilomineral, que permanece em dispersão, da fração não argilosa, que sedimenta. Juntamente com a fração não argilosa podem ser sedimentadas também partículas argilosas não dispersas, portanto, é preferível realizar a remoção da matéria orgânica previamente a essa etapa, o que reduz aglomerados de partículas e aumenta o rendimento da concentração de argilomineral. Então, frações de densidades diferentes são obtidas e no caso dos argilominerais bentoníticos é possível separar da fração montmorilonita, que tem densidade inferior a $1,1 \text{ g cm}^{-3}$, o quartzo, a caulinita, a illita e a magnetita, cujas densidades encontram-se entre $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ e $5,6 \text{ g cm}^{-3}$ (STOKES, 1851; SINGH e RAO, 2010; ALVES et al., 2016).

A remoção de minerais acessórios de argilominerais naturais é importante para uma adequada análise da fração argilosa. Além disso, quanto mais puro for o material mais estáveis e controláveis são as suas propriedades. Portanto, é necessária tal purificação previamente à modificação de um argilomineral natural para a compreensão dos resultados obtidos (STEUDEL et al., 2009; ALVES et al., 2016; KOMADEL, 2016).

1.3.3 Propriedades, modificações e aplicações dos argilominerais

Materiais baseados em argilominerais são atrativos porque encontram aplicações desde cerâmicas tradicionais até nanocompósitos funcionais modernos. Isto se deve ao fato dos argilominerais possuírem variadas composições químicas, estruturas e propriedades. Em geral, esses materiais apresentam pequeno tamanho de partícula (menos de 2 μm), áreas específicas distintas (de 15 até 150 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e capacidades de troca catiônica variadas (3 a 150 miliequivalentes por 100 g de argilomineral). Desta forma, os filossilicatos têm diversas aplicações nas áreas de agricultura, cerâmica, engenharia civil e cosmética (VACCARI, 1999; CAGLAR et al., 2009; ZHOU, 2011).

Os argilominerais ainda têm distintos grupamentos químicos em sua estrutura, tais como hidroxilas ligadas a silício, alumínio ou magnésio, que podem atuar como ácidos de Brønsted; Al^{3+} substituintes de Si^{4+} nas folhas tetraédricas, que apresentam orbitais livres para aceitar elétrons e são, portanto, ácidos de Lewis e; cátions interlamelares que podem ser trocados por outros cátions orgânicos e inorgânicos. Devido as suas características, já foram encontradas evidências que indicam que os argilominerais atuam como catalisadores na natureza em reações de formação do petróleo e em transformações químicas de solos (LUNA e SCHUCHARDT, 1999; VACCARI, 1999; CAGLAR et al., 2009).

A composição e a estrutura dos argilominerais podem ser alteradas através de modificações químicas. Os argilominerais uma vez modificados adquirem potencial para a aplicação em diferentes setores, como na preparação de materiais híbridos e multifuncionais, nanocompósitos, condutores, materiais fotoativos e nanomagnéticos, aditivos poliméricos, trocadores iônicos, eletrodos, adsorventes e catalisadores. Sendo assim, os métodos mais empregados para a modificação destes materiais são: pilarização, que é a intercalação de cátions grandes, como polihidroxycátions, pela troca iônica com os cátions interlamelares naturais do argilomineral, seguida de calcinação a temperaturas variadas que transforma os polihidroxycátions em óxidos rígidos que mantêm as lamelas separadas a uma distância basal fixa (pilar); organofilização, em que os cátions interlamelares são trocados por cátions orgânicos, então ocorre a expansão do espaçamento basal e a mudança da característica do material de hidrofílico para hidrofóbico ou organofílico e; ativação básica ou ácida, que é o tratamento do material

com soluções (alcalinas ou ácidas) que provocam alterações tanto na região interlamelar como nas lamelas dos argilominerais (SOUZA SANTOS, 1992; VACCARI, 1999; GUERRA et al., 2006; SILVA et al., 2009; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

A ativação ácida é um dos métodos mais empregados quando é requerido um material para emprego em catálise tanto para fins industriais quanto científicos. Deve-se considerar que realizar a purificação e a ativação ácida de um argilomineral de origem natural por procedimentos simples e baratos, como os descritos anteriormente, apresenta viabilidade econômica, visto que um catalisador comercial baseado em uma montmorilonita (MMT K10) custa em torno de R\$ 536,00 kg⁻¹ e o custo inicial de uma bentonita brasileira é de aproximadamente R\$ 3,00 kg⁻¹ (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009; KOMADEL, 2016; SIGMA, 2020).

1.3.3.1 Ativação de argilominerais com ácidos

Os argilominerais podem sofrer ataque ácido na natureza, um caso comum é a interação da drenagem ácida de minas com solos. Isto ocorre porque nesses processos pode haver a presença de prótons e sulfatos nas águas de lixiviação, que podem chegar a águas superficiais e solos. Enquanto que, em propósitos industriais ou de pesquisas científicas a ativação ácida de argilominerais pode ser realizada com ácidos orgânicos como o *p*-toluenossulfônico ou inorgânicos, sendo frequente o uso de HCl e H₂SO₄. Geralmente, ácidos inorgânicos são mais corrosivos e levam a uma maior alteração da estrutura do material. Neste contexto, o ácido sulfúrico é mais empregado industrialmente em relação ao clorídrico, porque é mais barato e menos corrosivo. Além desses, outros ácidos são citados na literatura, com destaque para o H₃PO₄ que já apresentou eficiência na produção de catalisadores baseados em argilominerais e possui a vantagem dos resíduos de fosfato poderem ser utilizados em fertilizantes (KOMADEL e MADEJOVA, 2006; RAMESH, BHAT e PRAKASH, 2012; KOMADEL, 2016).

O procedimento para a ativação ácida pode consistir de uma simples lavagem do sólido com uma solução do ácido ou pode ser feito pelo aquecimento de uma dispersão do argilomineral em solução de ácido sob agitação. Ao final se obtém um material parcialmente decomposto, que é resultado da remoção de impurezas solúveis em ácido, como alguns óxidos, a calcita (CaCO₃) e outros carbonatos, da troca dos

cátions interlamelares e da lixiviação de cátions intralamelares (MANGONI, DIAS e CONSTANTINO, 2015; KOMADEL, 2016).

Uma representação esquemática da ativação de argilominerais do tipo 2:1 com ácidos é apresentada na FIGURA 33. De acordo com Steudel et al. (2009) a primeira etapa é o contato do ácido com a superfície do sólido, que promove a remoção dos cátions trocáveis hidratados e sua substituição por íons hidrônio (H_3O^+) (FIGURA 33A-B). Então, os prótons podem difundir para as lamelas, onde atacam os grupos OH estruturais levando à quebra de suas ligações com átomos de alumínio, magnésio e ferro. Cátions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} das folhas octaédricas e tetraédricas são lixiviados, enquanto que os grupos SiO_4 das folhas tetraédricas mantêm-se intactos (FIGURA 33C). Nesse processo, a dissolução das lamelas é mais rápida nas bordas dos cristais e o que limita a velocidade de tal reação é a quebra das ligações com o oxigênio. Os cátions lixiviados são transferidos para a fase líquida e em um processo extensivo, o produto sólido obtido poderá conter sílica amorfa, porosa e protonada (FIGURA 33D) (STEUDEL et al., 2009; ZATTA, RAMOS e WYPYCH, 2013; KOMADEL, 2016).

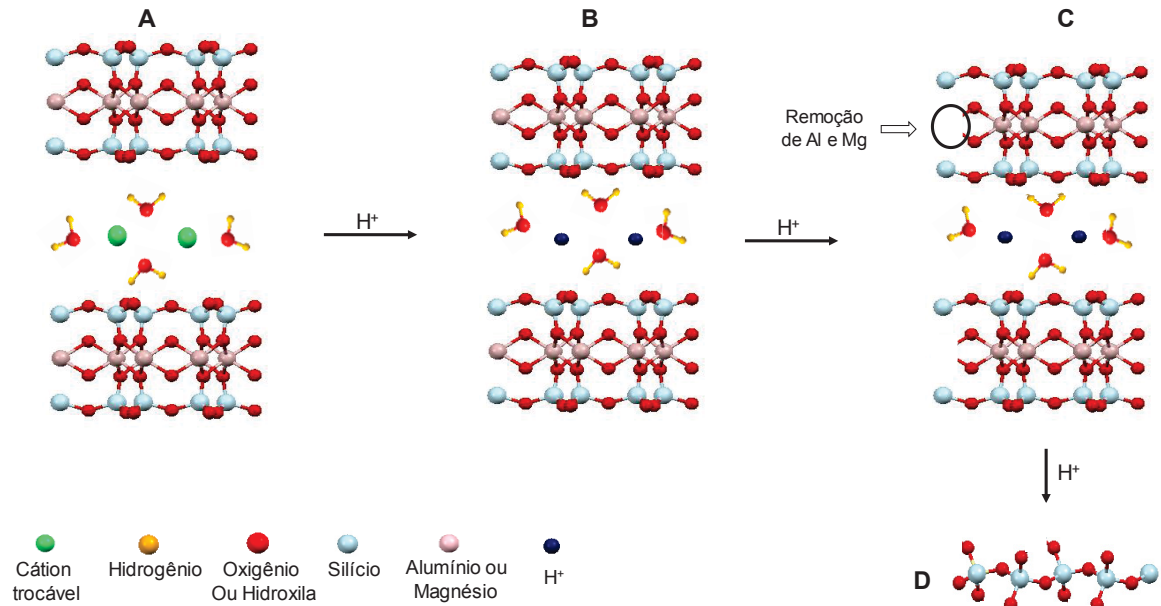


FIGURA 33 - ESQUEMA DA ATIVAÇÃO ÁCIDA DE UM ARGILOMINERAL DO TIPO 2:1. A) ARGILOMINERAL DO TIPO 2:1 NATURAL; B) CÁTIONS INTERCALADOS ORIGINAIS SÃO SUBSTITUÍDOS POR PRÓTONS HIDRATADOS; C) METAIS ESTRUTURAIS SÃO LIXIVIADOS DA ESTRUTURA; D) SÍLICA AMORFA HIDRATADA OBTIDA PELO COLAPSO DA ESTRUTURA DO ARGILOMINERAL. FONTE: BASE DE DADOS LIVRE DE CRISTALOGRAFIA (2020). ESTRUTURA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY.

A extensão da remoção dos cátions do filossilicato depende das condições da reação, como razão ácido/argilomineral, tempo e temperatura. Normalmente, a ativação com ácidos inorgânicos resulta em maior remoção de íons de ferro e magnésio do que aquela com ácidos orgânicos. O efeito do tratamento ácido sobre argilominerais tem sido comumente estudado com HCl, H₂SO₄ ou HNO₃ em concentrações que variam de 3 a 6 mol L⁻¹ e em temperaturas de aquecimento próximas a 100 °C. Ademais, foi observado em alguns casos que o aumento progressivo na concentração do ácido pode fazer com que a quantidade de sítios ácidos aumente até um limite e depois o número desses sítios começa a decrescer, devido à grande decomposição da estrutura do argilomineral. Em outros casos, ocorre aumento no número de sítios ácidos, em detrimento da diminuição da sua força ácida (VACCARI, 1999; KOMADEL e MADEJOVÁ, 2006; BHORODWAJ e DUTTA, 2011; ZHOU, 2011; KOMADEL, 2016; TIMOFEEVA et al., 2016).

Outra variável no processo de ativação ácida é a temperatura de calcinação do argilomineral após o tratamento com o ácido. As maiores temperaturas de calcinação do material ativado tendem a aumentar a força ácida, porém podem diminuir o número de sítios ácidos. A maior força ácida se deve à remoção das águas de hidratação que saturam os sítios ácidos, deixando esses mais livres para sua interação com outros compostos, já a redução do número de sítios é consequência da modificação da estrutura do argilomineral. Ainda, temperaturas muito drásticas podem levar ao colapso da estrutura do filossilicato (BHORODWAJ e DUTTA, 2011; KOMADEL, 2016).

A composição do argilomineral também afeta a sua estabilidade contra o ataque ácido, já que as lamelas trioctaédricas (compostas por unidades de Mg₃(OH)₆) são atacadas muito mais rápido que as dioctaédricas (constituídas por Al₂(OH)₆). Esse efeito ocorre devido ao fato de que no processo de ativação ácida, o oxigênio presente nas bordas do argilomineral tem a tendência de aproximar os prótons do ácido, o que causa enfraquecimento e posterior quebra das ligações do oxigênio ao metal, fenômeno chamado de “ataque de borda” (“*edge attack*”). Sendo assim, pelo fato do cátion Al³⁺ ser menor (0,51 Å) em relação ao Mg²⁺ (0,66 Å), a ligação Al-O é mais curta e mais forte que a ligação Mg-O, portanto sua quebra é menos favorecida. Além disso, pelo mesmo efeito, a taxa de dissolução de argilominerais dioctaédricos em ácidos aumenta à medida que esses apresentam mais substituições de Al³⁺ por Mg²⁺ ou Fe³⁺ (0,60 Å) (STEUDEL et al., 2009; KOMADEL, 2016).

Outras características dos argilominerais interferem na ativação ácida, por exemplo, materiais não expansíveis como caulinitas podem ser mais resistentes ao ataque ácido do que montmorilonitas, devido à impossibilidade do ácido penetrar no espaço interlamelar não expansível. Ainda, um fato constatado é que a remoção dos cátions (Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+}) não tem relação com estes se encontrarem em folhas tetraédricas ou octaédricas. Já foi demonstrado que o mesmo cátion é removido em taxas similares de folhas tetraédricas e octaédricas, enquanto que o Si^{4+} das folhas tetraédricas permanece inalterado (STEUDEL et al., 2009; KOMADEL, 2016).

O efeito esperado da ativação ácida de um argilomineral é um material resultante com área específica e volume de poros diferentes daqueles do precursor, o que ocorre como consequência da abertura das bordas dos cristais do argilomineral. Além disso, podem se formar sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Os sítios ácidos de Brønsted podem ser originados pela substituição dos cátions compensadores de cargas que se encontram na região interlamelar por íons hidrônio (H_3O^+). O aumento da acidez de Brønsted pode ser também um resultado do rompimento de ligações Si-O-Si e Al-O-Al em sítios localizados nas bordas dos cristais, que causam a descontinuação do cristal e os metais das bordas acabam ficando com menos ligantes do que o necessário para completar a sua esfera de coordenação. Desta forma, esses metais, chamados de coordenativamente insaturados, irão reagir com a água para completar seus 18 elétrons na camada de valência formando grupamentos como silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) e aluminol ($\equiv\text{Al-OH}$), em que \equiv representa a aresta do argilomineral (FIGURA 34) (LAMBERT e PONCELET, 1997; STEUDEL et al., 2009; MANGONI, DIAS e CONSTANTINO, 2015; KOMADEL, 2016).

Conforme apresentado na FIGURA 34, os grupos silanol e aluminol podem atuar como ácidos ou como bases de Brønsted, dependendo do valor do pH do meio. O silanol é considerado um dos sítios ativos mais abundantes e, portanto, o principal responsável pela atividade catalítica dos argilominerais ativados. O pKa do silanol varia desde 4 até 11, de acordo com a espécie a que estiver ligado, uma vez que quanto mais deficiente em elétrons esta espécie for, mais facilmente o silanol se dissociará, sendo o contribuinte majoritário da acidez do material (KAROL et al., 1979; STEUDEL et al., 2009; MANGONI, DIAS e CONSTANTINO, 2015; KOMADEL, 2016; FONSECA et al., 2018).

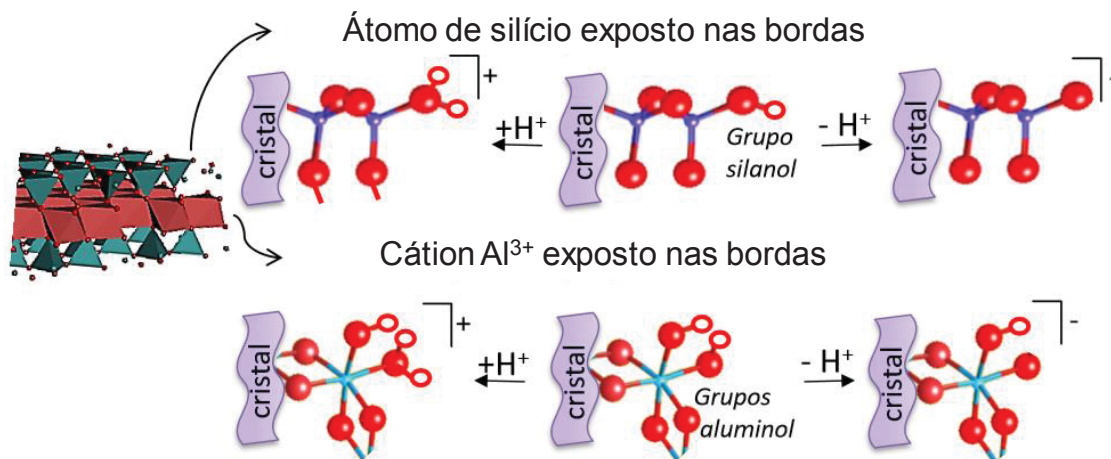


FIGURA 34 - SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED NAS BORDAS DOS ARGILOMINERAIS: GRUPOS SILANOL E ALUMINOL. FONTE: Mangoni, Dias e Constantino, 2015.

Os cátions metálicos das folhas tetraédricas e octaédricas, tais como Al^{3+} e Mg^{2+} , podem atuar como ácidos de Lewis, quando o Al^{3+} está em uma folha tetraédrica ligado somente à quatro oxigênios ou quando ocorre a quebra das bordas dos cristais dos argilominerais e esses cátions se tornam coordenativamente insaturados. Durante o ataque ácido ocorre a lixiviação parcial de alumínio e magnésio, que estão em maior parte nas folhas octaédricas, o que gera octaedros vagos e expõe sítios ácidos de Lewis como o que está representado de forma simplificada na FIGURA 35. Nesses sítios, a acidez é influenciada pelo grau de hidratação do argilomineral, uma vez que quanto menor for esse grau, maior será a acidez do sítio, porque assim há menos chances de ocorrer a interação dos metais com moléculas de água que saturam a sua esfera de coordenação. Outro fator que afeta a acidez dos sítios de Lewis é a natureza do cátion, visto que Al^{3+} é mais ácido que Mg^{2+} em função de sua maior razão carga/raio e decorrente maior atração dos elétrons pelo seu núcleo (LAMBERT e PONCELET, 1997; MANGONI, DIAS e CONSTANTINO, 2015).

Pesquisadores relataram a ativação ácida de diferentes argilominerais (caulinita, montmorilonita, saponita, paligorskita), bem como o emprego de montmorilonitas ativadas por ácido disponíveis comercialmente (MMT K10 e KSF) para a catálise de reações que requerem sítios ácidos (CHITNIS e SHARMA, 1997; VARMA, 2002; HART e BROWN, 2004; VILCOCCQ et al., 2015; UZOCHUKWU e FIALIPS, 2017). Portanto, argilominerais submetidos ao ataque ácido podem ser investigados como catalisadores para processos químicos importantes, dentre estes se destacam as reações de

esterificação, cujos produtos têm diversas aplicações, como biocombustíveis, surfactantes, aditivos plastificantes e lubrificantes (REZENDE et al., 2012; ZATTA et al., 2014).

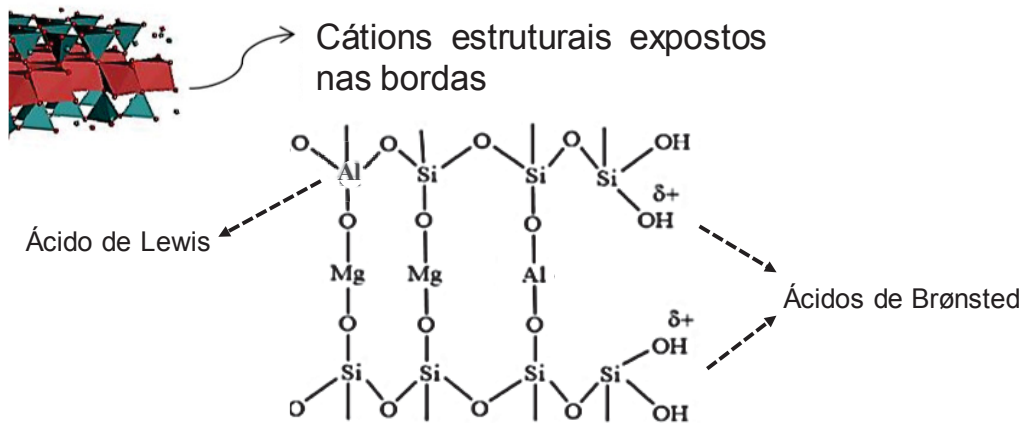


FIGURA 35 - BORDAS DOS ARGILOMINERAIS COM SÍTIOS ÁCIDOS DE: LEWIS - ALUMÍNIO COORDENATIVAMENTE INSATURADO; E DE BRØNSTED – SILANÓIS. ALGUMAS LIGAÇÕES DOS MAGNÉSIOS E ALUMÍNIOS OCTAÉDRICOS FORAM OMITIDAS. FONTE: Adaptado de Mangoni, Dias e Constantino (2015).

1.4 USO DE ARGILOMINERAIS ATIVADOS COM ÁCIDOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

O emprego de montmorilonitas ácidas comerciais como catalisadores na esterificação do ácido oleico com etileno glicol foi relatado por Chaari et al. (2017). Os argilominerais utilizados foram as montmorilonitas KSF/O, KSF, KP10 e K10, que possuem as respectivas áreas específicas de 117, 30, 169 e 24 m² g⁻¹. Os autores constataram que o principal fator que influenciou na atividade catalítica desses sólidos em uma esterificação foi a acidez do catalisador, que foi mensurada pelo pH dos catalisadores em dispersões aquosas (10% m v⁻¹), sendo que outras propriedades físicas, como a área específica não apresentaram efeitos significativos na conversão do ácido graxo. Desta forma, nas condições de razão molar de 1:2 de ácido oléico:etileno glicol, 10% de catalisador em relação à massa de ácido oléico e 150 °C por 5 h, as conversões de ácido graxo obtidas foram de 85% com o catalisador K10, 90% com KP10 e de 95% com KSF/O e com KSF, sendo que o pH dos materiais foram 4,5, 1,8, 1,5 e 1,3 para K10, KP10, KSF e KSF/O, respectivamente.

Ainda no estudo de Chaari et al. (2017), quando as mesmas condições empregadas com etileno glicol foram utilizadas na esterificação do ácido oléico com glicerol catalisada por KSF a conversão decresceu para 75%, o que foi atribuído a alta viscosidade e ao efeito estérico causado pelo tamanho da molécula de glicerol. Todavia, foi alcançada certa seletividade ao monoacilglicerol (monooleína), porque os teores obtidos desse composto foram de aproximadamente 43,5%. Nesse trabalho foi demonstrada a eficiência de argilominerais ácidos na catálise da esterificação com poliálcoois. No entanto, pouco se conhece sobre as condições de obtenção de tais catalisadores e seu custo é elevado em comparação à uma bentonita natural, conforme citado anteriormente (SIGMA, 2020; BENTONISA, 2020).

No trabalho de Venkatesha, Bhat e Prakash (2016) uma montmorilonita americana (American montmorillonite GK-129) foi ativada por sua dispersão em diferentes ácidos orgânicos, ácido metanossulfônico (MSA), ácido fenoldissulfônico (PDSA) e ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA), a 120 °C sob irradiação de micro-ondas. O aumento na área específica e no volume de poros dos materiais seguiu a ordem de ácidos utilizados na ativação PDSA>MSA>PTSA, sendo que esta também foi a ordem da capacidade do ácido em proporcionar o incremento na acidez do material. Tais resultados foram relacionados à maior força ácida do PDSA, que apresenta dois grupos sulfônicos em sua estrutura.

Os catalisadores produzidos por Venkatesha, Bhat e Prakash (2016) foram empregados na acetilação do glicerol, que apresentou a melhor condição de temperatura de 120 °C, 60 min de reação, 1 g de catalisador e razão molar de glicerol: ácido acético de 1:3, em que as conversões de glicerol obtidas foram similares para todos os sólidos (>90%), porém alcançou-se a maior seletividade para triacetina (56%) com o argilomineral ativado com PDSA. Esse estudo apresentou a possibilidade de se ajustar a seletividade de argilominerais ativados por ácidos e uma boa correlação entre as suas propriedades e a seletividade. Todavia, não foi avaliada a viabilidade econômica do processo de ativação ácida, visto que um método de aquecimento não convencional foi utilizado (irradiação de micro-ondas), além de reagentes, como MSA (R\$ 220,00 por 100 mL⁻¹), PDSA (R\$ 111,00 g⁻¹) e PTSA (R\$ 154,00 por 100 g⁻¹), que são onerosos em relação ao ácido fosfórico (R\$ 155,00 L⁻¹) (SIGMA, 2020).

Dal Bosco et al. (2016) realizaram a ativação ácida (H_2SO_4 a temperatura ambiente por 24h) de uma amostra comercial de argilomineral pilarizado com óxido de alumínio. Os autores observaram que mesmo com a redução da área específica de 250 para $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o material teve aumento na acidez de $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$ ($4,4 \text{ } \mu\text{mol m}^2$) para $2,3 \text{ mmol g}^{-1}$ ($23 \text{ } \mu\text{mol m}^2$), que foi avaliada através da medição da dessorção de amônia em temperatura programada. Posteriormente, o catalisador foi empregado na esterificação do glicerol com ácido caprílico a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e a conversão de glicerol obtida foi de 62% em 5 h, resultado similar ao obtido com Amberlyst-15 nas mesmas condições. Ainda, alcançaram a total conversão do glicerol com $150 \text{ }^\circ\text{C}$, razão molar de ácido caprílico: glicerol de 8:1, 5% de catalisador e 5 h. Nessas condições o catalisador manteve atividade catalítica por até quatro ciclos de reuso e os conteúdos de monocaprilina, dicaprilina e tricaprilina obtidos foram de 27, 43 e 30%, respectivamente. Nesse trabalho foi alcançada maior seletividade para o diacilglicerol que é muito empregado em aditivos de alimentos, porém a modificação do argilomineral estudado tende a reduzir muito a viabilidade do processo se o seu reuso não for garantido por vários ciclos de reação, visto que esse pode custar até R\$ 514,00 cada 25 g (SIGMA, 2020).

No trabalho de Rezende e Pinto (2016) um argilomineral natural de Boa Vista (PB) foi ativado com H_2SO_4 a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. O material não sofreu nenhum tratamento prévio para remoção de quartzo, matéria orgânica ou qualquer outra impureza. Na reação entre ácido esteárico e metanol, a conversão obtida foi de até 93% do éster metílico, utilizando a razão molar 1:3 de ácido esteárico: metanol, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4 h. Nessa pesquisa foi demonstrada a eficiência de um argilomineral natural ativado por ácido em reações de esterificação. Todavia, o fato do material não ter sido purificado provavelmente interferiu na sua utilização, uma vez que uma grande quantidade de argilomineral ativado (17% em relação à massa do ácido graxo) foi necessária para apresentar tal atividade catalítica e quando essa quantidade foi reduzida para aproximadamente 13%, a conversão obtida foi de apenas 64%.

No estudo de Rezende e Pinto (2016) bem como nos demais citados (DAL BOSCO et al., 2016; CHAARI et al., 2017) pouco se conhecia sobre a estrutura do material antes de sua ativação, o que dificultou a interpretação de seus efeitos nas propriedades finais dos materiais. Apesar do uso de H_2SO_4 ser vantajoso em relação ao

HCl devido ao menor custo e maior segurança na manipulação, o processo ainda gera resíduos de ácido que necessitam de tratamento, diferentemente do emprego de H_3PO_4 que origina resíduos que podem ser utilizados em fertilizantes.

A ativação de uma montmorilonita com H_3PO_4 foi estudada por Zatta, Ramos e Wypych (2013) e o material empregado foi uma montmorilonita STx-1 (Texas, USA) distribuída pela *Clay Minerals Society*. Esse argilomineral apresenta composição química bem conhecida e é composto somente por montmorilonita (73%), quartzo e seus polimorfos (CASTELLINI et al., 2017). O procedimento de ativação ácida foi realizado com diferentes concentrações de solução de H_3PO_4 (0,5, 1, 2, 4 mol L^{-1}) e tempos de reação (1, 2, 3 e 4 h). As propriedades estruturais resultantes obtidas foram dependentes da concentração de ácido, uma vez que em concentrações acima de 1 mol L^{-1} , a lixiviação de cátions octaédricos foi alta, obtendo-se maiores quantidades de sílica amorfa, o que gerou menores áreas específicas e volumes de poros em relação às condições mais amenas.

Após a produção dos catalisadores oriundos da ativação ácida de montmorilonitas, Zatta, Ramos e Wypych (2013) empregaram tais materiais na esterificação metílica do ácido láurico e o melhor resultado (96% de ésteres) foi alcançado com o argilomineral ativado com a solução de 0,5 mol L^{-1} de ácido por 2 h. Os autores atribuíram tal resultado à menor lixiviação de Al^{3+} e Mg^{2+} desse catalisador em relação àqueles produzidos em condições mais drásticas de ativação ácida da montmorilonita, isto é, concentrações de H_3PO_4 superiores a 0,5 mol L^{-1} e 3 ou 4 h de reação. As condições mais brandas de ativação ácida proporcionaram um material com valores adequados de área específica, volume de poros e acidez para a reação estudada. Além disso, o sólido foi recuperado e reutilizado por quatro ciclos de reação consecutivos sem perdas significativas de sua atividade catalítica. Neste caso, a caracterização do material permitiu uma boa correlação entre as propriedades e a atividade catalítica, o que foi facilitado pelo fato do material empregado ser bem conhecido na literatura e de composição simples. Ainda, as esterificações foram realizadas com um monoálcool de cadeia curta, que não apresenta as adversidades relatadas para o glicerol, como elevada viscosidade e menor nucleofilidade devido a efeitos estéricos.

As questões supracitadas relacionadas à abundância de argilominerais do grupo das esmectitas, preço atrativo e as propriedades catalíticas dessas após a ativação ácida estimularam o desenvolvimento deste trabalho. Em adição a isso, a literatura carece de informações sobre a estrutura de argilominerais naturais de composição variada e os efeitos dessa composição no resultado de uma ativação ácida. Ainda, a ativação ácida proposta trata-se de um processo de operação simples, porque consiste de apenas um aquecimento da dispersão do argilomineral em uma solução de H_3PO_4 sob agitação. O processo também é ambientalmente amigável, devido ao fato de não existirem grandes problemas relacionados à disposição dos resíduos de fosfato, uma vez que esses podem ser utilizados em fertilizantes, como já supracitado (BHORODWAJ e DUTTA, 2011; NAGENDRAPPA, 2011).

É de interesse estudar o emprego de argilominerais ácidos em processos que gerem produtos de valor agregado, como os ésteres. Em especial a esterificação do glicerol com diferentes ácidos carboxílicos, que é um procedimento ainda pouco estudado com o emprego de tais sólidos, que podem servir como catalisadores eficientes na promoção de seletividade ao acilglicerol requerido. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar por meio de diversas técnicas as propriedades de três argilominerais naturais brasileiros antes e após sua purificação e, então, após sua ativação com ácido fosfórico. Além disso, a atividade catalítica dos argilominerais ácidos foi estudada em reações de esterificação com o propósito de correlacionar os resultados com as propriedades dos catalisadores e verificar a possibilidade de sua recuperação e reuso, o que reduz resíduos e custos do processo em geral.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Empregar argilominerais brasileiros ativados com ácido fosfórico como catalisadores em meio heterogêneo para reações de esterificação do glicerol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I. Purificar três argilominerais e classificá-los mineralogicamente por meio de análise por diferentes técnicas analíticas.

II. Modificar os argilominerais por meio de tratamento com ácido fosfórico e caracterizá-los, antes e após o uso como catalisadores.

III. Avaliar a atividade catalítica dos argilominerais ativados com ácido fosfórico em reações de esterificação entre diferentes álcoois (metanol, etanol, butanol e glicerol) e ácidos carboxílicos (ácido acético e láurico).

IV. Produzir acilgliceróis por meio de reações de esterificação catalisadas pelos argilominerais modificados sob aquecimento de micro-ondas e caracterizar os produtos de reação.

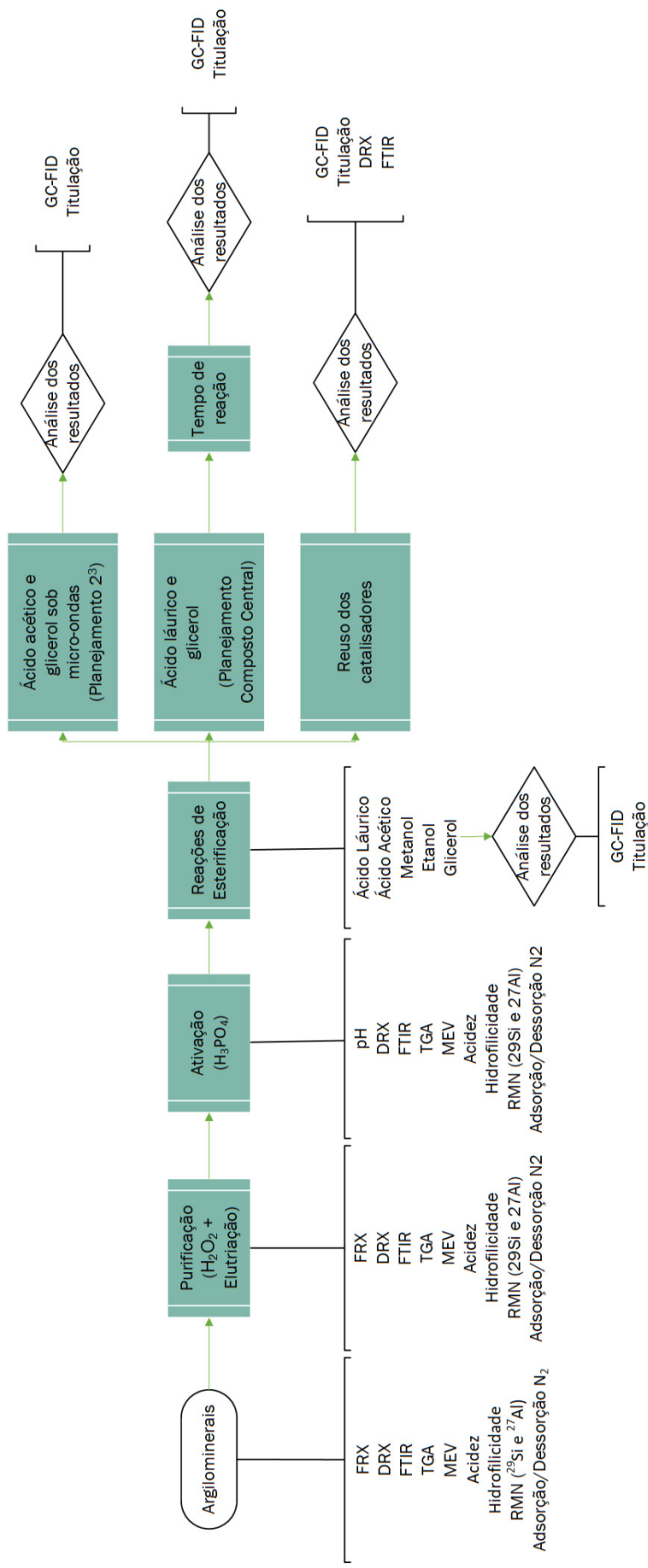
V. Produzir acilgliceróis por meio de reações de esterificação catalisadas pelos argilominerais modificados sob aquecimento convencional e caracterizar os produtos de reação.

VI. Otimizar as reações do item III por meio de planejamentos fatoriais e posterior análise estatística.

VII. Avaliar o reuso dos catalisadores nas melhores condições de reação.

3 ETAPAS DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido em etapas que estão ilustradas na FIGURA 36, onde é possível visualizar os principais procedimentos experimentais utilizados para concluir os objetivos específicos propostos por esse projeto (item 2.2).



FRX – Fluorescência de raios X; DRX – Difração de raios X; FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier; TGA – Análise termogravimétrica; MEV – Microscopia Eletrônica de varredura; RMN (²⁹Si e ²⁷Al) – Ressonância magnética nuclear no estado sólido de ²⁹Si e de ²⁷Al; GC-FID – cromatografia a gás com detector de ionização de chama.

FIGURA 36 - ETAPAS DO PROJETO PROPOSTO PARA EMPREGAR ARGILOMINERAIS BRASILEIROS MODIFICADOS COMO CATALISADORES EM MEIO HETEROGÊNEO PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Amostras de três argilominerais naturais (AVL, Aço AP e Verde Lodo) foram fornecidas pela Bentonisa do Nordeste e são provenientes da Mina Bravo, localizada no Município de Boa Vista, PB. O argilomineral modificado comercial, montmorilonita K10[®] (MMT K10), que é produzido em larga escala a partir da ativação ácida da montmorilonita (REZENDE et al., 2012) foi obtido da Sigma Aldrich (St. Louis, EUA). Os álcoois (metanol, etanol, butanol e glicerol) e os ácidos carboxílicos (ácidos acético e láurico) foram comprados da Sigma (St. Louis, EUA) ou da Vetec (Rio de Janeiro, BR). Os demais materiais foram adquiridos e utilizados conforme discriminado nas metodologias.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Teor de água nos álcoois e nos ácidos carboxílicos

O teor de água dos álcoois e dos ácidos carboxílicos empregados nas reações foi determinado de acordo com a metodologia AOCS Ea 8-58.34 pelo método coulométrico (10 µg - 100 mg H₂O) em Karl Fischer KEM EBU (Kyoto Electronics Manufacturing, Tokyo, Japão), modelo MKC-610-DT (AOCS, 2009).

4.2.2 Índice de acidez nos ácidos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos empregados nas reações de esterificação tiveram sua acidez analisada em triplicata por titulação baseada na norma AOCS Ca 5a-40 (AOCS, 1989). Para isto, pesou-se analiticamente aproximadamente 0,7 g de amostra, que foi dissolvida em 20 mL de etanol e acrescentou-se 3 gotas de uma solução etanólica de fenolftaleína a 1% (m v⁻¹). A amostra foi titulada com uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH padronizada e o seu teor foi calculado com a equação (16),

$$\%Acidez = \frac{V \cdot M \cdot F}{m} \quad (16)$$

em que %Acidez é a porcentagem de ácidos carboxílicos livres na amostra, expressa em relação a cada ácido titulado, M é a massa molar do respectivo ácido a ser titulado (em dag), V é o volume da solução de NaOH gasto na titulação (em mL), F é fator de correção da solução de NaOH (concentração confirmada na padronização) e m é a massa de amostra (em g).

4.2.3 Purificação dos argilominerais naturais

Inicialmente, as amostras de argilominerais foram maceradas com o auxílio de pistilo e almofariz de porcelana. Em seguida, uma determinada massa de material foi pesada em um béquer no qual adicionou-se H₂O₂ (30% v v⁻¹, Biotec[®]) na proporção 1:3 de massa de argilomineral (g) por volume de H₂O₂ (mL) e a mistura foi mantida sob agitação mecânica vigorosa por 24 h na temperatura ambiente. Posteriormente, o material foi centrifugado e o precipitado obtido foi lavado exaustivamente com água desionizada. Os materiais foram, na sequência, submetidos ao processo de elutriação, em que uma dispersão de aproximadamente 20 g de argilomineral em 500 mL de água foi colocada em uma coluna elutriadora de 63,5 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro interno (FIGURA 37) e mantida por 2 h sob fluxo de N₂. Então, a fração menos densa foi coletada, lavada com água destilada e seca em estufa a 110 °C por 24 h e o restante da dispersão foi descartada.

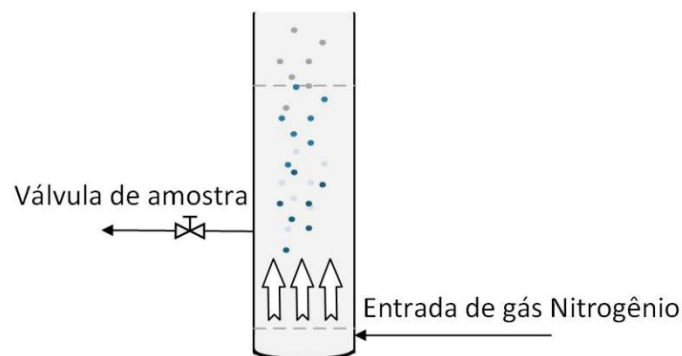


FIGURA 37 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COLUNA DE ELUTRIAÇÃO UTILIZADA PARA A PURIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS.

4.2.4 Ativação ácida dos argilominerais naturais

O argilomineral purificado, seco, na forma de pó fino, foi misturado com uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 em um balão de fundo chato acoplado a um condensador de refluxo. As reações foram conduzidas na proporção 1:4 (g de sólido por mL de solução) sob agitação magnética vigorosa e temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Ao término as amostras foram filtradas e lavadas com água destilada até pH próximo a 7, secas em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e, posteriormente, em mufla a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (ZATTA, RAMOS e WYPYCH, 2013).

4.2.5 Caracterização dos argilominerais

4.2.5.1 Fluorescência de raios X

As análises de espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas para os argilominerais *in natura* e purificados. Além disso, os argilominerais naturais foram submetidos à troca catiônica por meio de sua lavagem por três vezes com uma solução aquosa de NaCl (3 mol L^{-1}) para serem posteriormente analisados pela mesma técnica. As medidas foram feitas em equipamento Panalytical, modelo Axios Max, com tubo de 3 kW e alvo de ródio (Rh) no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR/UFPR). Para isto, as amostras foram moídas por 30 s em um pulverizador e secas em estufa por 24 h. Em seguida, foram utilizados 7 g da amostra e 1,4 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, que foram depositados em uma prensa mecânica para formação de uma pastilha. Por fim, a pastilha foi fundida, esfriada e as medidas realizadas sobre sua superfície.

4.2.5.2 Determinação de perda ao fogo

A determinação de perda ao fogo dos argilominerais *in natura* e purificados foi realizada com aproximadamente 2,0 g das amostras acondicionadas em cadinhos de porcelana, previamente calcinados e tarados. Posteriormente, cada amostra foi submetida a uma temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. A porcentagem de material perdido

foi obtida pela diferença de massa entre o cadinho contendo os óxidos resultantes e o cadinho vazio. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR/UFPR).

4.2.5.3 Análises termogravimétricas

A análise de termogravimetria (TGA) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG) das amostras de MMT K10, argilominerais *in natura*, purificados e ativados com ácido fosfórico foram realizadas no equipamento Netzsch, modelo STA449F3 Jupiter. Aproximadamente 5 mg de cada amostra foram acondicionados em cadinhos de alumina e analisadas de 20 °C até 1000 °C na taxa de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂/O₂ a um fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.2.5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de MMT K10, argilominerais *in natura*, purificados e ativados com ácido fosfórico foram realizadas em um equipamento BOMEM Michelson MB1000 series. Para isto, pastilhas de brometo de potássio (P.A. mín. 99%) foram preparadas pela mistura de 1% (m m⁻¹) da amostra em KBr seco e prensagem a 8 ton. As análises foram realizadas no modo de transmissão, na faixa de 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 32 varreduras.

4.2.5.5 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X de pó (DRX) em modo de reflexão foram realizadas em porta amostras de vidro, onde foram depositados os materiais: MMT K10, argilominerais *in natura*, purificados e ativados com ácido fosfórico. Para essa análise foi utilizado um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 a 40 kV, 20 mA e fonte de radiação de Cu, α de 0,15418 nm (λ). As amostras da MMT K10 e dos demais materiais foram analisadas com velocidade de varredura de 1° min⁻¹ de 3 a 65° (2 θ), enquanto que

a caracterização dos materiais purificados foi realizada no mesmo equipamento em 4 etapas (descritas nos subitens seguintes).

4.2.5.5.1 Identificação das fases cristalinas presentes e da distância interplanar

Medida com velocidade de varredura de 1° min^{-1} de 3 a 65° (2θ) das amostras purificadas.

4.2.5.5.2 Identificação da distância interplanar basal

Medida com velocidade de varredura de 1° min^{-1} de 3 a 28° (2θ) das amostras purificadas, calcinadas a 550° C por 2 h e preparadas pela troca de cátions por Mg^{2+} por meio da sua lavagem por três vezes com uma solução aquosa saturada de MgCl_2 (3 mol L^{-1}) seguida de saturação com etilenoglicol (adaptado de LIM e JACKSON, 1986).

4.2.5.5.3 Identificação da esmectita dioctaédrica ou trioctaédrica

Observação da reflexão 060, após medidas nas amostras purificadas na faixa de $58 - 64^\circ$ (2θ).

4.2.5.5.4 Diferenciação entre os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, nontronita e beidelita)

Medida em DRX com velocidade de varredura de 1° min^{-1} de 3 a 28° (2θ) das amostras purificadas preparadas pela troca com Li^+ por meio da sua lavagem por três vezes com uma solução aquosa saturada de LiCl (3 mol L^{-1}), seguida de saturação com etilenoglicol, conforme o método descrito por Greene-Kelly (1953), adaptado por Lim e Jackson (1986).

4.2.5.5.5 Saturação com etilenoglicol

Para o preparo das amostras saturadas com etilenoglicol dos itens 4.2.5.5.2 e 4.2.5.5.4 primeiramente foi feita uma dispersão de argilomineral em água destilada na proporção de 60 mg mL^{-1} , esta foi depositada sobre uma lâmina de vidro e foi seca em estufa a 105° C por 24 h. A lâmina de vidro contendo a dispersão do argilomineral seca foi posicionada dentro de um recipiente contendo 100 mL de etilenoglicol sobre um

suporte que impedia seu contato direto com o glicol e o recipiente foi coberto e colocado em estufa a 90 °C por 5 h (LIM e JACKSON, 1986).

4.2.5.6 Análise textural por adsorção/dessorção de N₂

O analisador de sorção de gás (Quantachrome, modelo Nova 2000e) foi empregado para a obtenção de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras de MMT K10, argilominerais *in natura*, purificados e ativados com ácido fosfórico. Anteriormente à análise as amostras foram acondicionadas em tubos submetidos a 150 °C sob vácuo por 2 h e, então, as análises foram realizadas sob temperatura de nitrogênio líquido (-196 °C). As isotermas de dessorção foram utilizadas para os cálculos das áreas específicas, que foram obtidas por meio do método com pontos múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (BET), e também para os cálculos dos volumes e dos tamanhos médios de poros, que empregaram o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Essas análises foram realizadas no Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ/UFPR) e no Laboratório de Catálise e Produção de Biodiesel (LabCatProBio/UFPR).

4.2.5.7 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão em energia

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR) utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), com uma tensão de 15 kV. As amostras de MMT K10, argilominerais *in natura*, purificados e ativados com ácido fosfórico foram depositadas em porta amostras com fita adesiva de cobre e cobertas com uma fina camada de ouro. As micrografias foram obtidas com ampliações de 500, 3000 e 10000 vezes. Além disso, as amostras tiveram suas composições químicas analisadas previamente à sua cobertura com ouro pela técnica de espectroscopia por dispersão em energia (EDS), utilizando-se um equipamento Thermo Noran e o software Noran System Six.

4.2.5.8 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido

As análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) das amostras de MMT K10 e dos argilominerais antes e após o tratamento com ácido fosfórico foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (DQUI/UFJF). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III HD operado num campo de 7,04 T (78,9 MHz), utilizando uma sonda CPMAS de dois canais e rotores zircônia de 4 mm.

As análises do núcleo de ^{27}Al foram feitas por meio de experimento *onepulse*, com um pulso de $\pi/6$ de 1,33 μs , intervalo de reciclo entre pulsos de 1,0 s e 1024 aquisições. Neste caso, as amostras foram giradas a 10000 Hz e uma amostra sólida de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi utilizada como referência externa (^{27}Al , $d = 0,0$ ppm). Para o núcleo de ^{29}Si , os espectros foram adquiridos por meio de experimento HPDEC (pulso de desacoplamento de alta potência), com um pulso de 3,35 μs , intervalo de pulsos de 10 s e 3072 aquisições. A referência externa foi uma amostra sólida de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (^{29}Si , $d = -91,5$ ppm) e as amostras foram giradas a 5000 Hz.

4.2.5.9 Caracterização da acidez

A caracterização dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted-Lowry dos argilominerais *in natura*, purificados, ativados e da MMT K10 foi realizada pela adsorção de piridina nas amostras, que interage com os sítios ácidos conforme demonstrado na FIGURA 38, seguida de análise por espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT).

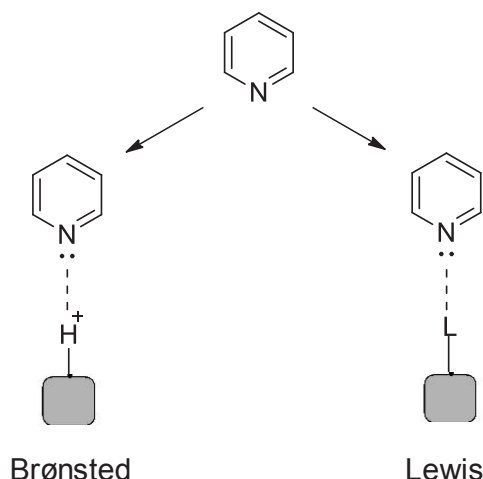


FIGURA 38 – INTERAÇÃO DA PIRIDINA COM OS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E DE LEWIS DOS ARGILOMINERAIS.

O preparo das amostras foi realizado pela maceração de cerca de 1,0 g dessas em almofariz e tratamento térmico a 250 °C por 2 h. Após, as amostras foram imediatamente expostas a uma atmosfera de piridina, em um dessecador, até atingir o equilíbrio (aproximadamente 2 h). Em seguida, os sólidos foram transferidos para uma vidraria do tipo “U” e as moléculas de piridina adsorvidas fisicamente foram removidas por fluxo de N₂. Por fim, os sólidos foram analisados por DRIFT, em que os espectros foram adquiridos em um equipamento Bruker Vertex 7,0 na faixa de 1700 a 1400 cm⁻¹, que operou com acumulação de 32 varreduras e com resolução de 4 cm⁻¹. Tais procedimentos são ilustrados na FIGURA 39.

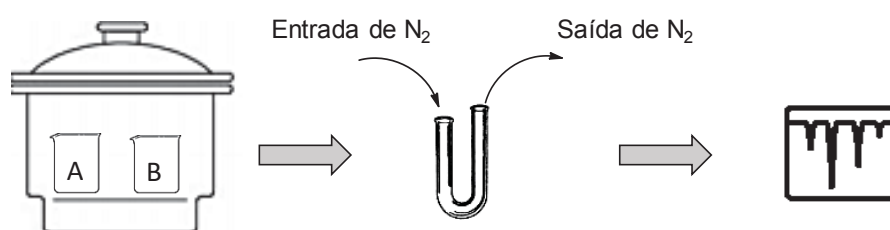


FIGURA 39 – PROCEDIMENTO PARA A ADSORÇÃO DE PIRIDINA E ANÁLISE POR DRIFT DA SUA INTERAÇÃO COM OS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E DE LEWIS EM ARGILOMINERAIS. A: BÉQUER COM A AMOSTRA DE ARGILOMINERAL; B: BÉQUER COM PIRIDINA.

As concentrações dos sítios ácidos de Lewis (1445 cm⁻¹) e de Brønsted-Lowry (1540 cm⁻¹) foram calculadas pelas equações (17) e (18) (EMEIS, 1993; CHAKRABORTY e VISWANATHAN, 1999).

$$C = \frac{2,22 \text{ Al (L) } R^2}{M} \quad (17)$$

$$C = \frac{1,67 \text{ Al (B) } R^2}{M} \quad (18)$$

Nas equações (17) e (18), C é a concentração de piridina em mmol por g de sólido, Al(B) ou Al(L) é a área integrada da banda de transmitância de B (Brønsted-Lowry) e L (Lewis), R é o raio do porta amostras (cm) e M é a massa da amostra (mg).

A densidade superficial dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted-Lowry foi calculada com a equação (19), em que D é a densidade superficial de piridina em μmol por m^2 de sólido, C é a concentração de piridina em mmol por g de sólido para os respectivos sítios ácidos de Brønsted-Lowry ou Lewis e AS é a área superficial específica do sólido ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

$$D = \left(\frac{C}{AS} \right) \cdot 1000 \quad (19)$$

A acidez dos catalisadores também foi relacionada ao seu pH, que foi medido em triplicata na temperatura ambiente, em um pHmetro de bancada Ion pHB 500. Para isto, foi preparada uma dispersão de 3 mg mL^{-1} de catalisador (MMT K10 e argilominerais ativados) em água desionizada (pH 7).

4.2.5.10 Hidrofilicidade

A hidrofilicidade dos argilominerais *in natura*, purificados, ativados e da MMT K10 foram determinadas pela adsorção de tolueno e de água nestes materiais, por meio de uma metodologia baseada no trabalho de Satyarthi, Srinivas e Ratnasamy (2010). Para tal, as amostras foram submetidas à dessorção térmica a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e imediatamente expostas à atmosfera de tolueno e água até o equilíbrio (aproximadamente duas semanas), em dessecador. O cálculo dos teores de tolueno e de água adsorvidos foi

realizado por meio do valor obtido por gravimetria de mmol de H₂O ou tolueno adsorvidos por área de sólido (m² g⁻¹). O índice de hidrofiliicidade (IH) foi calculado com auxílio da equação (20), onde M_{Água} corresponde aos mols de água adsorvidos por área de sólido e M_{Tolueno} aos mols de tolueno adsorvidos por área de sólido.

$$IH = \frac{M_{\text{Água}}}{M_{\text{Tolueno}}} \quad (20)$$

4.2.6 Reações de esterificação

4.2.6.1 Reações de esterificação entre diferentes álcoois e ácidos carboxílicos

As reações de esterificação com os catalisadores em meio heterogêneo empregaram os álcoois: metanol, etanol, butanol e glicerol; e os ácidos carboxílicos: ácidos acético e láurico. As reações foram realizadas em reator de Teflon de 15 mL do tipo autoclave, que foi recoberto com um revestimento metálico e inserido em um banho de óleo mineral para o seu aquecimento.

As condições de reação foram baseadas nos trabalhos de Zatta, Ramos e Wypych (2013) e de Rezendo e Pinto (2016). Dessa forma, foi estabelecida a quantidade de 3 g de catalisador para cada mol de ácido carboxílico. Assim, para que o volume do reator fosse sempre de aproximadamente 10 mL, as quantidades de catalisador, de ácido carboxílico e de álcool foram ajustadas de acordo com essa proporção em cada caso. O banho de óleo foi aquecido até a temperatura 120 °C, não sendo possível medir a temperatura no interior do frasco de reação, que pode ter sido inferior, devido ao efeito de isolamento térmico exercido pelo teflon. Então, o reator foi inserido no banho de óleo, quando foi iniciada a contagem do tempo de reação (1 ou 2 h) e a agitação magnética foi mantida fixa em 500 rpm. A razão molar de álcool: ácido carboxílico foi variada em 3:1 e 12:1. Além disso, em todos os casos foram realizadas reações controle, na ausência de catalisador.

4.2.6.2 Planejamento experimental para as reações de acetilação do glicerol

As reações entre o glicerol e o ácido acético foram realizadas em um reator de micro-ondas Discover Legacy® modelo 908005 da CEM Corporation (Carolina do Norte, USA), apresentado na FIGURA 40. A agitação foi fixada no nível máximo do equipamento e a potência foi modulada automaticamente para fornecer a temperatura requerida em cada experimento. Para isto, 11 reações de um planejamento experimental de dois níveis com três fatores (2^3) com triplicata do ponto central (nível 0) foram realizadas em ordem aleatória, empregando a MMT K10 como catalisador. A massa de glicerol foi fixada em (0,34 g ou 0,0037 mol) e inserida em um tubo de vidro de 7 mL com tampa do tipo septo. O tempo de reação foi mantido em 1 h e os valores investigados para a razão molar de ácido acético: glicerol, porcentagem de catalisador (em relação à massa de glicerol) e temperatura que estão apresentados na TABELA 4 foram baseados nos estudos de Kale *et al.* (2015) e de Venkatesha, Bhat e Prakash (2016).



FIGURA 40 – REATOR DE MICRO-ONDAS DISCOVER LEGACY® UTILIZADO NESTE TRABALHO.

TABELA 4 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS DE SEUS CÓDIGOS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^3 DA PRODUÇÃO DE ACETINAS CATALISADA POR MMT K10.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Razão molar (ácido acético:glicerol)	3:1	6:1	9:1
Porcentagem de catalisador (% m m ⁻¹ em relação à massa de glicerol)	5,0	7,5	10,0
Temperatura (°C)	60	75	90

As condições do planejamento experimental que proporcionaram os melhores resultados foram utilizadas em reações que empregaram os argilominerais ativados

produzidos neste trabalho. Tais condições foram empregadas também em reações catalisadas pelos sólidos sob aquecimento convencional (chapa de aquecimento com banho de óleo), com o uso de balões de fundo chato sob refluxo, com agitação magnética vigorosa. Controles também foram realizados na ausência de catalisador, sob ambos os sistemas de aquecimento, convencional e micro-ondas.

4.2.6.3 Planejamento experimental para as reações de esterificação do ácido láurico com glicerol

As reações de esterificação do ácido láurico com glicerol foram realizadas em um tubo de vidro com tampa esmerilhada de volume máximo de 15 mL com as condições estabelecidas por um planejamento experimental com quatro pontos axiais (0,-1; 0,1; -1,0; 1,0) e dois pontos centrais (0,0) (FIGURA 41), os quais geraram uma matriz de planejamento 2^2 de face centrada (

TABELA 5), que totalizou dez experimentos. O tempo de reação foi fixado em 2 h e a porcentagem do catalisador utilizado (AVL ativado) foi de 5% em relação à massa de ácido láurico, que foi fixada em 2,0032 g (0,01 mol). As condições utilizadas no planejamento de experimentos foram determinadas a partir de trabalhos prévios (HERMIDA, ABDULLAH e MOHAMED, 2011; CHAARI et al., 2017).

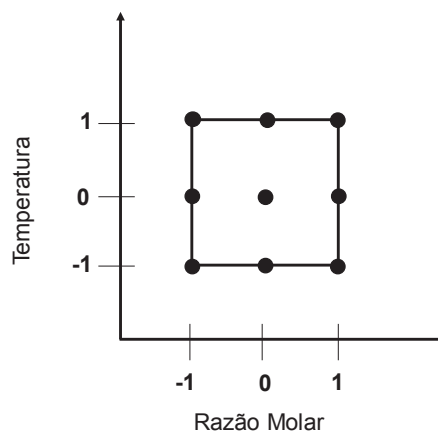


FIGURA 41 - DESENHO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE ÁCIDO LÁURICO E GLICEROL CATALISADAS POR AVL ATIVADO.

TABELA 5 - VARIÁVEIS INDEPENDENTES E NÍVEIS DE SEUS CÓDIGOS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO DE FACE CENTRADA DA ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO LÁURICO.

Variáveis	Níveis		
	1	0	-1
Temperatura (°C)	140	120	100
Razão molar (glicerol:ácido láurico)	3:1	6:1	9:1

As condições do planejamento experimental que forneceram os melhores resultados de conversão e de seletividade para a monolaurina foram empregadas em reações catalisadas pelos demais argilominerais ativados (Aço AP e Verde Lodo) e pela MMT K10. Além disso, tais condições foram utilizadas em reações controle, na ausência de catalisador.

As melhores condições de reação foram empregadas, ainda, em experimentos com AVL ativado e com o catalisador comercial (MMT K10) em diferentes tempos de reação, que foram de 15, 30, 60 e 120 min.

4.2.6.4 Recuperação e reuso dos catalisadores

Ao término das reações, os catalisadores foram removidos do meio por filtração simples e, posteriormente, lavados com a mistura de etanol:hexano (1:1 v v⁻¹) sob refluxo por três vezes sequenciais. Os sólidos foram secos em mufla a 250 °C por 2 h e caracterizados por FTIR e DRX, na sequência foram empregados em um novo ciclo de reação sem qualquer outro tratamento de ativação.

4.2.7 Caracterização dos produtos de reação

4.2.7.1 Índice de acidez

Ao término de cada reação de esterificação, a acidez das amostras de meio de reação foi analisada, em triplicata, por titulação baseada na norma AOCS Ca 5a-40, (AOCS, 1989). Para se obter o teor de ácido carboxílico consumido (%ACC) em cada

reação foi realizado o cálculo da fração percentual de ácido carboxílico no início de cada reação %ACI pela equação (21) e, em seguida, %ACC foi obtido com o auxílio da equação (22)

$$\%ACI = \frac{m_{AC}}{m_C + m_G} \cdot 100 \quad (21)$$

$$\%ACC = (\%ACI) - (\%AL) \quad (22)$$

em que m_{AC} e m_G são as massas (mg) de ácido carboxílico e glicerol adicionados no início da reação e %AL é a porcentagem de ácido carboxílico livre no final da reação.

4.2.7.2 Análises cromatográficas

Todas as amostras das reações que foram submetidas à cromatografia a gás com detecção de ionização por chama foram secas com sulfato de sódio anidro. Posteriormente, as amostras das reações de esterificação com glicerol foram derivatizadas de acordo com a norma EN 14105:2011 com *N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) da Sigma-Aldrich (CEN, 2011). As análises foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus equipado com amostrador automático AOC-20i em diferentes condições e colunas cromatográficas, conforme requerido para os analitos analisados. As colunas empregadas foram CP-WAX 58 FFAP, CP9078 Select Biodiesel e Zebron 5HT Inferno, que têm como temperaturas limite para uso 275 °C, 400 °C e 430 °C, respectivamente.

4.2.7.2.1 Análise dos ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos

A análise dos componentes ao final das reações de esterificação com monoálcoois foi realizada em coluna cromatográfica modelo CP-WAX 58 FFAP (50 m x 0,25 mm; 0,20 μm). Para isto, 1 μL de amostra foi injetado em modo de divisão de amostra de 1:10 (“split”). O gás de arraste utilizado foi o He (1,97 mL min⁻¹) e as temperaturas do injetor e do detector foram de 250 °C e 280 °C, respectivamente. A

temperatura do forno da coluna teve seu aquecimento programado com início de uma isoterma de 1 min a 100 °C, seguida de aquecimento até 195 °C a uma taxa de 25 °C min⁻¹, temperatura que foi mantida por 0,5 min e então foi elevada a 15 °C min⁻¹ até 230 °C, finalizando com 21 min nessa temperatura. A quantificação foi realizada com padrões verdadeiros de ácido láurico e Laurato de metila (Sigma-Aldrich) por meio de uma curva de calibração externa (FIGURA 42) construída na faixa de linearidade de 200 a 1500 ppm.

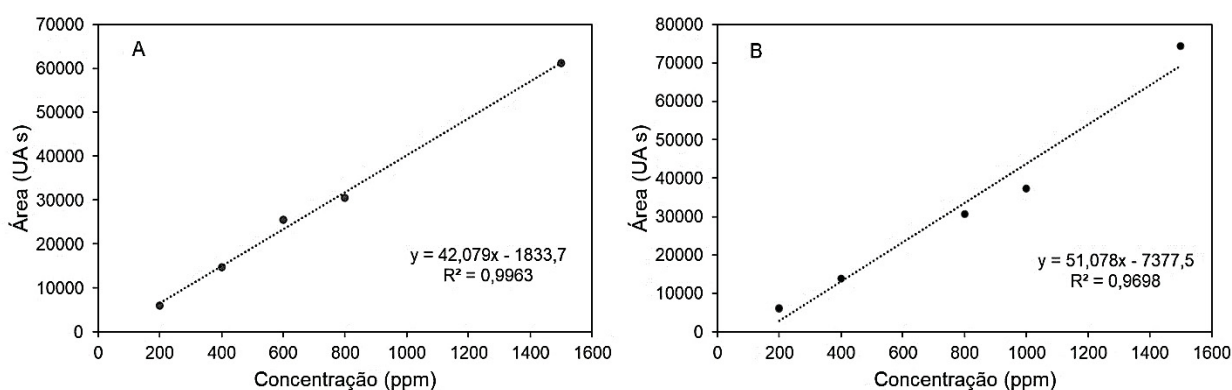


FIGURA 42 - CURVA DE CALIBRAÇÃO EXTERNA DE ÁCIDO LÁURICO (A) E DE LAURATO DE METILA (B).

4.2.7.2.2 Análise dos produtos da acetilação do glicerol

No caso das análises das amostras das reações de acetilação do glicerol, a coluna cromatográfica utilizada foi a CP9078 Select Biodiesel da Agilent (15 m x 0,32 mm; 0,45 µm) e o volume injetado foi de 1,0 µL no modo de divisão de 1:10 (“split”). O gás de arraste utilizado foi o He (6,76 mL min⁻¹) e as temperaturas do injetor e do detector foram de 250 °C e 280 °C, respectivamente. A programação de temperatura do forno da coluna foi iniciada em 100 °C, que foi mantida por 1 min, posteriormente ocorreu um aquecimento de 25 °C min⁻¹ até 175 °C, temperatura que manteve-se por 0,5 min, seguida de aquecimento até 200 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹ e finalizando nessa temperatura por 3 min.

A quantificação das acetinas foi realizada por calibração externa, utilizando uma curva (FIGURA 43) que foi criada com o padrão verdadeiro de triacetina (Sigma-Aldrich) na faixa de linearidade de 170 a 1350 ppm. A seletividade de cada acilglicerol (%mol) foi

determinada de acordo com a equação (23), onde S% é a seletividade de cada acilglicerol em mols, n_a são os mols do acilglicerol quantificados (mono-, di- ou triacilglicerol) e $\sum n_T$ é a soma dos mols dos acilgliceróis.

$$S\% = \left(\frac{n_a}{\sum n_T} \right) \cdot 100 \quad (23)$$

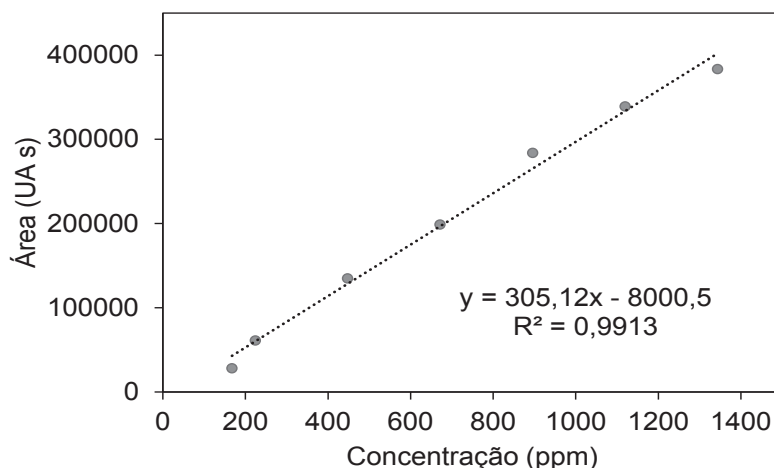


FIGURA 43 - CURVA DE CALIBRAÇÃO EXTERNA DE TRIACETINA.

4.2.7.2.3 Análise dos produtos da esterificação entre ácido láurico e glicerol

A análise dos componentes ao final das reações de esterificação do ácido láurico com glicerol foi realizada com a coluna cromatográfica modelo Zebtron 5HT Inferno (30 m x 0,32 mm; 0,10 μm). 1 μL de solução foi injetado em modo de divisão de amostra de 1:20 (“split”). O gás de arraste utilizado foi He (1,40 mL min^{-1}) e as temperaturas do injetor e do detector foram de 360 $^{\circ}\text{C}$ e 385 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A temperatura do forno da coluna foi programada com início em 100 $^{\circ}\text{C}$ e aquecimento a uma taxa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 110 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 min, em seguida um aquecimento de 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi estabelecido até atingir 215 $^{\circ}\text{C}$, temperatura que foi mantida por 5 min, então uma taxa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi empregada para aquecer até 350 $^{\circ}\text{C}$ e por fim em uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi aquecido até 385 $^{\circ}\text{C}$ e mantido nesta temperatura por 10 min.

A quantificação de mono-, di- e trilaurina foi realizada por calibração externa, utilizando uma curva (FIGURA 44) que foi criada com os padrões verdadeiros de monolaurina, dilaurina e trilaurina (Sigma-Aldrich) na faixa de linearidade de 100 a 1800

ppm. A seletividade de cada acilglicerol (%mol) também foi determinada de acordo com a equação (23) (item 3.7.2.2).

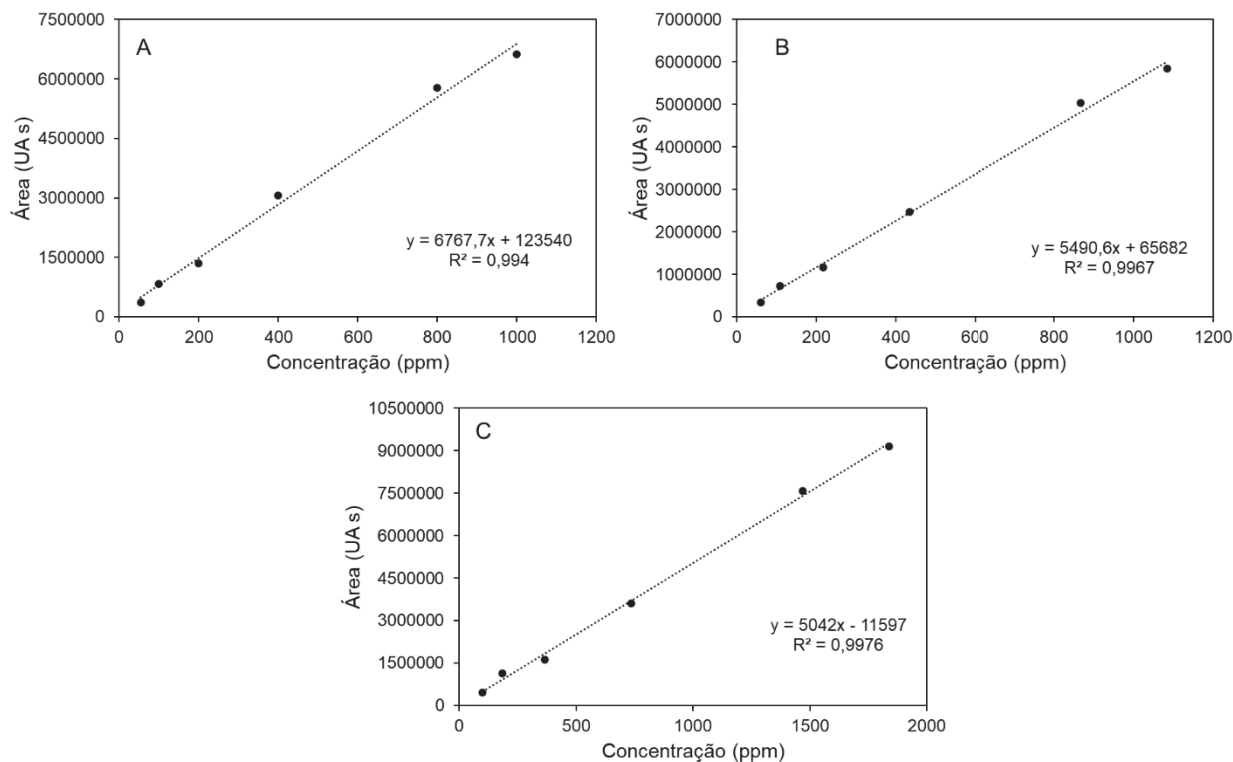


FIGURA 44 - CURVA DE CALIBRAÇÃO EXTERNA DE MONOLAURINA (A); DE DILAURINA (B) E DE TRILAURINA (C).

4.2.8 Tratamento estatístico dos dados

O tratamento estatístico dos dados oriundos dos estudos univariados foi realizado no programa GraphPad Prism 5 utilizando-se o teste de Tukey (nível de confiança de 95%).

Para a análise dos planejamentos multivariados, os dados experimentais foram modelados, o que permitiu a obtenção dos coeficientes paramétricos que descrevem os efeitos das variáveis independentes no consumo de ácidos carboxílicos e na seletividade de monolaurina. Após isto, o diagrama de Pareto e a análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% foram obtidos no software Statistica 7.0. A validação dos modelos matemáticos foi obtida através da realização de um experimento em duplicata em condições previstas para cada modelo e da comparação de seus resultados com o valor previsto pelo modelo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CLASSIFICAÇÃO MINERALÓGICA DOS ARGILOMINERAIS

Para o desenvolvimento deste estudo foram utilizados 3 argilominerais denominados de: AVL, Aço AP e Verde Lodo, os quais foram fornecidos pela Bentonisa do Nordeste e são oriundos da região de Boa Vista, PB. De acordo com o fornecedor, tais materiais são compostos predominantemente por argilominerais do grupo das esmectitas, que são argilominerais do tipo 2:1, expansíveis, com octaedros que podem ser classificados como dioctaédricos ou trioctaédricos. Portanto, é necessária a caracterização dos argilominerais para a sua adequada identificação mineralógica, uma vez que folhas dioctaédricas e trioctaédricas apresentam composições diferentes e, assim, são dissolvidas pelo tratamento ácido em taxas distintas (KOMADEL, 2016).

Primeiramente, a técnica de fluorescência de raios X (FRX) foi empregada para a identificação e a quantificação relativa dos elementos químicos presentes nas amostras sob a forma de óxidos. Então, na TABELA 6 são apresentados os dados referentes à composição química dos argilominerais *in natura* e purificados. Tais dados foram obtidos pela normalização do teor total de óxidos somados ao valor de perda ao fogo.

O Aço AP *in natura* apresentou o maior teor de silício (70,8% de SiO₂), o que pode ser relacionado a quantidade de quartzo nessa amostra, que foi posteriormente identificada também na análise de DRX. Isto pode ser corroborado pelo seu conteúdo de alumínio, que foi baixo não só nessa, mas em todas as amostras analisadas (menos que 22% de Al₂O₃). Os baixos teores de alumínio podem também ser relacionados à substituição de Al³⁺ por Mg²⁺, que ocorre em montmorilonitas (esmectita dioctaédrica) (SOUZA SANTOS, 1975).

Os valores para Fe₂O₃ nas amostras tiveram uma variação de 5,3 até 13,9%, o que é próximo dos valores obtidos na literatura para esmectitas brasileiras (LEITE et al., 2000; MENEZES et al., 2009). Aço AP e Verde Lodo apresentaram os maiores valores para ferro, o que pode ser relacionado à maior substituição de Al³⁺ por Fe³⁺ nas folhas octaédricas, característica de nontronitas (esmectita dioctaédrica).

TABELA 6 - ELEMENTOS MAJORITÁRIOS DADOS EM PORCENTAGEM MÁSSICA NORMALIZADA DOS RESPECTIVOS ÓXIDOS (% M M⁻¹) OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E VALORES DE PERDA AO FOGO DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS E PURIFICADOS.

Amostra		Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	Ca	Na	P	Mn	P.F. ^a
AVL	AVL <i>in natura</i> ^b	53,7	16,8	5,3	3,1	0,4	0,4	1,3	2,8	0,1	<0,1	14,7
	AVL purificado ^c	60,4	17,0	6,0	2,5	1,0	0,6	1,8	2,1	0,2	<0,1	8,0
Aço AP	Aço AP <i>in natura</i> ^b	70,8	8,0	9,7	1,7	0,5	0,9	1,0	0,8	0,1	<0,1	6,6
	Aço AP purificado ^c	57,8	12,0	9,5	2,5	0,3	0,8	0,9	2,7	0,1	<0,1	13,0
Verde Lodo	Verde Lodo <i>in natura</i> ^b	47,0	16,7	12,3	3,2	1,4	1,2	1,1	0,6	0,1	<0,1	16,2
	Verde Lodo purificado ^c	49,3	17,0	13,9	3,5	1,7	1,3	1,2	0,4	0,1	<0,1	11,4
Literatura	Esmectita (LEITE <i>et al.</i> , 2000) ^d	63,7	20,2	8,6	4,2	0,5	-	1,0	0,5	<0,1	-	-
	Esmectita (MENEZES <i>et al.</i> , 2009) ^e	53,1	26,4	7,4	0,0	0,9	0,8	0,4	-	-	-	10,6

^a PERDA AO FOGO; ^b MATERIAL ANALISADO SEM TRATAMENTO PRÉVIO; ^c MATERIAL SUBMETIDO AO TRATAMENTO COM H₂O₂ SEGUIDO DE ELUTRIAÇÃO; ^d ADAPTADO DE LEITE *ET AL.* (2000); ^e ADAPTADO DE MENEZES *ET AL.* (2009).

Os metais sódio, cálcio e potássio encontrados em todas as amostras geralmente são relacionados aos cátions interlamelares dos argilominerais, sendo sódio e cálcio os mais comuns para as esmectitas dioctaédricas (LEITE *et al.*, 2000). AVL e Aço AP apresentaram valores superiores de sódio ao encontrado para Verde Lodo, o que pode indicar que estes materiais sofreram mais substituições isomórficas. Todavia, sabe-se que sódio e potássio podem ser cátions trocáveis ou estar presentes em argilominerais como minerais associados. Para identificar a origem desses cátions nas amostras, os argilominerais foram também analisadas por FRX após serem submetidos à troca catiônica com uma solução aquosa saturada de NaCl e foi confirmado que o cátion trocável interlamelar em todos os casos era Na⁺, porque após a troca com Na⁺ os teores de potássio e cálcio permaneceram os mesmos, isto é, não foram substituídos.

Isso demonstra que o potássio e o cálcio eram derivados de minerais associados, como feldspatos (KAlSi_3O_8 ou $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e calcita (CaCO_3).

Embora os métodos de purificação empregados neste trabalho não sejam o suficiente para se ter o enriquecimento máximo de uma fase pura de argilomineral; a purificação das amostras Aço AP, AVL e Verde Lodo foi realizada para facilitar a caracterização e o uso do material. Os dois procedimentos utilizados, são comumente adotados em argilominerais *in natura* com o objetivo principal de remover matéria orgânica por meio da oxidação com H_2O_2 e separar as partículas de quartzo com o emprego da elutriação. A remoção de tais impurezas facilita a dispersão da amostra para análises texturais e reduz a presença de compostos que recobrem o argilomineral puro e prejudicam análises mineralógicas (GONZAGA et al., 2007).

Na TABELA 6 observou-se a redução dos valores de perda ao fogo, que decresceram 29,6% e 45,6%, para Verde Lodo e AVL purificados, respectivamente. Esse valor é relacionado à perda de água e matéria orgânica, portanto esses resultados indicaram a capacidade do tratamento com H_2O_2 de remover tal impureza. Por outro lado, Aço AP purificado apresentou um aumento de 49,2% nesse valor. Nesse caso, deve ser considerado que o alto teor de quartzo diminuiu a perda de fogo na amostra antes do tratamento e que o óxido de alumínio aumenta a perda de fogo, visto que o teor de Al_2O_3 aumentou de 8,0% (Aço AP *in natura*) para 12,0% (Aço AP purificado). Portanto, considerando que os dados foram normalizados, a redução do silício provocou o acréscimo no alumínio, o que sugere a eficiência da elutriação na remoção de sílica livre (quartzo). Quanto as demais amostras, não foi possível fazer a mesma afirmação sobre o efeito da elutriação apenas com os dados de FRX, porque são necessárias técnicas auxiliares de análise para avaliar a diminuição no quartzo (SOUZA SANTOS, 1975).

Além de FRX, outras técnicas auxiliares foram empregadas para a caracterização dos argilominerais. Na FIGURA 45 são apresentadas as curvas de análise térmica (TGA - termogravimétrica e DTG - derivadas da análise termogravimétrica) para esses materiais naturais e ativados.

O perfil de decomposição térmica dos materiais naturais e purificados indicou que as faixas de temperaturas em que ocorrem sua desidratação e desidroxilação são próximas. Desta forma, as amostras apresentaram uma perda de massa entre 50 e 150 °C, relacionada às moléculas de água sorvidas na superfície e que hidratam os

cátions interlamelares. Ainda, nas curvas de DTG de AVL e Verde Lodo foi possível observar que esse evento ocorre em duas etapas, devido a dois tipos de interação da água com a lamela, que podem ser de água superficial (60-90 °C) e água constituinte das folhas das lamelas (120-150 °C).

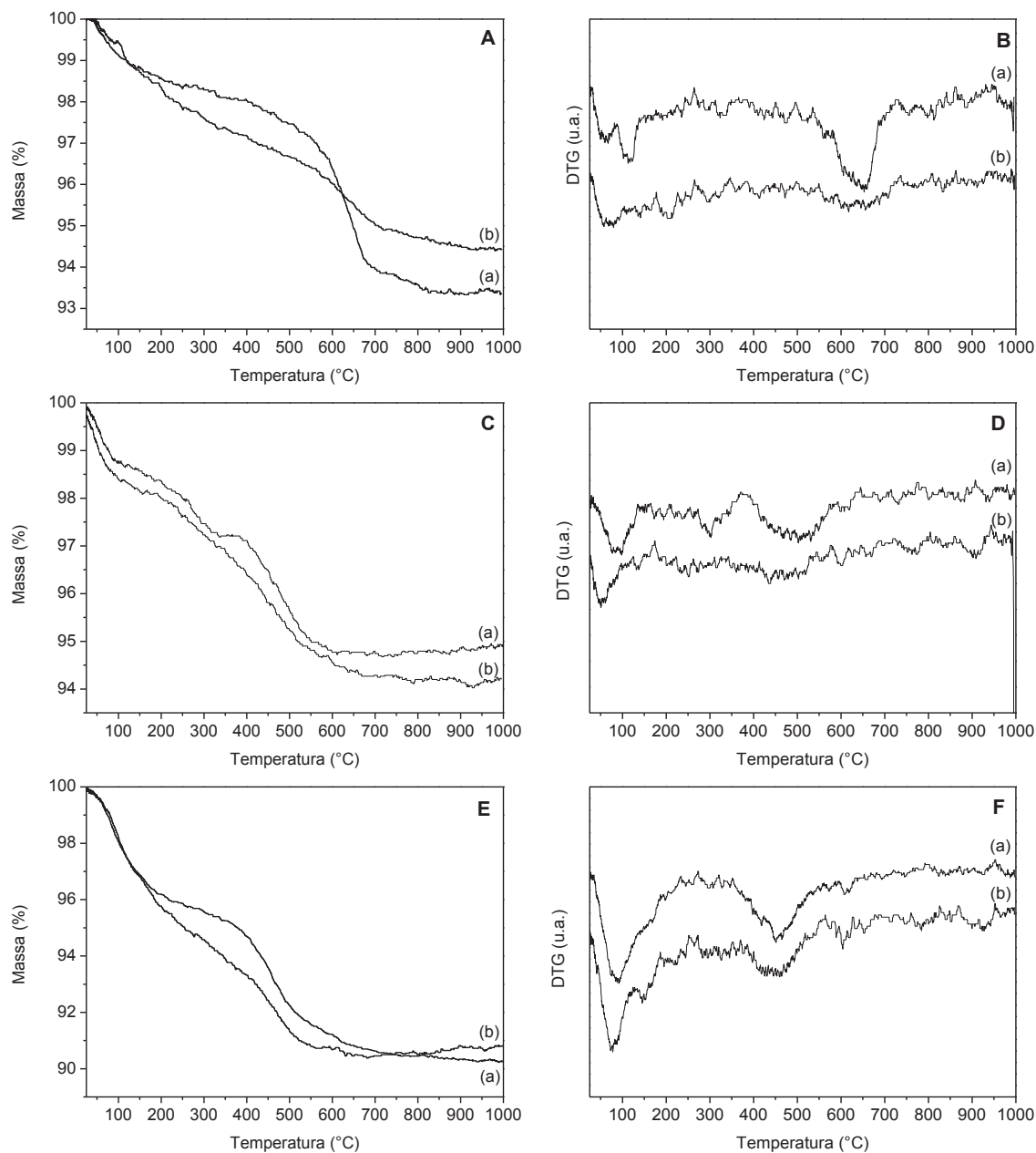


FIGURA 45 - CURVAS DE TGA/DTG DOS ARGILOMINERAIS: **A E B** PARA AVL; **C E D** PARA AÇ AP; **E E F** PARA VERDE LODO, QUE CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS *IN NATURA* (a) E AOS PURIFICADOS (b) EM CADA GRÁFICO.

Outra perda de massa, que é referente à desidroxilação do material e subsequente formação de óxidos, foi encontrada em aproximadamente 450 °C para

Verde Lodo (característica de nontronitas), na faixa de 450-600 °C para Aço AP (região que pode ser relativa à desidroxilação de nontronitas e de beidelitas) e entre 600 e 700 °C para AVL (faixa característica de montmorilonitas). Ademais, uma perda de massa entre 250 °C e 350 °C, mais evidente em Aço AP, pode ser relacionada à desidratação especificamente das folhas octaédricas. Além da caracterização do material, a análise térmica auxilia na identificação das temperaturas em que os materiais são estáveis para decidir as temperaturas ideais para a remoção de água do argilomineral e para a reação em que serão empregados (VOLZONE, LÓPEZ e PEREIRA, 1986; VALENZUELA-DÍAS e SOUZA SANTOS, 2001; CAGLAR et al., 2009).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos argilominerais *in natura* e purificados são apresentados na FIGURA 46, os quais mostram as mesmas bandas, como aquelas atribuídas a hidroxilas estruturais em 3631 cm^{-1} , O-H de água de hidratação (3440 cm^{-1}) e deformação angular de O-H da água da região interlamelar (1643 cm^{-1}). Além disso, a banda em 1035 cm^{-1} foi relacionada ao estiramento de Si-O, que sugere a presença de esmectitas dioctaédricas nas amostras, uma vez que os estiramentos de Si-O destes argilominerais se encontram na faixa de 1030 a 1019 cm^{-1} , enquanto aqueles de esmectitas trioctaédricas ficam entre 1009 e 1012 cm^{-1} . Esta observação pode ser corroborada pela ausência da banda em 844 cm^{-1} , que é atribuída à deformação de Al-OH-Mg em esmectitas trioctaédricas. Ainda, foram observadas bandas em 524 cm^{-1} e 466 cm^{-1} , relacionadas às vibrações de Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente, sendo a primeira característica de alumínio octaédrico e a segunda de sílica livre. A presença de sílica livre foi também confirmada pelas bandas em 694 cm^{-1} e 793 cm^{-1} e, posteriormente, por DRX (MADEJOVÁ, 2003; TYAGI, CHUDASAMA e JASRA, 2006).

As bandas relacionadas à sílica livre ficaram melhor definidas nos espectros dos argilominerais purificados, o que sugere seu menor acúmulo nesses materiais devido à sua remoção na elutriação. Além disso, no espectro do Aço AP natural observa-se a presença de uma banda em aproximadamente 2950 cm^{-1} assinalada como o estiramento de $\text{CH}_3\text{ sp}^3$, que aponta a presença de matéria orgânica nesse argilomineral. A banda relacionada à matéria orgânica não é encontrada no espectro de Aço AP purificado, portanto isso indica a remoção dessa impureza através do tratamento com H_2O_2 (PAVIA et al., 2015).

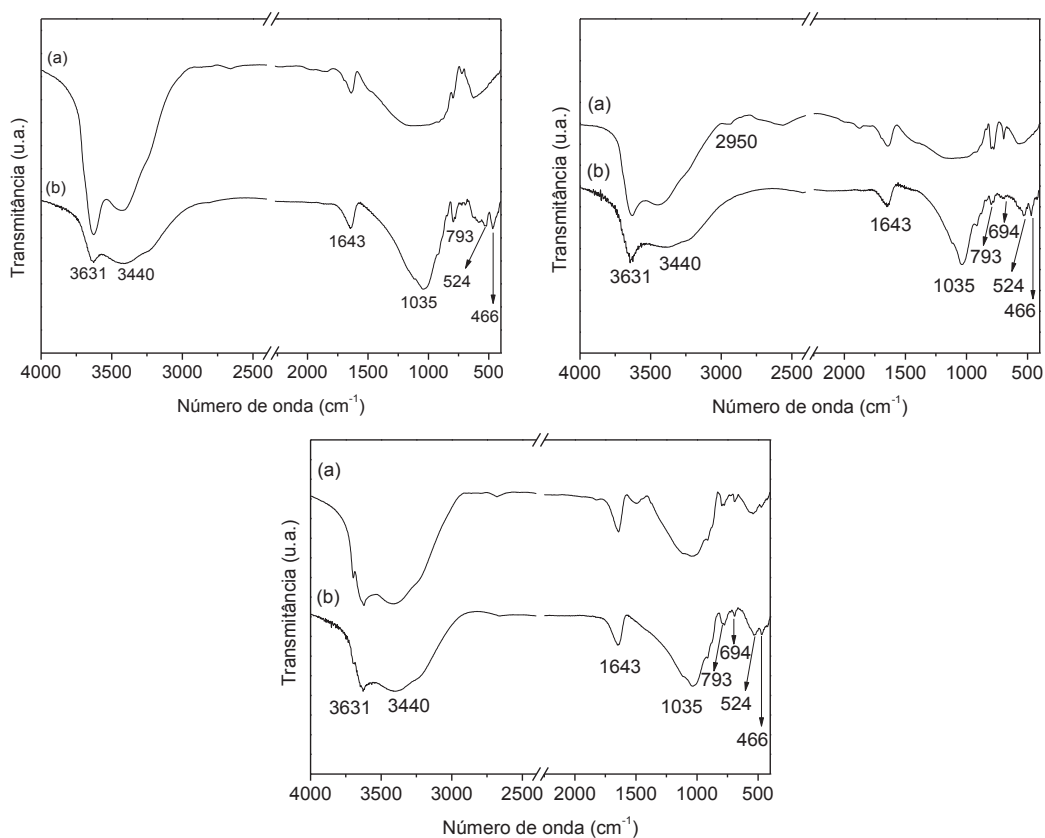


FIGURA 46 - ESPECTROS NO INFRAVERMELHO PARA AVL (A), AÇO AP (B) E VERDE LODO (C). AS LETRAS ENTRE PARÊNTESES CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS NATURAIS (a) E PURIFICADOS (b) EM CADA GRÁFICO.

A FIGURA 47 apresenta os difratogramas e a indexação de picos das fases presentes nos argilominerais, que permitiu a atribuição das reflexões referentes ao quartzo (Q) em todos os materiais, porém mais evidente em Aço AP, o que corrobora seu elevado teor de silício apontado por FRX. Os difratogramas mostram que o quartzo não foi totalmente removido dos argilominerais. Por outro lado, a elutriação foi eficiente na remoção da caulinita (K) que estava presente nas amostras de AVL e Verde Lodo *in natura*. A caulinita é um argilomineral do grupo 1:1 trioctaédrico, não expansível e que não apresenta cátions interlamelares, cuja densidade é de 2,6 g cm⁻³, sendo assim separada por elutriação de esmectitas que têm densidade de aproximadamente 1,1 g cm⁻³ (SINGH e RAO, 2010; ALVES et al., 2016).

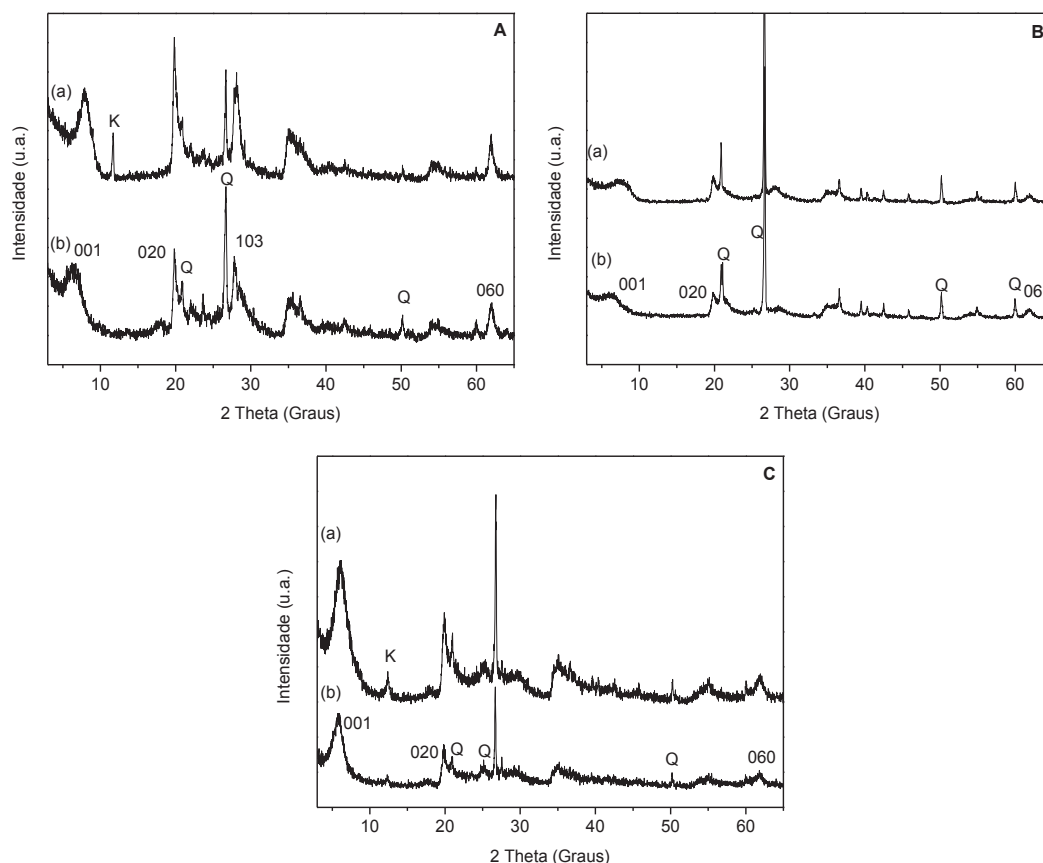


FIGURA 47 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AVL (A), AÇO AP (B) E VERDE LODO (C). AS LETRAS ENTRE PARÊNTESES CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS NATURAIS (a) E PURIFICADOS (b) EM CADA GRÁFICO. Q: QUARTZO; K: CAULINITA.

O pico de difração referente ao plano de difração 001 foi utilizado para o cálculo das distâncias interplanares basais dos argilominerais (d_{001}), os quais não foram alterados pela purificação dos materiais e os valores calculados foram de 14,03 Å, 14,98 Å e 15,24 Å para AVL, Aço AP e Verde Lodo, respectivamente. Tais valores são correspondentes à esmectitas cujo cátion interlamelar predominante é o sódio e que possuem duas camadas de água de hidratação. A presença de Na^+ como cátion interlamelar também foi identificada pelos valores da reflexão $d(001)$ no estudo de Krupskaya et al. (2017) que analisaram montmorilonitas do Cazaquistão. Apesar da sugestão da presença de fases pertencentes aos argilominerais do grupo das esmectitas nos materiais, esses podem ser uma mistura contendo diversas outras fases de diferentes classes, uma vez que são de origem natural e sua composição é dependente, dentre outros fatores, de intemperismos, portanto demandam de uma classificação mineralógica (CHIPERA e BISH, 2001; MADEJOVA e KOMADEL, 2001).

A presença de argilominerais do grupo das esmectitas em AVL, Aço AP e Verde Lodo foi avaliada por meio da análise por DRX dos materiais purificados (FIGURA 48 (a)) comparados àqueles submetidos à dois tratamentos: a troca catiônica com uma solução aquosa saturada de $MgCl_2$ seguida de saturação com etilenoglicol, com seu difratograma apresentado na FIGURA 48 (c); e calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, difratograma da FIGURA 48(b). Nesses procedimentos, o cátion Mg^{2+} foi escolhido para a troca catiônica a fim de se obter materiais monocatiônicos de mesmo cátion interlamelar, o que permite a interpretação mais segura dos espaçamentos basais obtidos.

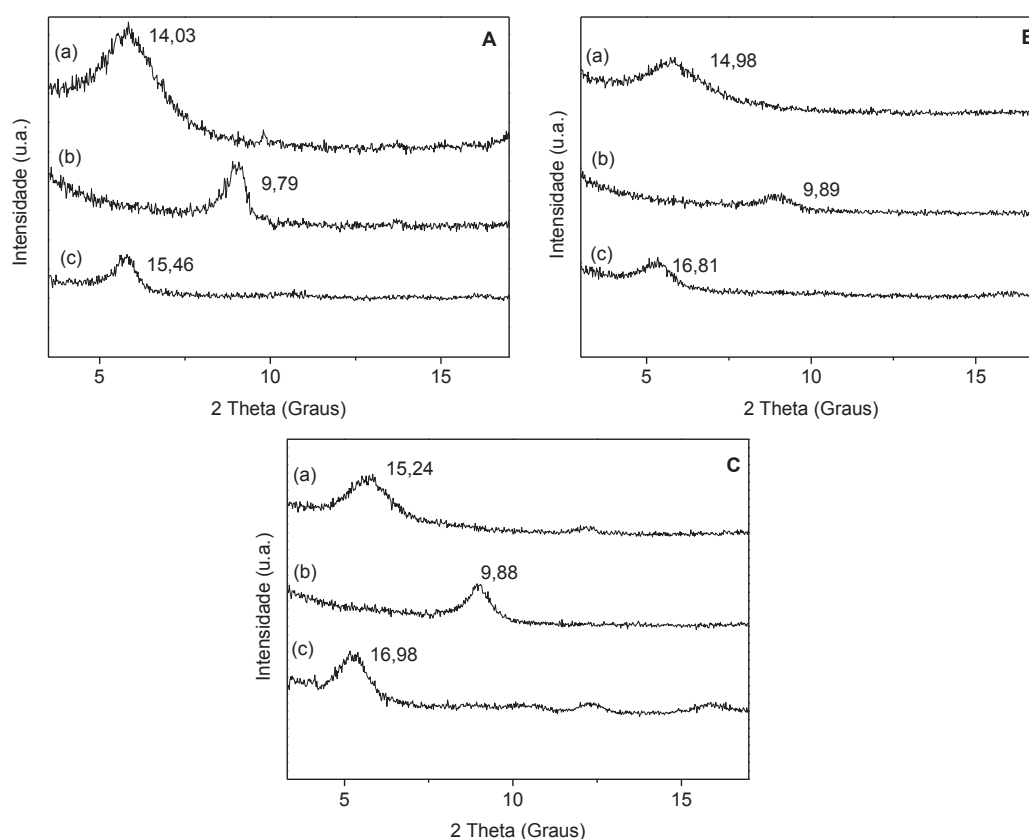


FIGURA 48 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ARGILOMINERAIS: **A** PARA AVL; **B** PARA AÇO AP; **C** PARA VERDE LODO, EM QUE (a) CORRESPONDE AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS; (b) CALCINADOS A $550\text{ }^\circ\text{C}$ POR 2 H E; (c) SUBMETIDOS A TROCA CATIÔNICA COM $MgCl_2$ SEGUIDA DE SATURAÇÃO COM ETILENOGLICOL.

As distâncias basais apresentaram um aumento para as amostras trocadas com $MgCl_2$ e saturadas com etilenoglicol (15,46 Å para AVL, 16,81 Å para Aço AP e 16,98 Å para Verde Lodo em comparação com as amostras purificadas (14,03 Å: AVL, 14,98 Å: Aço AP e 15,24 Å: Verde Lodo). Tais valores obtidos eram esperados para esmectitas, uma vez que se observou que são espaçamentos basais de esmectitas contendo cátions

Mg²⁺ solvatados por duas camadas de etilenoglicol entre as lamelas. Ainda, a calcinação (FIGURA 48 (b)) confirmou a ocorrência de esmectitas nas amostras, porque o tratamento térmico promoveu o colapso da estrutura e conseqüente redução das distâncias basais. Os valores para os argilominerais calcinados foram de 9,79 Å para AVL, 9,89 Å para Aço AP e 9,88 Å para Verde Lodo, que são os números relatados para esmectitas desidratadas (KÖSTER et al., 1999).

Após constatar-se que os argilominerais eram basicamente compostos por esmectitas, a próxima etapa da caracterização baseou-se em um teste para verificar se estas esmectitas eram dioctaédricas (como já sugerido por FTIR) ou trioctaédricas. Para isto, as distâncias interplanares da reflexão 060 (FIGURA 49), que corresponde às distâncias dos metais nas folhas octaédricas, foram calculadas e os valores obtidos para todos os argilominerais foram de 1,50 Å. Os valores de d(060) foram convertidos no parâmetro-b, que é convencionalmente obtido pelo produto do algarismo 6 pelo valor do espaçamento d(060) para ser um dado mais tangível e passível de comparação com a maioria dos trabalhos da literatura. Os valores de parâmetro-b calculados foram de 8,99, 9,01 e 9,01, para AVL, Aço AP e Verde Lodo, respectivamente, o que é referente aos valores para esmectitas dioctaédricas, que são próximos a 9, enquanto esse mesmo parâmetro para esmectitas trioctaédricas é de 9,2 (DEER, HOWIE e ZUSSMAN, 1967).

A diferenciação entre os argilominerais do grupo das esmectitas dioctaédricas (montmorilonita, nontronita e beidelita) foi feita através do teste de Greene-Kelly. Nesse procedimento, nas montmorilonitas, o Li⁺ penetra na estrutura do argilomineral e impede sua expansão quando saturado com etilenoglicol, o que não altera seu espaçamento basal. Por outro lado, nas beidelitas e nontronitas, o Li⁺ não migra para o interior de suas estruturas e isso permite a expansão do argilomineral quando saturado com etilenoglicol (GREENE-KELLY, 1963; LIM e JACKSON, 1986).

Os difratogramas de raios X dos argilominerais submetidos à troca catiônica com uma solução aquosa saturada de LiCl são apresentados na FIGURA 50 (b) e aqueles dos materiais com troca de cátions por Li⁺ seguida de saturação com etilenoglicol na FIGURA 50 (c). Primeiramente, observa-se que os argilominerais trocados com Li⁺ tiveram redução de seu espaçamento basal em relação àqueles purificados (FIGURA 50 (a)), devido ao fato do material trocado com LiCl ter sido desidratado a 105 °C por 24 h antes de sua análise por DRX.

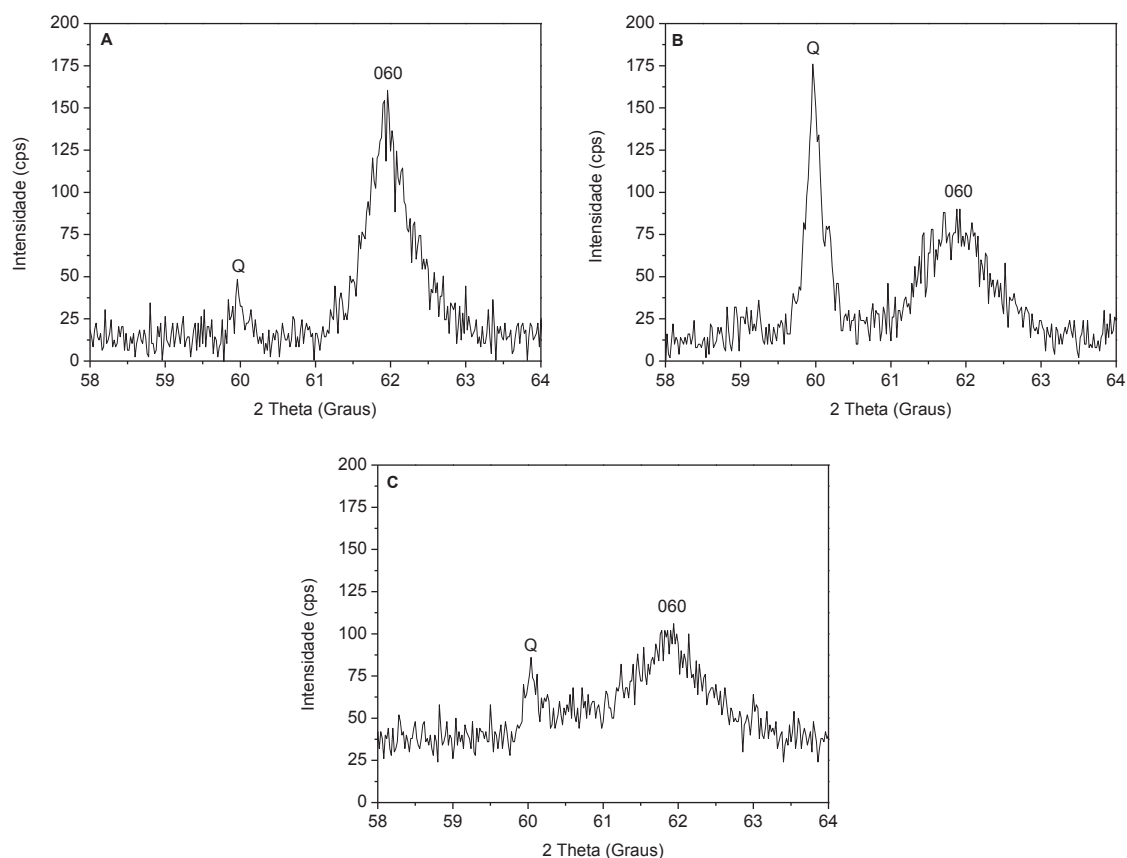


FIGURA 49 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (58 A 64° EM 2 Theta) DOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS: **A** PARA AVL; **B** PARA AÇO AP; **C** PARA VERDE LODO. Q: QUARTZO.

Após a saturação com etilenoglicol, o Aço AP apresentou uma expansão do espaçamento basal que chegou à 17,82 Å e o surgimento de um pico alargado em 8,83 Å, enquanto o Verde Lodo teve uma expansão da distância basal até 16,94 Å e apresentou um pico alargado de baixa intensidade em 9,31 Å. Nessas condições, para o argilomineral AVL ocorreu a expansão do espaçamento basal até 16,94 Å e a ocorrência de um pico mais estreito em 8,91 Å. Em resumo, tais dados sugerem que nenhum dos argilominerais era composto apenas por montmorilonita, embora todas as amostras tenham apresentado evidências dessa em sua composição. AVL foi o material com a maior proporção de montmorilonita dentre as amostras analisadas, visto que a sua expansão com etilenoglicol não foi tão explícita. Tal dado corrobora com o que já havia sido sugerido pelas análises de TGA/DTG de que os argilominerais Aço AP e Verde Lodo apresentam maior substituição de Al^{3+} por Fe^{3+} em suas folhas octaédricas, o que sugere mais nontronita do que montmorilonita em sua composição.

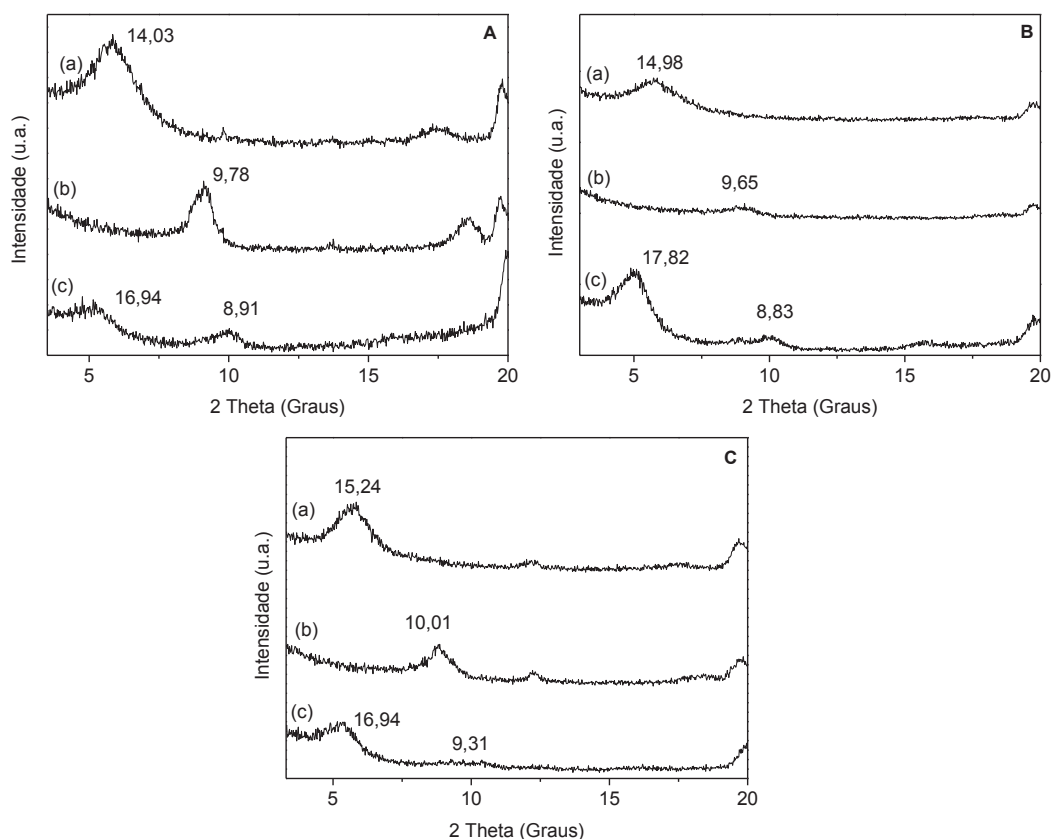


FIGURA 50 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ARGILOMINERAIS: **A** PARA AVL; **B** PARA AÇO AP; **C** PARA VERDE LODO, EM QUE (a) CORRESPONDE AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS; (b) SUBMETIDOS A TROCA CATIONICA COM LiCl E SECOS A 105 °C E; (c) SUBMETIDOS A TROCA CATIONICA COM LiCl SEGUIDA DE SATURACÃO COM ETILENOGLICOL.

Na sequência da caracterização dos argilominerais e de sua classificação mineralógica, os materiais purificados foram submetidos à ativação ácida com H_3PO_4 , pelo fato desse ser um método já otimizado em trabalhos anteriores para a obtenção de catalisadores para reações de esterificação (ZATTA, RAMOS e WYPYCH, 2013). Então, os argilominerais ativados, bem como a MMT K10 foram caracterizados por diferentes técnicas previamente à sua aplicação como catalisadores.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As fotografias dos argilominerais *in natura*, purificados e ativados com H_3PO_4 estão apresentados na FIGURA 51. O AVL natural apresentou uma coloração menos intensa que condiz com sua composição química, visto que a coloração avermelhada, mais proeminente em Aço AP e Verde Lodo, indica a presença de óxidos e/ou hidróxidos

de ferro. Esse dado corrobora com análises anteriores que apontaram que AVL natural possui um teor de óxidos de ferro de 6%, sendo que para Aço AP natural esse teor foi de 9,5% e para Verde Lodo natural, de 13,9%. Além disso, observou-se que todos os argilominerais alteraram sua cor para tons mais escuros após a ativação ácida e a calcinação, sendo que para Aço AP e Verde Lodo os tons avermelhados ficaram mais evidentes, conforme esperado pela presença de um maior teor de ferro. No caso de AVL, após a ativação, houve a intensificação da coloração cinza, devido ao seu maior teor de sílica em relação aos óxidos de ferro. Tal efeito provavelmente aumentou pela lixiviação dos íons de sítios octaédricos e pela formação de sílica amorfa (ROVERI, ZANARDO e MORENO, 2007).



FIGURA 51 - ARGILOMINERAIS EMPREGADOS NESTE ESTUDO. A: NATURAIS; B: PURIFICADOS; C: ATIVADOS COM ÁCIDO.

O sólido MMT K10 também foi utilizado como catalisador nas reações estudadas nesse trabalho para servir como referência de um argilomineral ácido já conhecido por sua atividade catalítica e, portanto, foi caracterizado por diferentes técnicas. Primeiramente, o catalisador MMT K10 foi submetido à análise termogravimétrica (FIGURA 52), apresentando uma perda de massa entre 50 e 150 °C de 3%, correspondente à remoção de água de hidratação da amostra. Uma perda gradual de massa ainda é observada em temperaturas mais elevadas, em função da desidroxilação do material e eliminação de moléculas de água da estrutura do argilomineral, sendo que

ao final (em 1000 °C) a massa de material restante foi de aproximadamente 93%. Tais dados são coerentes com o reportado por outros autores para MMT K10 (HAN, MATSUMOTO e YAMANAKA, 1997). A partir desses resultados pode-se dizer que as temperaturas das reações em que a MMT K10 deve ser utilizada não podem ultrapassar os 300 °C, porque nessa temperatura em início a desidroxilação do material e perda de sua estrutura original.

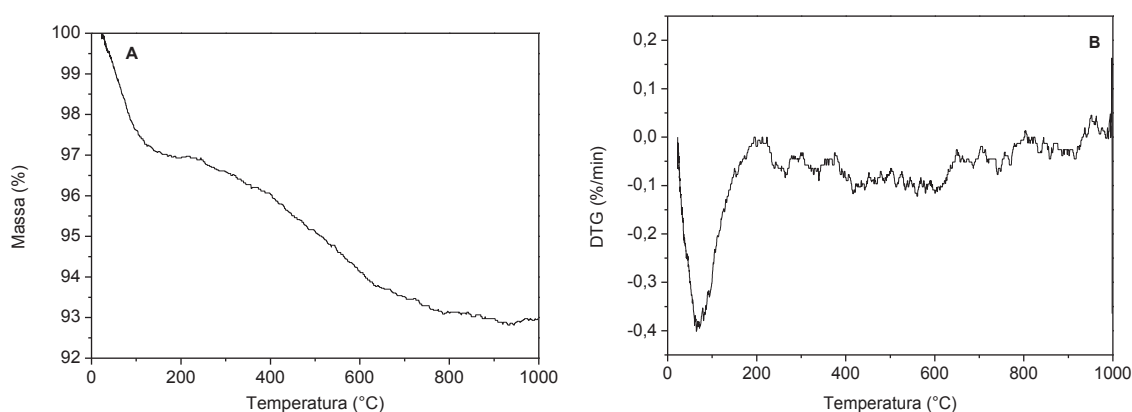


FIGURA 52 – **A**: CURVA DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA; E **B**: DERIVADA DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO CATALISADOR MMT K10.

Os resultados das análises de TGA/DTG para MMT K10 foram similares aos verificados para os argilominerais ativados por ácido, visto que na FIGURA 53 observam-se dois principais eventos térmicos, uma na faixa de de 50 até 150 °C, que corresponde à desidratação e outro entre 400 e 680 °C, relacionado à desidroxilação dos materiais. A ocorrência de desidroxilação dos argilominerais ativados demonstrou que parte das estruturas originais foi preservada após sua ativação, o que indica baixa remoção de cátions octaédricos (alumínio, magnésio ou ferro) de suas estruturas. As temperaturas de desidroxilação dos argilominerais ativados foram ligeiramente menores do que àquelas dos materiais purificados, o que sugere a modificação da estrutura devido a quebra de ligações M-O, em que M é Al ou Mg, nas bordas dos cristais, que pode enfraquecer outras ligações próximas. Além disso, nos materiais ativados, especialmente AVL e Aço AP, outro evento térmico pode ser observado em aproximadamente 750 °C, que revela a formação de uma parte da estrutura mais estável do que havia no material precursor, o que pode ser relacionado à formação de estruturas

tridimensionais de sílica em redes que tornam as ligações Si-O mais fortes (ZATTA, RAMOS e WYPYCH, 2013).

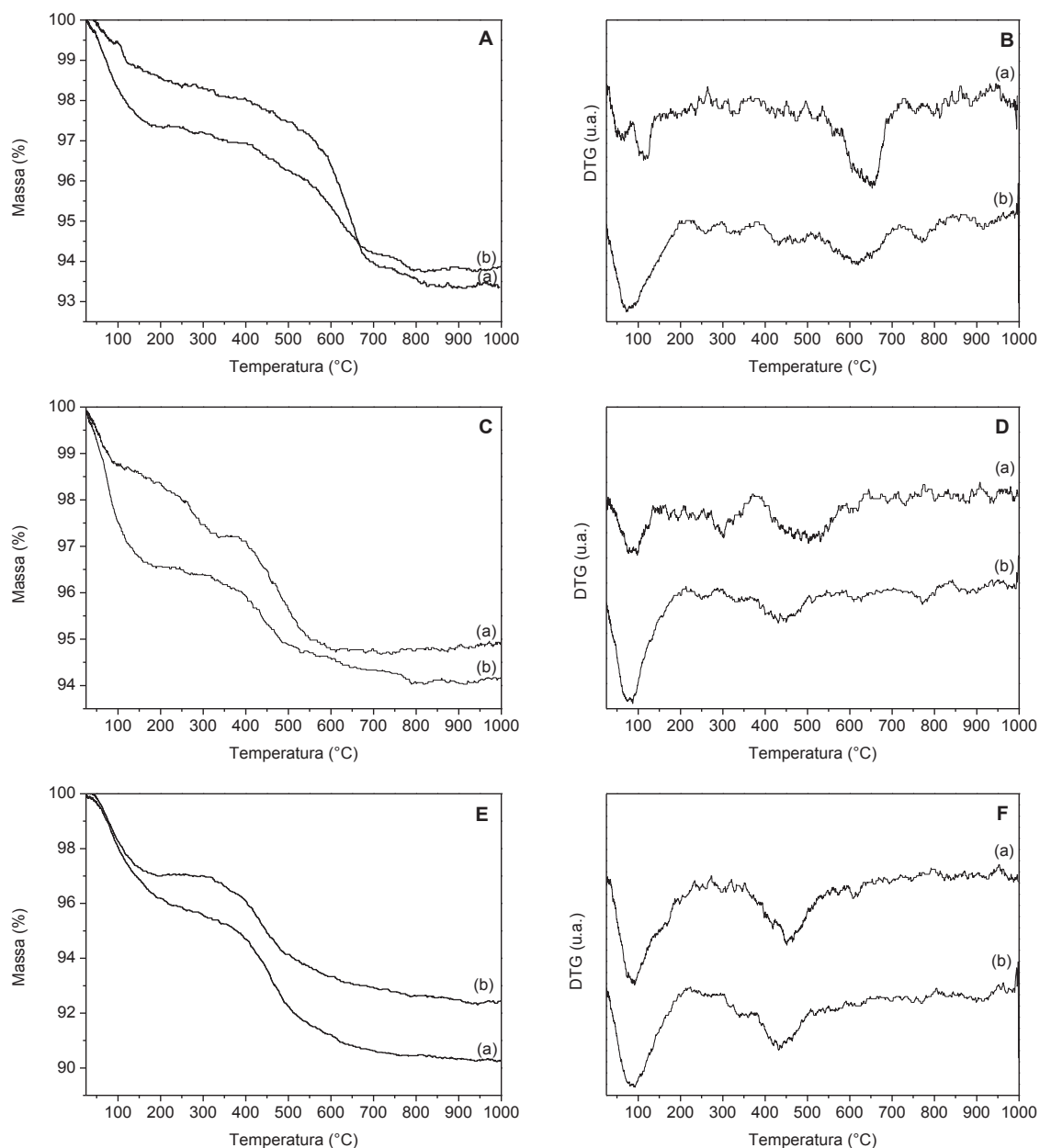


FIGURA 53 - CURVAS DE TGA/DTG DOS ARGILOMINERAIS: **A E B** PARA AVL; **C E D** PARA AÇO AP; **E E F** PARA VERDE LODO, QUE CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS (a) E AOS ATIVADOS COM ÁCIDO (b) EM CADA GRÁFICO.

As temperaturas de desidroxilação que tem início em aproximadamente 400 °C para os argilominerais ativados indica que esses podem ser empregados em reações em elevadas temperaturas, portanto podem ser considerados catalisadores robustos. Quando se compara os argilominerais ativados aos seus precursores nota-se na curva de TGA um comportamento melhor definido, ou seja, com isotermas mais claras. Esse

efeito foi ocasionado pela purificação do material pelo H_3PO_4 , que além de modificar a acidez do sólido, também acarretou na remoção de compostos solúveis em ácido, como carbonatos (MANGONI, DIAS e CONSTANTINO, 2015). A lixiviação de impurezas por meio da ativação ácida já foi constatada também por Timofeeva et al. (2017) no tratamento de uma montmorilonita com HNO_3 .

O espectro de FTIR da MMT K10 é mostrado na FIGURA 54A e os dados observados são similares aos obtidos para os argilominerais empregados neste estudo (FIGURA 54B-D).

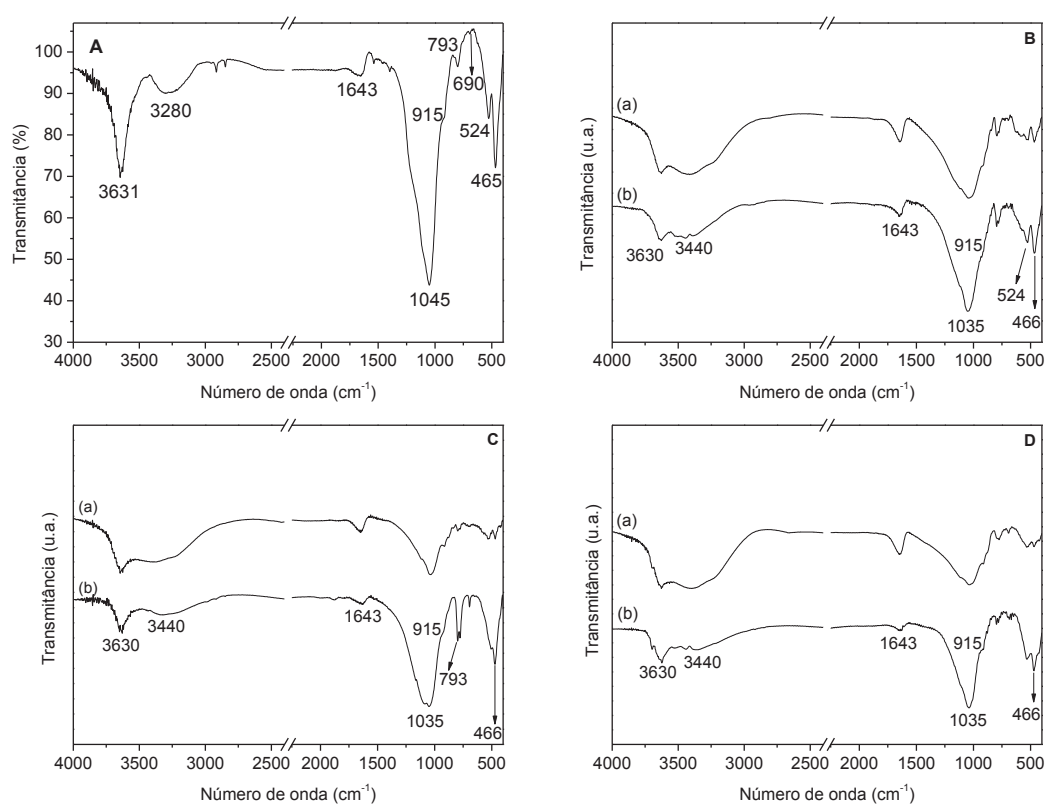


FIGURA 54 - ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER: **A** PARA MMT K10; **B** PARA AVL; **C** PARA AÇO AP; E **D** PARA VERDE LODO, QUE CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS (a) E AOS ATIVADOS COM ÁCIDO (b) EM CADA GRÁFICO.

As vibrações presentes em 3631cm^{-1} se devem aos estiramentos O-H de grupamentos hidroxila estruturais e àquelas em $3440\text{-}3280\text{ cm}^{-1}$ e em 1643 cm^{-1} são referentes aos estiramentos de O-H de água de hidratação e deformação angular de O-H da água da região interlamelar, respectivamente. Há também a presença de vibrações de Si-O em 1045 cm^{-1} e a deformação de Al-Al-OH em 915 cm^{-1} , além de impurezas oriundas de cristobalita e quartzo em 793 cm^{-1} e 690 cm^{-1} . Foram verificadas ainda

bandas em 524 cm^{-1} e 466 cm^{-1} de deformações de Al-O-Si e Si-O-Si da estrutura de aluminossilicatos. Tais caracterizações foram similares às da literatura para MMT K10 e outros aluminossilicatos, como o relatado por Tyagi, Chudasama e Jasra (2006).

No caso dos argilominerais ativados, os espectros de FTIR (FIGURA 54B-D) demonstraram a presença de bandas de hidroxilas estruturais (3631 cm^{-1}), bem como de bandas em 3440 cm^{-1} de O-H de água de hidratação e deformação angular de O-H (1643 cm^{-1}), que são as mesmas que foram observadas nos sólidos precursores. Além destas bandas, houve o aumento das intensidades nas bandas em 466 cm^{-1} , atribuído à Si-O-Si (sílica livre), e em 1035 cm^{-1} , característica de Si-O das folhas tetraédricas, que aponta certa lixiviação dos cátions intralamelares e acréscimo da quantidade relativa de silício nas amostras (MADEJOVÁ, 2003). A lixiviação de cátions octaédricos como Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} também foi descrita nas análises de FTIR de argilominerais ativados realizadas por outros autores (KRUPSKAYA et al., 2017; TIMOFEEVA et al., 2017).

A análise de DRX (FIGURA 55A) mostrou que a MMT K10 não apresenta reflexões basais características da estrutura de seu material precursor (montmorilonita), além de manter poucas das demais reflexões não basais, e os picos indicados por Q e M indicam a presença de quartzo e muscovita, respectivamente. A muscovita é um argilomineral do tipo 2:1 que contém K^+ em sua região interlamelar, portanto não é expansível. O perfil de difração de raios X observado para a MMT K10 indica que parte da estrutura cristalina característica da montmorilonita natural é destruída durante seu processamento, que, de acordo com Pinto, Oliveira e Ribeiro (2008), trata-se de uma calcinação seguida de lavagem com um ácido inorgânico que leva à remoção de alumínio e magnésio da estrutura do material em grande extensão. Por outro lado, o processo de ativação ácida dos materiais empregados neste trabalho resultaram em modificações menos pronunciadas em relação à MMT K10, porque os difratogramas de raios X (FIGURA 55B-D) revelaram uma menor destruição das respectivas estruturas originais dos argilominerais.

Primeiramente, comparando-se os argilominerais ativados com seus precursores purificados os difratogramas de raios X mostram o decréscimo da intensidade e o alargamento da reflexão basal (001) devido à desordem estrutural causada pelo tratamento ácido. As distâncias basais dos materiais ativados diminuíram, em AVL de $14,03$ para $9,51\text{ \AA}$, em Aço AP de $14,98$ para $10,66\text{ \AA}$ e de $15,24$ para $10,05\text{ \AA}$

em Verde Lodo, que é consequência da desidratação e da troca dos cátions interlamelares por H_3O^+ . A modificação mais acentuada das distâncias basais em relação às demais distâncias é relatada na literatura como um efeito do acesso facilitado a essa região do argilomineral (KUMAR, JASRA e BHAT, 1995; KOMADEL e MADEJOVÁ, 2006; KOMADEL, 2016; PENTRÁK et al., 2018). Essas modificações também foram observadas por Krupskaya et al. (2017) na ativação de uma montmorilonita do Cazaquistão com uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} na proporção de 1: 100 ($v v^{-1}$) a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, em que a reflexão basal se tornou mais alargada e sua distância basal diminuiu de $13,9 \text{ \AA}$ para $13,2 \text{ \AA}$ após esse tratamento.

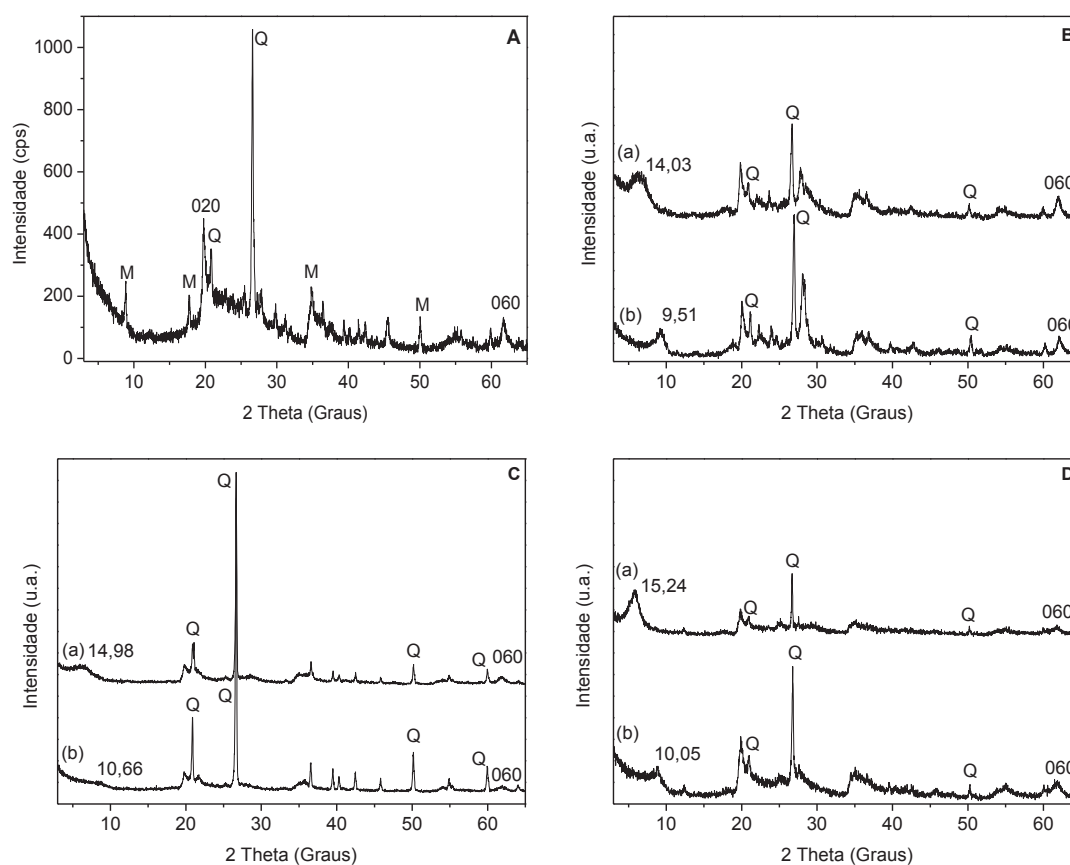


FIGURA 55 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: **A** PARA MMT K10; **B** PARA AVL; **C** PARA AÇO AP; **E** **D** PARA VERDE LODO, QUE CORRESPONDEM AOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS (a) E AOS ATIVADOS COM ÁCIDO (b) EM CADA GRÁFICO. Q: QUARTZO; M: MUSCOVITA.

O aumento na intensidade das reflexões referentes ao quartzo nas amostras ativadas aponta a redução dos cátions intralamelares octaédricos e o consequente acréscimo da quantidade relativa de silício, conforme já havia sido indicado pela análise de FTIR. Todavia, as outras reflexões não basais foram pouco afetadas pela ativação

ácida, mantendo a reflexão 060 que é típica da distância entre os metais das folhas octaédricas. Isso é relacionado ao fato desses argilominerais serem majoritariamente compostos por esmectitas dioctaédricas, que contem nas folhas octaédricas $Al_2(OH)_6$, as quais são atacadas por ácidos em uma taxa mais lenta do que as trioctaédricas, contendo $Mg_3(OH)_6$, que apresentam ligações metal-oxigênio mais lábeis. Desta forma, foi indicada a baixa remoção dos cátions intralamelares, o que já foi relatado por outros autores para tratamentos brandos de argilominerais com ácido (KUMAR, JASRA e BHAT, 1995; KOMADEL, 2016).

As propriedades texturais dos argilominerais e da MMT K10 estão apresentadas nas FIGURAS 56 e 57 e os dados obtidos na TABELA 7. Em todos os casos observou-se que as curvas se enquadram na classificação IUPAC do tipo IV. Em pressões relativas próximas à 0,4 verificou-se o distanciamento entre as curvas de adsorção e dessorção, o que aponta a existência de pequenos mesoporos nos adsorbatos. Além disso, o fato de não haver adsorção limitante em pressões relativas superiores à 0,4 indica que as histereses são do tipo H3 e as partículas se apresentam em forma de placa que dão origem a poros com formato de fenda, conforme já relatado por outros autores (SING *et al.*, 1985; KUMAR, JASRA e BHAT, 1995; HARUN, ALMADANI e RADZI, 2016).

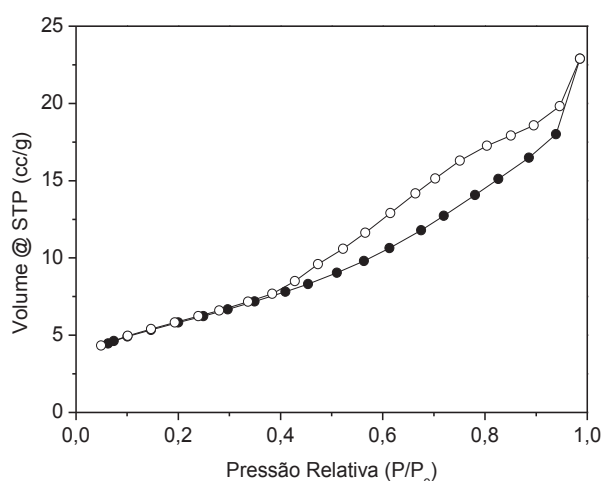


FIGURA 56 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2 DO CATALISADOR MMT K10. ONDE: ● ADSORÇÃO; ○ DESSORÇÃO.

Os dados de área específica, volume de poros e raio médio de poros obtidos para a MMT K10 são consistentes com dados da literatura e especificações do fabricante

(HARUN, ALMADANI e RADZI, 2016; SIGMA, 2020). Para os argilominerais purificados, foi observado que as áreas específicas e os volumes de poros aumentaram em relação aos das amostras *in natura*, devido à remoção de impurezas e minerais associados, como já sugerido pela análise de FRX. No caso dos sólidos ativados, os dados revelaram que o Aço AP teve a área específica intensificada, enquanto que em AVL e Verde Lodo houve diminuição desses valores. Isto pode ser relacionado a um efeito da lixiviação dos cátions Al^{3+} e Mg^{2+} intralamelares e do possível colapso da estrutura dos materiais, o que resulta em mudanças na agregação/desagregação das partículas, dependendo da composição das amostras (RAMESH, BHAT e PRAKASH, 2012; KOMADEL, 2016).

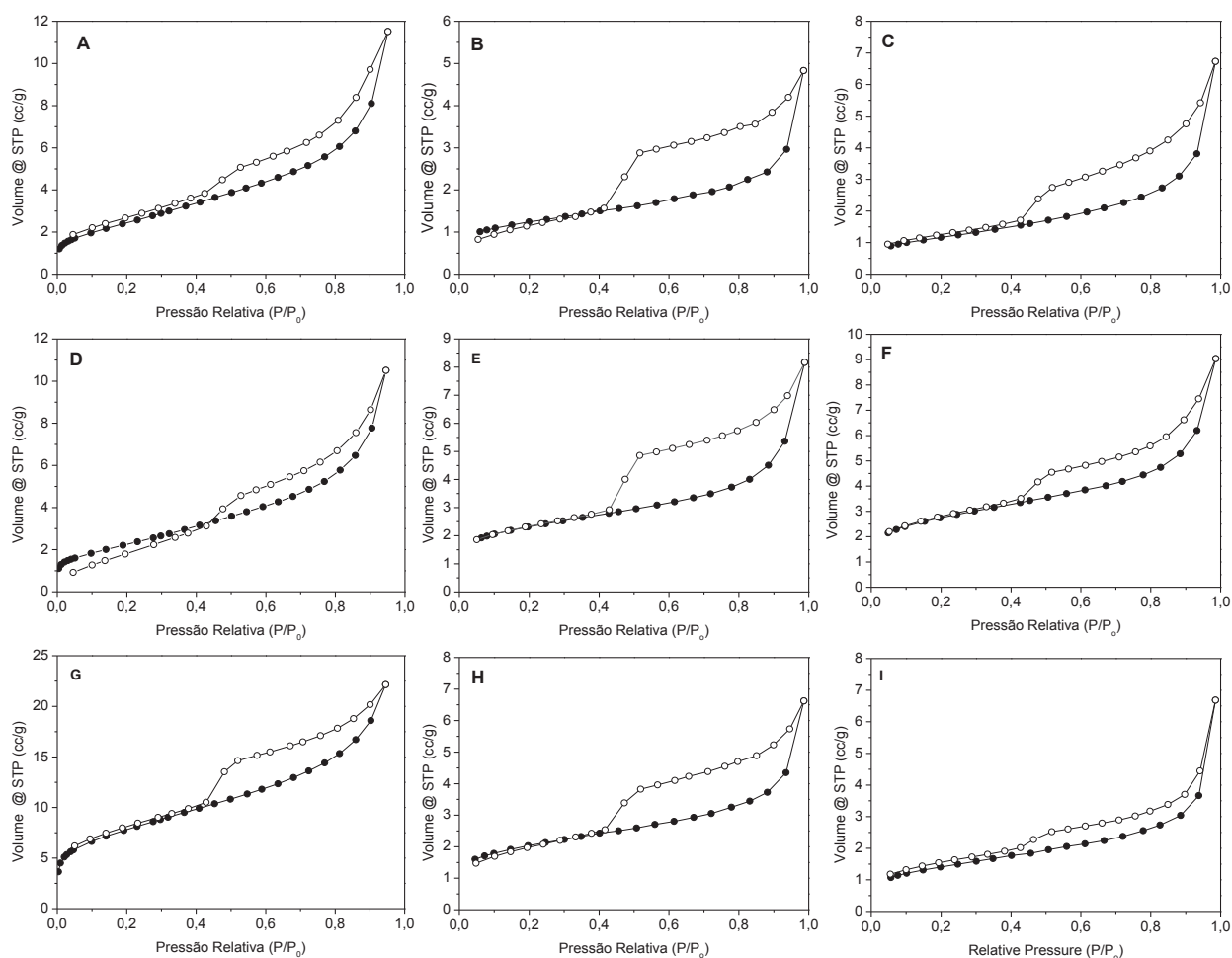


FIGURA 57 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2 DOS ARGILOMINERAIS: **A, D, G**: AVL, AÇO AP E VERDE LODO NATURAIS; **B, E, H**: AVL, AÇO AP E VERDE LODO PURIFICADOS; **C, F, I**: AVL, AÇO AP E VERDE LODO ATIVADOS COM ÁCIDO. ONDE: ● ADSORÇÃO; ○ DESORÇÃO.

TABELA 7 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE MMT K10, ARGILOMINERAIS *IN NATURA*, PURIFICADOS E ATIVADOS COM ÁCIDO FOSFÓRICO.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Raio médio de poros (Å)	
MMT K10 ^a	291	0,463	18	
AVL <i>in natura</i> ^b	14	0,025	18	
AVL	AVL purificado ^c	51	0,096	18
	AVL ativado ^d	42	0,109	18
Aço AP <i>in natura</i> ^b	19	0,037	18	
Aço AP	Aço AP purificado ^c	70	0,111	18
	Aço AP ativado ^d	93	0,116	18
Verde Lodo <i>in natura</i> ^b	47	0,049	18	
Verde Lodo	Verde Lodo purificado ^c	81	0,111	18
	Verde Lodo ativado ^d	64	0,116	18

^a MMT K10 OBTIDA COMERCIALMENTE; ^b ARGILOMINERAIS *IN NATURA*; ^c ARGILOMINERAIS SUBMETIDOS AO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO. ^d ARGILOMINERAIS SUBMETIDOS À ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO.

Os volumes de poros e os raios médios de poros das amostras não foram significativamente afetados após a ativação ácida. Tais dados podem ser considerados similares, uma vez que nos cálculos a partir de isotermas de fissiorção geralmente é assumido que os poros são rígidos e de forma regular. Todavia, é evidente que tais suposições sujeitam a técnica a algumas incertezas decorrentes da complexidade da maioria das estruturas porosas reais.

Em comparação com a MMT K10, as áreas específicas e os volumes dos poros dos materiais produzidos nesse trabalho foram inferiores, o que também sugere o fato do tratamento destes argilominerais ter sido mais brando do que o da síntese da MMT K10, conforme anteriormente observado por DRX, devido à maior preservação da estrutura lamelar original. A maior área específica pode indicar que a MMT K10 tem melhor interação com os reagentes e isto pode implicar em maiores taxas de reação. Quanto ao maior volume dos poros do catalisador comercial, isso é positivo

principalmente no caso da formação de produtos mais volumosos como di- e triacilgliceróis. No entanto, o raio de poros foi semelhante para todas as amostras, o que sugere que os sítios catalíticos do interior dos poros, especialmente os sítios ácidos de Lewis, que são mais afetados por impedimentos estéricos, apresentam praticamente a mesma restrição ao acesso das moléculas por serem compostos majoritariamente por mesoporos.

O fato dos argilominerais ativados terem apresentado menores áreas específicas do que a MMT K10 pode ser uma vantagem, dependendo da densidade superficial dos sítios catalíticos presentes no material. Sendo assim, a menor área específica pode conferir ao material um maior acúmulo de sítios catalíticos por m^2 e, portanto, proporcionar ao catalisador uma taxa de reação maior. Quanto ao menor volume de poros dos argilominerais ácidos em relação à MMT K10, isto pode ser propício para a seletividade da produção de moléculas menos volumosas, como monoacilgliceróis (MOTA, DA SILVA e GONÇALVES, 2009).

As imagens de microscopia podem ser auxiliares na corroboração de algumas propriedades texturais dos materiais, como a área específica (DUTTA et al., 2011). As micrografias obtidas por MEV para a MMT K10 e para as amostras de Aço AP, AVL e Verde Lodo antes e após a purificação e ativação ácida estão nas FIGURAS 58-61. De maneira geral, as micrografias dos argilominerais ativados com ácido apresentam poucas diferenças de morfologia e tamanhos das partículas em relação às dos argilominerais *in natura*.

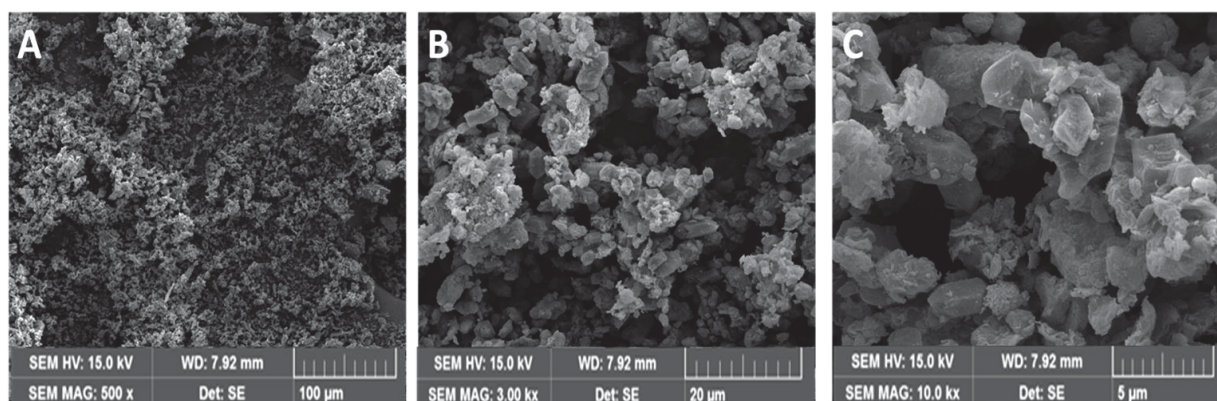


FIGURA 58 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV): MMT K10 COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (A); 3000 X (B); 10000 X (C).

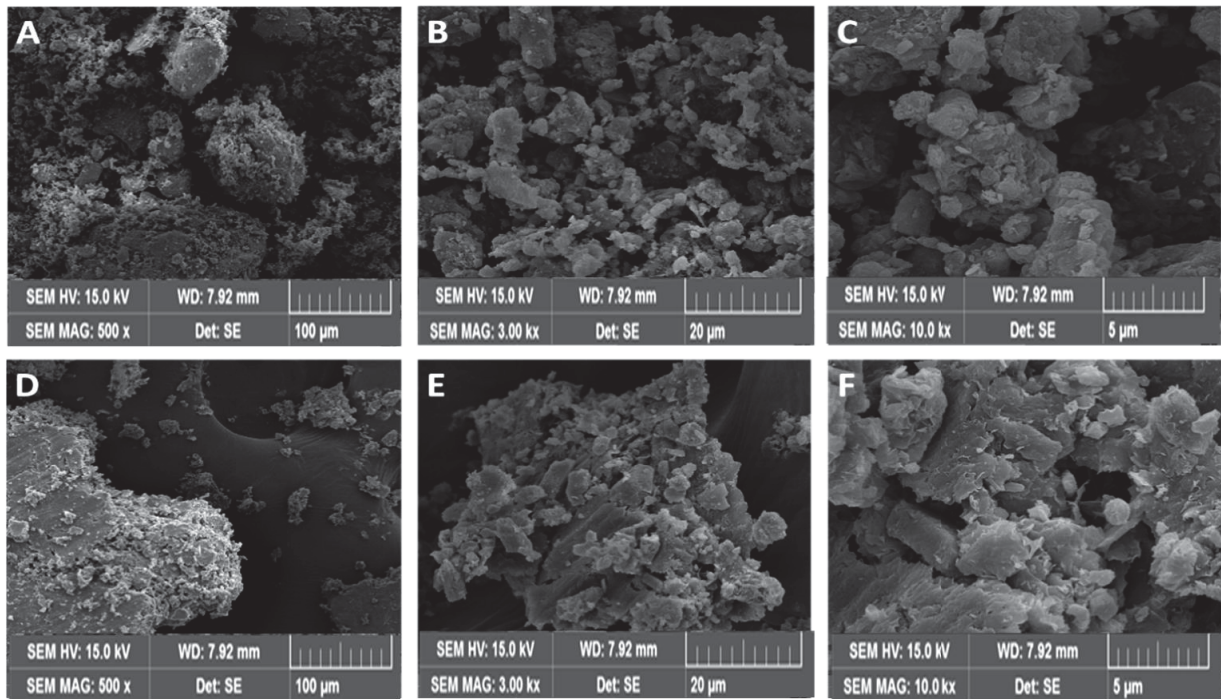


FIGURA 59 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) DO ARGILOMINERAL: AÇO AP NATURAL COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (A), 3000 X (B), 10000 X (C); AÇO AP ATIVADO COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (D), 3000 X (E), 10000 X (F).

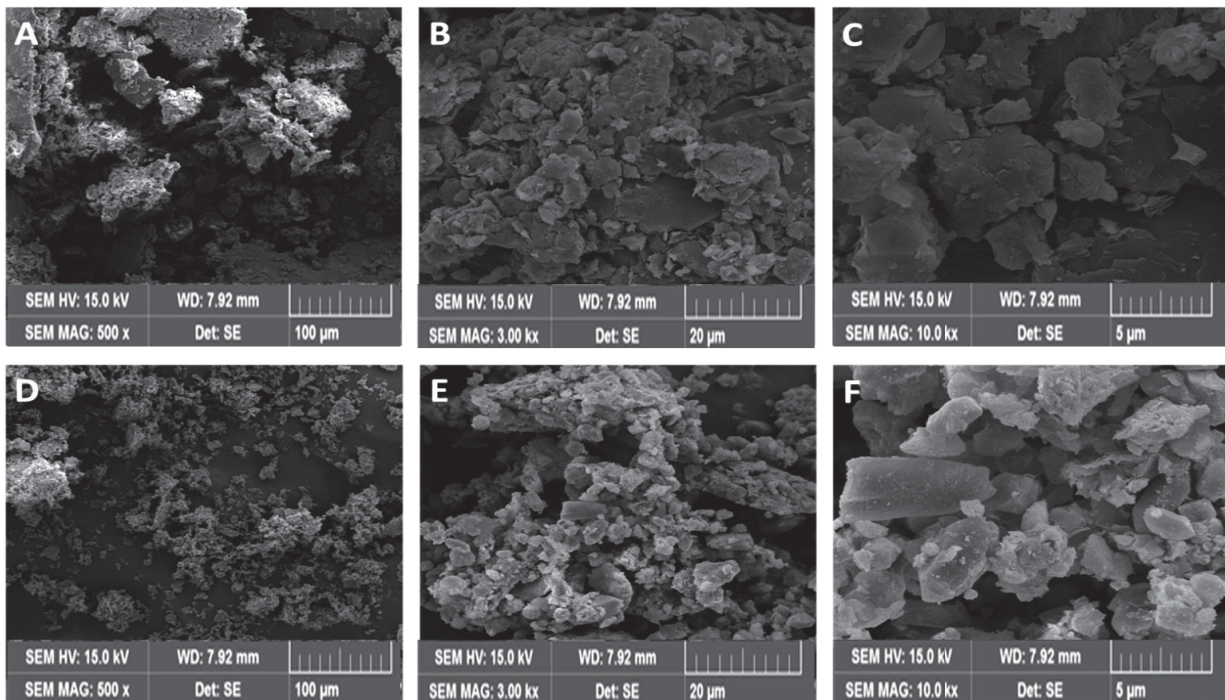


FIGURA 60 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) DO ARGILOMINERAL: AVL NATURAL COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (A), 3000 X (B), 10000 X (C); AVL ATIVADO COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (D), 3000 X (E), 10000 X (F).

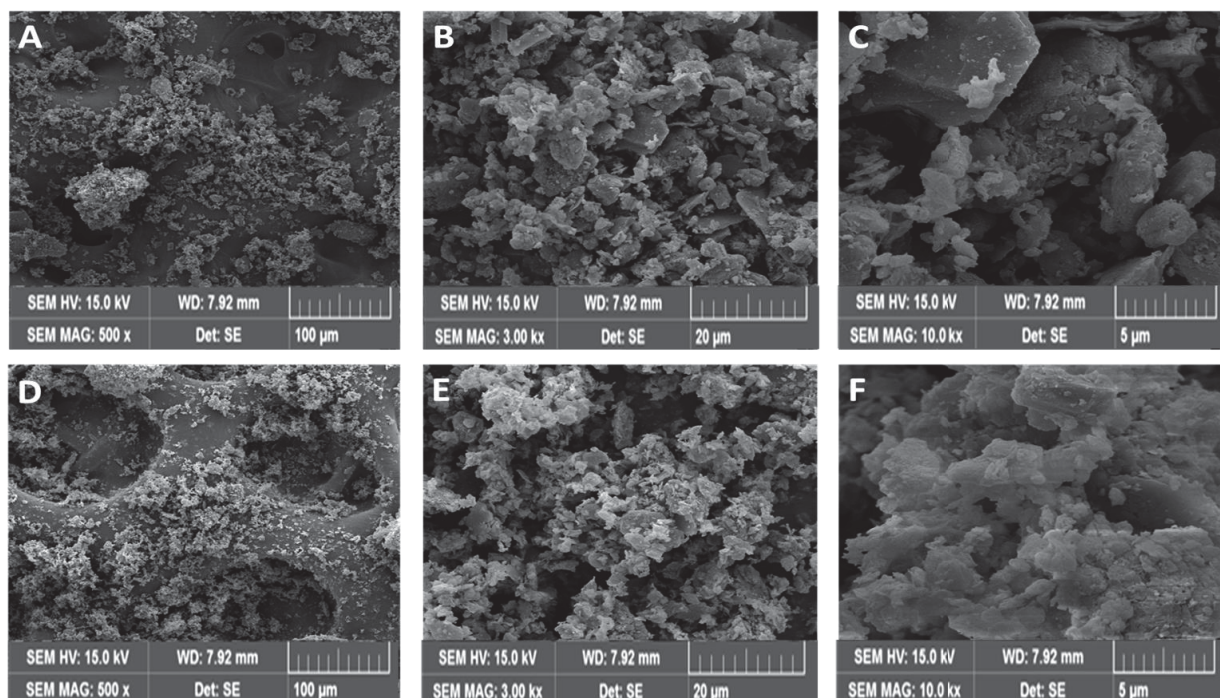


FIGURA 61 - MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) DO ARGILOMINERAL: VERDE LODO NATURAL COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (A), 3000 X (B), 10000 X (C); VERDE LODO ATIVADO COM MAGNIFICAÇÕES DE 500 X (D), 3000 X (E), 10000 X (F).

A MMT K10 apresentou partículas menores e menos agrupadas em relação às daquelas dos materiais produzidos nesse trabalho, o que contribuiu para o fato de sua área superficial específica ter sido superior às dos argilominerais ativados com ácido (TABELA 7). Por outro lado, AVL e Verde Lodo apresentaram partículas mais agrupadas após a ativação ácida, o que repercutiu na diminuição de suas áreas específicas, que decresceu de $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para AVL e de $81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Verde Lodo.

Na FIGURA 62 são apresentados os espectros de ^{27}Al RMN-MAS dos argilominerais *in natura*, purificados e ativados com ácido, além dos espectros obtidos para a MMT K10. Todas as amostras apresentaram sinais referentes aos alumínio octaédricos (Al^{VI}) em $\delta = 2,1-4,2$ ppm e tetraédricos (Al^{IV}) em $\delta = 55-70$ ppm da estrutura dos materiais. No caso da MMT K10 foram observados dois sinais de Al^{IV} , um em 55 ppm e outro em 70 ppm, o que sugere alumínio pertencentes à diferentes partes da estrutura, como os Al^{3+} substituintes de Si^{4+} em folhas tetraédricas ligados às folhas octaédricas de alumínio e Al^{IV} ligados à estrutura tridimensional da sílica (TKAC, KOMADEL e MUELLER, 1994; ASHBROOK e DAWSON, 2016).

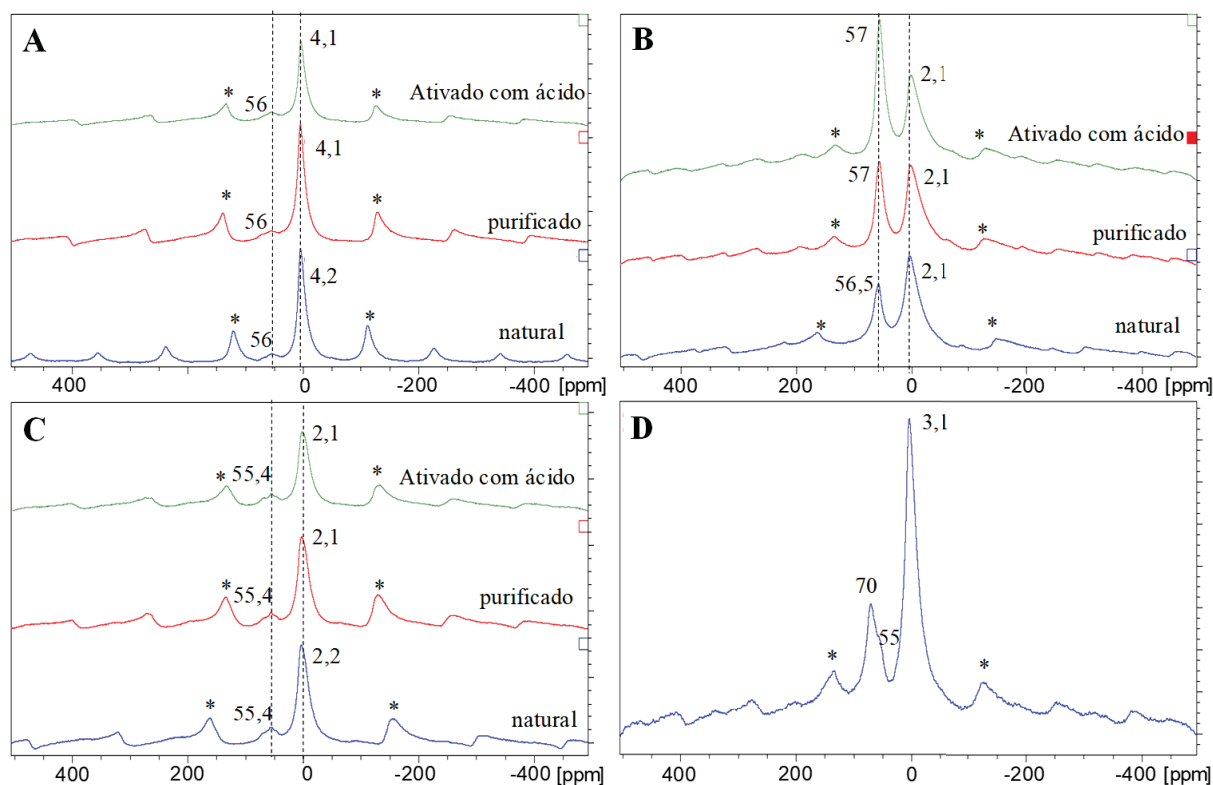


FIGURA 62 - ESPECTROS DE ^{27}Al RMN-MAS DAS AMOSTRAS DE: A) AÇO AP NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; B) AVL NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; C) VERDE LODO NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; D) MMT K10. * INDICAM BANDAS LATERAIS (*SPINNING SIDE BANDS*).

O sinal estreito e intenso de alumínio octaédrico em Aç AP indica que o ambiente químico analisado era composto majoritariamente por Al^{VI} , o que significa baixa substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} em relação às outras amostras. Além disso, Aç AP e Verde Lodo apresentaram maior intensidade dos sinais de Al^{VI} , enquanto em AVL esse sinal foi menor. O menor sinal de Al^{VI} e as bandas laterais (*, FIGURA 62) alargadas sugerem a maior substituição de Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} em AVL, característica de montmorilonitas. Isso pode indicar que o AVL tem uma estrutura mais propensa ao ataque ácido, uma vez que apresenta mais ligações Mg-O, que são mais lábeis do que Al-O. Quanto ao alumínio tetraédrico, seu conteúdo foi mais elevado em AVL mesmo antes de sua ativação ácida, o que sugere a presença de sítios ácidos de Lewis no argilomineral. Além disso, a lixiviação de alumínio octaédrico em todos os materiais ativados resultou na diminuição do sinal em 2,1-4,2 ppm, sendo que a maior diferença foi observada em AVL pela evidente diminuição do alumínio octaédrico e pelas

alterações na proporção Al^{VI} and Al^{IV} (TKAC, KOMADEL e MUELLER, 1994; ASHBROOK e DAWSON, 2016).

Espectros de ^{29}Si RMN-MAS também foram obtidos para a análise das amostras, uma vez que através desta técnica é possível identificar por deslocamentos químicos distintos os números e tipos de coordenação dos poliedros de SiO_4^{4-} , os graus de polimerização e o átomo vizinho mais próximo. Na FIGURA 63A estão representados os graus de polimerização possíveis dos poliedros de silicatos denotados como Q^n , em que n é o número de oxigênios coordenados que conectam a outros silicatos. Na FIGURA 63B são ilustrados os diferentes ambientes químicos de silício encontrados nos modelos de superfície de montmorilonitas e os correspondentes deslocamentos químicos calculados por meio da teoria da densidade funcional (DFT) por Fonseca et al. (2018).

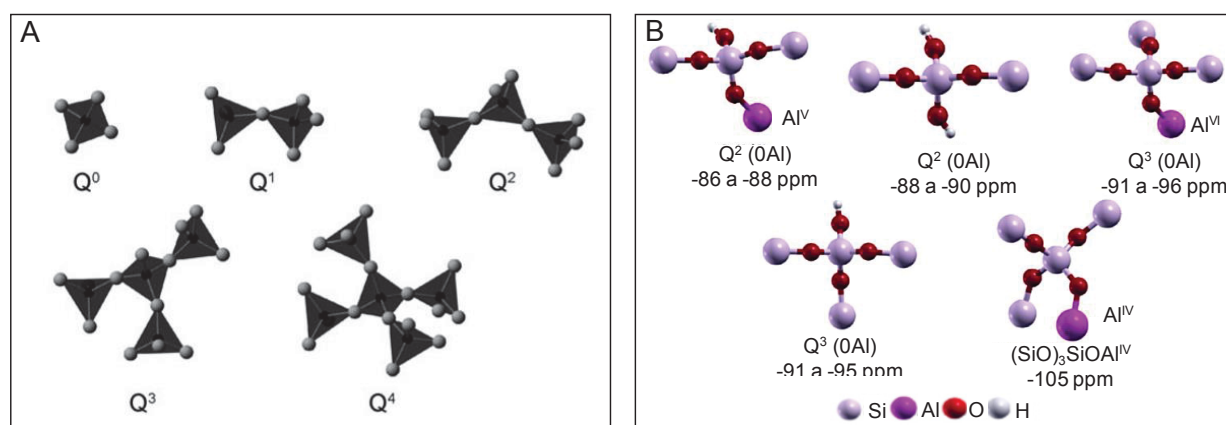


FIGURA 63 – ESQUEMA DAS POSSÍVEIS POLIMERIZAÇÕES DE TETRAEDROS DE SiO_4^{4-} ENCONTRADAS EM SILICATOS (A); DIFERENTES AMBIENTES QUÍMICOS DE SILÍCIO ENCONTRADOS NO MODELO PARA MONTMORILONITAS E OS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS CORRESPONDENTES (B). FONTE: Adaptado de Ashbrook e Dawson (2016) e de Fonseca et al. (2018).

Na FIGURA 64 estão os espectros de ^{29}Si RMN-MAS das amostras in natura, purificadas e ativadas com ácido, além dos espectros obtidos para a MMT K10. Os espectros dos argilominerais apresentaram deslocamentos químicos característicos de esmectitas, com δ em -92,6 ou -94,5 ppm (Q^3) dos grupamentos de SiO_4 , os quais se encontram um pouco alargados, especialmente para AVL, devido à presença de alguma substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros, conforme já sugerido pela análise de ^{27}Al RMN-MAS pela maior intensidade do sinal de Al^{IV} (TKAC, KOMADEL e MUELLER, 1994; YAN et al., 2003; ASHBROOK e DAWSON, 2016; FONSECA et al., 2018).

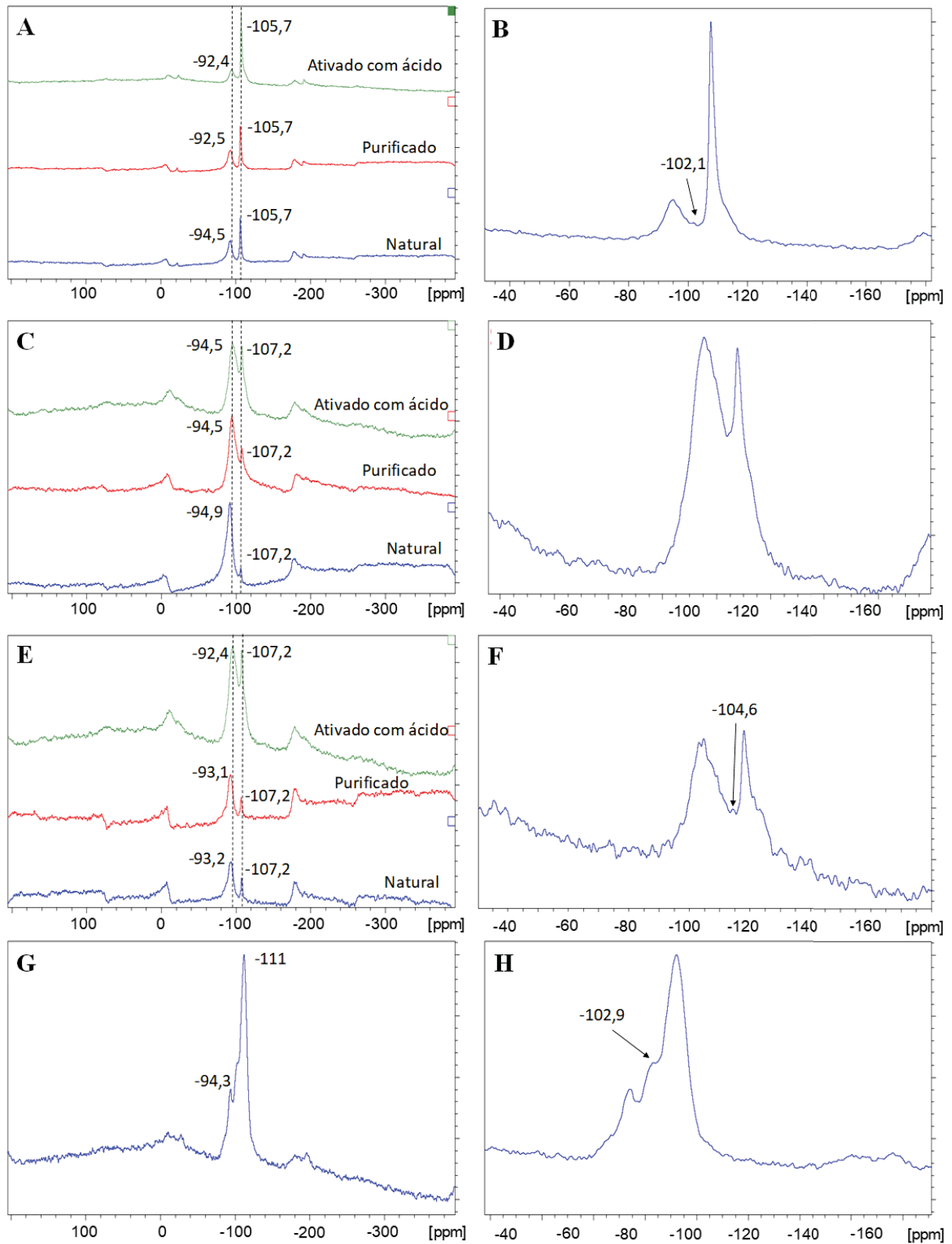


FIGURA 64 - ESPECTROS DE ^{29}Si RMN-MAS DAS AMOSTRAS DE: **A)** AÇO AP NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; **C)** AVL NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; **E)** VERDE LODO NATURAL, PURIFICADO E ATIVADO COM ÁCIDO; **G)** MMT K10. AMPLIAÇÕES DOS ESPECTROS DE: **B)** AÇO AP ATIVADO COM ÁCIDO; **D)** AVL ATIVADO COM ÁCIDO; **F)** VERDE LODO ATIVADO COM ÁCIDO; **H)** MMT K10.

Outro sinal foi observado na faixa de -105,7 até -107,2 ppm, que é atribuído ao silício de estruturas tridimensionais (Q^4) na forma de quartzo. Esse sinal teve sua intensidade aumentada em todas as amostras purificadas e ativadas por ácido como resultado da lixiviação de cátions intralamelares e algum colapso da estrutura, que dá origem à sílica tridimensional (TKAC, KOMADEL e MUELLER, 1994; YAN et al., 2003; ASHBROOK e DAWSON, 2016). A lixiviação dos cátions também foi sugerida por FTIR e DRX. Um efeito similar no sinal de Q^4 foi verificado na ativação de uma bentonita com HCl (PENTRAK et al., 2018).

As amostras de AVL e Verde Lodo ativadas apresentaram certo alargamento do sinal de Q^4 , que se deve a decomposição das estruturas originais pela lixiviação dos cátions de alumínio e magnésio e seu aprisionamento nas estruturas tridimensionais de sílica que foram produzidas pelo rearranjo das folhas tetraédricas e das bordas dos cristais, durante o ataque ácido. Pelo fato desse rearranjo não ser uniforme, as estruturas resultantes têm diferentes morfologias, cujo sinal no espectro é mais largo (WOESSNER, 1989). Fonseca et al. (2018) mencionaram que esse sinal se torna mais amplo à medida que o tratamento ácido se intensifica e a estrutura do argilomineral é destruída.

Nas ampliações dos espectros de ^{29}Si dos catalisadores (FIGURA 64B, D, F, H) observam-se sinais em -102,1 ppm até -104,6 ppm, que podem ser referentes ao grupamento silanol, $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, localizado nas bordas dos cristais e formado pela ativação ácida dos aluminossilicatos devido à descontinuação da rede de silicatos (TKAC, KOMADEL e MUELLER, 1994; YAN et al., 2003; ASHBROOK e DAWSON, 2016; FONSECA et al., 2018). Esse sinal ficou pouco aparente nos argilominerais, devido às condições brandas de tratamento ácido a que esses foram expostos. Por outro lado, a presença do grupamento silanol é mais evidente na MMT K10, e a sua formação é importante, visto que são sítios ácidos de Brønsted.

A acidez dos catalisadores também pode ser relacionada à disponibilidade de H_3O^+ em solução. Então, o pH foi medido em uma dispersão do catalisador em água, que resultou nos dados apresentados na TABELA 8. A partir da análise da TABELA 8 pode-se observar que todos os materiais têm pH ácido, em torno de 5, o que indica semelhança dos catalisadores produzidos nesse trabalho com a MMT K10 em termos de acidez de Brønsted. Ademais, os resultados são similares aos obtidos por Chaari et al. (2017), que encontrou um pH de 4,5 para MMT K10. Esses autores também mediram o

pH de outras montmorilonitas ácidas comerciais, como KSF, KSF/O e KP10, que apresentaram pH de 1,5, 1,3 e 1,8, respectivamente, e encontraram as maiores conversões da esterificação do ácido oleico com etilenoglicol na medida que o pH do catalisador se tornava mais ácido. Entretanto, esse parâmetro não pode ser o único a indicar que os catalisadores produzidos neste trabalho são menos efetivos em reações que requerem sítios de Brønsted, uma vez que os íons H_3O^+ não são os únicos responsáveis pela acidez de Brønsted nesse tipo de material (FONSECA et al., 2018). Neste sentido, os silanóis já foram apontados por Mangoni, Dias e Constantino (2015) como os mais importantes sítios ativos dos argilominerais ácidos. Além disso, visto que os valores de pH encontrados foram semelhantes, a relação de sua atividade com esses dados pode ser imperceptível.

TABELA 8 - pH DAS DISPERSÕES DA MMT K10 E DOS ARGILOMINERAIS ATIVADOS COM ÁCIDO.

Amostra	pH
MMT K10 ^a	4,96 ± 0,05
AVL ativado ^b	5,10 ± 0,02
Aço AP ativado ^c	4,96 ± 0,02
Verde Lodo ativado ^d	4,99 ± 0,03

^a MMT K10 COMERCIAL; ^b AVL SUBMETIDO A ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO; ^c AÇO AP SUBMETIDO A ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO; ^d VERDE LODO SUBMETIDO A ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO.

Os íons H_3O^+ liberados em solução pelos argilominerais podem ser originados pela substituição dos cátions compensadores de cargas por íons hidrônio, que se encontram na região interlamelar. Todavia, conforme já mencionado, esses são menos importantes para catálise do que os silanóis, porque seu acesso pelos reagentes é mais dificultado, o que afeta sua atuação (LAMBERT e PONCELET, 1997). A presença de íons hidrônio entre as lamelas dos argilominerais ativados foi confirmada por análise de EDS. Embora essas análises não possam ser consideradas quantitativas, seus resultados (TABELA 9) indicaram que o cátion interlamelar Na^+ foi trocado por hidrônio oriundo do ácido empregado na ativação dos argilominerais, porque o sódio foi removido parcial ou totalmente das amostras submetidas à ativação, conforme anteriormente já sugerido pela análise de DRX.

TABELA 9 - COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE CATALISADOR MMT K10 E DOS ARGILOMINERAIS PURIFICADOS E ATIVADOS COM ÁCIDO FOSFÓRICO (% ÁTOMO).

Elemento	MMT K10 ^a	Aço AP purificado ^b	Aço AP ativado ^c	AVL purificado ^b	AVL ativado ^c	Verde Lodo purificado ^b	Verde Lodo ativado ^c
C	9,7	13,7	22,4	14,9	12,4	27,8	20,6
O	56,3	51,6	50,6	57,6	54,7	49,1	50,7
Na	0,0	0,9	0,0	1,0	0,7	0,3	0,0
Mg	0,6	1,1	0,7	1,2	0,9	1,2	1,0
Al	3,0	5,1	4,1	6,2	7,4	5,6	6,5
Si	17,5	22,8	19,0	17,1	21,0	12,7	15,6
P	0,0	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,7
K	11,0	0,2	0,1	0,2	0,5	0,4	0,6
Ca	0,0	0,5	2,5	0,4	0,4	0,3	0,2
Ti	0,0	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4
Fe	1,7	3,8	0,2	1,3	1,6	2,2	3,7

^a MMT K10 COMERCIAL; ^b ARGILOMINERAIS SUBMETIDOS AO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO; ^c ARGILOMINERAIS SUBMETIDOS A ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO.

A presença de sítios ácidos de Brønsted juntamente com sítios ácidos de Lewis pode ser interessante para a catálise de reações orgânicas. Em zeólitas sintéticas que foram submetidas a um tratamento para a lixiviação de alumínio foi observada a existência de um efeito sinérgico entre sítios ácidos de Lewis e de Brønsted para melhoria das suas propriedades ácidas (LI et al., 2007). Portanto, a acidez de Brønsted e de Lewis dos sólidos foi medida pela adsorção de piridina, que é uma molécula de tamanho adequado para entrar em mesoporos (XU et al., 1995), seguida pela análise de DRIFT. Os espectros obtidos dos argilominerais *in natura*, purificados e ativados com ácido submetidos à adsorção de piridina, além dos espectros obtidos para a MMT K10 antes e após a adsorção de piridina são apresentados na FIGURA 65.

Nos espectros de DRIFT foram identificadas cinco principais bandas de transmitância na região de 1700-1400 cm⁻¹. A banda em 1640 cm⁻¹ já estava presente mesmo no espectro da amostra que não foi submetida à adsorção de piridina (FIGURA 65D), porque esta é assinalada à deformação angular de O-H da água. Em

aproximadamente 1590 cm^{-1} se observa o aparecimento de uma banda para as amostras submetidas à adsorção de piridina, que é originada pela formação de ligações de hidrogênio da piridina com os grupamentos presentes nos materiais, que podem ser moléculas de água ou hidroxilas de ácidos de Brønsted. Em 1490 cm^{-1} está a banda referente às interações da piridina tanto com sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis. Além destas, as bandas em 1445 cm^{-1} e em 1540 cm^{-1} , aparentes nas amostras submetidas à adsorção com piridina, são relacionadas às interações da piridina somente com os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, respectivamente (EMEIS, 1993; REDDY et al., 2009; ZHOU et al., 2017). Portanto, as bandas em 1445 cm^{-1} e em 1540 cm^{-1} foram as escolhidas para os cálculos da concentração e da densidade superficial dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis da TABELA 10.

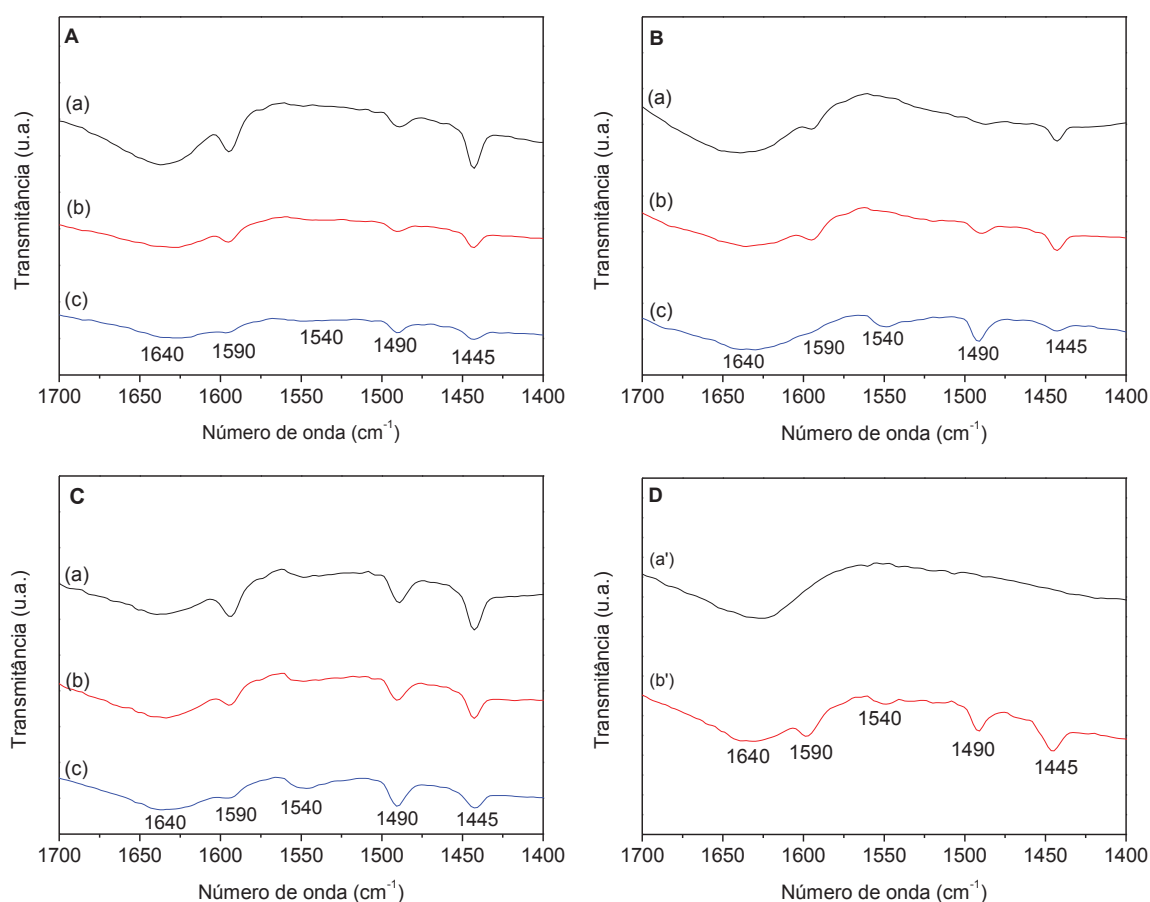


FIGURA 65 - ESPECTROS DE DRIFT DOS ARGILOMINERAIS: **A** PARA AVL; **B** PARA AÇO AP; **C** PARA VERDE LODO, EM QUE (a) CORRESPONDE AOS ARGILOMINERAIS ADSORVIDOS COM PIRIDINA NATURAIS; (b) PURIFICADOS (c) ATIVADOS COM ÁCIDO E; **D** PARA MONTMORILONITA MMT K10, EM QUE (a') É O SÓLIDO ANTES E (b') APÓS SUA ADSORÇÃO COM PIRIDINA.

TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO DA ACIDEZ PARA OS ARGILOMINERAIS NATURAIS, PURIFICADOS E ATIVADOS COM ÁCIDO.

Amostra		C (B) ^e	C (L) ^f	D (B) ^g	D (L) ^h	Brønsted/Lewis ⁱ
MMT K10 ^a		0,004	0,004	0,012	0,014	0,86
AVL <i>in natura</i> ^b		0,000	0,004	0,000	0,288	B.N.D. ^j
AVL	AVL purificado ^c	0,002	0,002	0,048	0,034	1,41
AVL ativado ^d		0,002	0,001	0,044	0,029	1,52
Aço AP <i>in natura</i> ^b		0,000	0,005	0,000	0,241	B.N.D. ^j
Aço AP	Aço AP purificado ^c	0,000	0,020	0,000	0,286	B.N.D. ^j
Aço AP ativado ^d		0,002	0,002	0,018	0,024	0,75
Verde Lodo <i>in natura</i> ^b		0,007	0,007	0,141	0,141	1,00
Verde Lodo	Verde Lodo purificado ^c	0,004	0,004	0,048	0,048	1,00
Verde Lodo ativado ^d		0,003	0,003	0,047	0,045	1,04

^a MMT K10 COMERCIAL; ^b ARGILOMINERAIS NATURAIS; ^c ARGILOMINERAIS SUBMETIDOS AO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO; ^d ARGILOMINERAIS SUBMETIDOS A ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO; ^e CONCENTRAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED EM MMOL POR PIRIDINA POR G DE SÓLIDO; ^f CONCENTRAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS EM MMOL POR PIRIDINA POR G DE SÓLIDO; ^g DENSIDADE SUPERFICIAL DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED EM μMOL POR M^2 DE SÓLIDO; ^h DENSIDADE SUPERFICIAL DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS EM μMOL POR M^2 DE SÓLIDO; ⁱ RAZÃO ENTRE AS DENSIDADES SUPERFICIAIS DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E LEWIS; ^j B.N.D.: OS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED NÃO FORAM DETECTADOS.

A razão de sítios ácidos Brønsted/Lewis aumentou em todos os argilominerais ativados, o que pode ser devido à exposição dos grupamentos $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ (silanol), $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ (aluminol) e magnesol $\equiv\text{Mg}-\text{OH}$ em decorrência da abertura das bordas dos cristais. Outra razão pode ser a lixiviação de cátions Al^{+3} e Mg^{2+} coordenativamente insaturados, o que reduz os sítios ácidos de Lewis e, conseqüentemente aumenta a razão Brønsted/Lewis. Esse resultado pode ser interessante, uma vez que os ácidos de Brønsted são catalisadores efetivos em reações de esterificação e são menos afetados por impedimento estérico em comparação com os metais provedores dos sítios ácidos de Lewis, assim podem aumentar a taxa de reação em uma maior extensão (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006; STEUDEL et al., 2009; KOMADEL, 2016). O aumento de sítios ácidos de Brønsted e a diminuição desses sítios de Lewis foi verificado anteriormente no

trabalho de Ndé et al. (2019) que realizaram a ativação ácida de uma esmectita oriunda de Camarões. Nesse estudo os autores também utilizaram condições relativamente brandas, como soluções de H_2SO_4 ou HCl 1 mol L^{-1} na proporção de 1:5 (g de argilomineral: mL de solução) a 97°C por 4 h.

A maior razão de sítios ácidos de Brønsted/Lewis foi encontrada para o AVL ativado. Primeiramente observou-se que o AVL purificado já teve um incremento significativo de sua acidez de Brønsted, o que é devido à remoção de impurezas como matéria orgânica, que antes estavam encobrendo os sítios ácidos de Brønsted, obstruindo a sua interação com a piridina para a sua análise. A remoção da matéria orgânica desta amostra purificada já havia sido apontada pelo aumento de sua área específica, além da análise que FRX, que também mostrou a maior concentração de silício nesta amostra, que pode indicar a presença de silanóis (sítios ácidos de Brønsted). Ainda, o fato de AVL ativado apresentar mais sítios ácidos de Brønsted em relação aos de Lewis pelo maior conteúdo de silício na amostra já havia sido apontado pela intensificação da sua coloração cinza, pela lixiviação dos alumínio de sítios octaédricos e tetraédricos (^{27}Al RMN-MAS) e pela formação de sílica amorfa (^{29}Si RMN-MAS). Tais efeitos foram ocasionados pela menor estabilidade de AVL contra o ataque ácido, conforme mencionado anteriormente.

A relação de sítios ácidos de Brønsted/Lewis do argilomineral Verde Lodo não foi alterada significativamente durante os tratamentos a que este foi exposto. De fato, Verde Lodo já apresentava sítios de Lewis e de Brønsted na sua forma *in natura*, no entanto, a purificação e a ativação ácida fizeram com que sua área específica aumentasse em relação ao material *in natura*, portanto, as densidades superficiais de ambos os sítios ácidos decresceram. Além disso, o fato de suas partículas terem sido mais agrupadas (MEV) fez com que ambos os sítios catalíticos ficassem menos expostos à interação com a piridina. A relação Brønsted/Lewis obtida para Verde Lodo ativado foi de apenas 1,04, indicando baixa remoção dos cátions coordenativamente insaturados das lamelas desse material.

Aço AP foi a amostra que apresentou um aumento significativo de seus sítios ácidos de Lewis após a purificação, isto porque, conforme já apontado por análises de FRX e DRX, nesse material a remoção de silício foi significativa. Sendo assim, restaram mais átomos de alumínio e de magnésio coordenativamente insaturados para

contabilizar como ácidos de Lewis em relação aos possíveis silanóis nesta amostra. Em adição a isto, antes da ativação ácida Aço AP não apresentava sítios ácidos de Brønsted, os quais apareceram acompanhados pelo aumento de sítios de Lewis quando a amostra foi ativada com ácido. Esse resultado pode ser relacionado aos efeitos de abertura de bordas dos cristais já citados neste trabalho, o que foi corroborado pela análise de EDS (TABELA 9) que mostra a lixiviação dos átomos de magnésio, alumínio e ferro nesta amostra. Todavia, pelo fato de Aço AP ser uma amostra muito rica em sítios ácidos de Lewis, mesmo antes de sua modificação, a sua razão Brønsted/Lewis apontou mais sítios de Lewis do que de Brønsted, assim como a MMT K10.

Os sítios ácidos de Lewis dos argilominerais são gerados quando os cátions Al^{3+} e Mg^{2+} coordenativamente insaturados se encontram nas bordas dos cristais e ficam expostos devido ao ataque ácido (LAMBERT e PONCELET, 1997). A acidez de Lewis estava presente nos argilominerais mesmo antes desses serem expostos a qualquer modificação e suas concentrações e densidades superficiais foram reduzidas em todos os casos. Além da ocorrência da lixiviação dos cátions intralamelares, esse efeito se deve ao fato do valor em massa de material ter sido utilizado para calcular a concentração dos sítios ácidos e assim, as amostras ativadas, contendo mais silício do que àquelas *in natura* como já verificado por FRX, tiveram menos alumínio por massa.

A densidade superficial dos sítios ácidos de Lewis foi a menor para AÇO AP ativado e para a MMT K10. Isto é um efeito dos seus elevados valores de área específica, que fizeram com que os sítios ativos ficassem mais dispersos e, conseqüentemente, suas densidades superficiais de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis fossem substancialmente menores que as dos demais materiais. A redução do número de sítios ácidos pode ser uma consequência da maior decomposição da estrutura desses argilominerais. Todavia, é importante ressaltar que, apesar da redução do número de sítios ácidos por área de material em ocasião da decomposição da estrutura do argilomineral pode resultar em sítios ácidos mais expostos e mais ativos (BHORODWAJ e DUTTA, 2011; ZHOU, 2011; KOMADEL, 2016).

Além das propriedades texturais (área específica, volume e raio de poros) e da acidez, outro parâmetro que pode influenciar na atividade catalítica dos sólidos empregados nas reações de esterificação é o seu índice de hidrofiliçidade, uma vez que nessa reação são liberadas moléculas de água. As moléculas de água podem se

adsorver nos sítios ativos do catalisador impedindo a sua atuação na catálise. Além disso, o índice de hidrofiliçidade pode interferir também na interação entre os demais componentes do meio de reação e o catalisador. Dependendo do índice de hidrofiliçidade, a adsorção dos reagentes pode ser reversível, o que facilita a sua reação ou irreversível, o que reduz o número de sítios ativos disponíveis para a catálise da esterificação (SATYARTHI, SRINIVAS e RATNASAMY, 2010; TRONCEA et al., 2011). Devido a isto, os índices de hidrofiliçidade da MMT K10 e dos argilominerais naturais, purificados e ativados por ácido foram mensurados e estão dispostos na TABELA 11.

TABELA 11 - QUANTIDADES DE ÁGUA OU DE TOLUENO ADSORVIDAS E ÍNDICES DE HIDROFILICIDADE DA MMT K10, DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS, PURIFICADOS E ATIVADOS POR ÁCIDO.

	Amostra	H₂O (mmol/m²)^e	Tolueno (mmol/m²)^e	Índice de hidrofiliçidade^f
	MMT K10 ^a	5,67	3,0x10 ⁻⁴	18,90
Aço AP	Aço AP <i>in natura</i> ^b	40,19	28,3x10 ⁻⁴	14,20
	Aço AP purificado ^c	11,19	5,7x10 ⁻⁴	19,63
	Aço AP ativado ^d	6,78	1,3x10 ⁻⁴	52,20
AVL	AVL <i>in natura</i> ^b	58,34	55,3x10 ⁻⁴	11,40
	AVL purificado ^c	14,59	12,8x10 ⁻⁴	10,55
	AVL ativado ^d	8,54	0,4x10 ⁻⁴	213,64
Verde Lodo	Verde Lodo <i>in natura</i> ^b	16,74	4,1x10 ⁻⁴	40,83
	Verde Lodo purificado ^c	10,33	3,1x10 ⁻⁴	33,34
	Verde Lodo ativado ^d	9,88	4,2x10 ⁻⁴	23,52

^a MMT K10 COMERCIAL; ^b ARGILOMINERAIS NATURAIS; ^c ARGILOMINERAIS SUBMETIDOS AO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO; ^d ARGILOMINERAIS SUBMETIDOS À ATIVAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO; ^e QUANTIDADE DE ÁGUA (OU TOLUENO) ADSORVIDOS POR ÁREA DE SÓLIDO EM MMOL POR M²; ^f RAZÃO ENTRE MOLS DE ÁGUA ADSORVIDOS POR M² DE SÓLIDO E MOLS DE TOLUENO ADSORVIDOS POR M² DE SÓLIDO.

A hidrofobicidade de argilominerais é associada à rede contínua de ligações Si–O–Si das folhas tetraédricas, que no caso de argilominerais do tipo 2:1 estão presentes na sua superfície mais externa. Nesses tetraedros, cada átomo de oxigênio estabelece ligações covalentes com dois átomos de silício, tornando-o um doador de elétrons fraco e essa superfície, que é neutra, praticamente não estabelece ligações de hidrogênio com

moléculas de água. No entanto, alguns defeitos na estrutura desses materiais permitem que esses adsorvam moléculas de água. Tais defeitos podem ser devidos a substituições isomórficas, nas quais o silício é trocado por um átomo de tamanho semelhante e menor estado de oxidação, o que gera cargas negativas na superfície. Assim, cátions trocáveis adentram no espaço interlamelar como compensadores de cargas, os quais podem ser hidratados por moléculas de água. Outro defeito estrutural de argilominerais é a presença de grupos Si–OH no lugar da rede contínua de Si–O–Si, que surgem especialmente após um ataque ácido (YAZAYDIN e THOMPSON, 2009; MANGONI, DIAS e CONSTANTINO, 2015).

A amostra de Verde Lodo, tanto na sua forma *in natura* quanto purificada apresentou maiores índices de hidrofiliabilidade do que os demais argilominerais naturais e purificados. Isso está associado ao fato desse material já ter em sua composição sítios ácidos de Brønsted antes da ativação ácida (TABELA 10), os quais se devem à descontinuidade da rede de Si–O–Si das folhas tetraédricas, que forma grupos silanol, que são ácidos de Brønsted capazes de formar ligações de hidrogênio com a água. Para Verde Lodo após a ativação ácida a hidrofiliabilidade diminuiu, o que se deve a uma consequência de suas partículas terem se agrupado mais (MEV), o que torna os silanóis menos expostos à interação com a água. Além disso, em Verde Lodo ativado as pequenas alterações estruturais observadas sugeriram uma menor remoção de cátions intralamelares, portanto, houve menor incremento dos defeitos de sua estrutura que levariam à formação de ligações de hidrogênio com a água. Por outro lado, a MMT K10 teve um índice de hidrofiliabilidade inferior aos dos argilominerais ativados por ácido, o que pode ser um efeito da lixiviação de alumínio tetraédrico em excesso, o que reduz consideravelmente a presença de cátions interlamelares trocáveis.

Em Aço AP a hidrofiliabilidade foi aumentada com a ativação ácida como um resultado de suas partículas menos agrupadas e maior área superficial para interação com a água (TABELA 7). No caso de AVL ativado, um aumento muito significativo em sua hidrofiliabilidade foi observado, o que pode ter relação com o fato desse sólido ter sido alterado mais extensivamente pelo ataque ácido, obtendo-se um material com mais defeitos estruturais que permitem a adsorção preferencial de água. Outros dados corroboram o resultado encontrado para AVL ativado, como o fato de, após a ativação ácida, esse sólido ter apresentado mais sítios ácidos de Brønsted (TABELA 10 e ^{29}Si

RMN-MAS), maior conteúdo de alumínio tetraédrico (^{27}Al RMN-MAS) e assim, mais cátions interlamelares trocáveis.

Yazaydin e Thompson (2009) mostraram em seu estudo que a adsorção de água é muito mais significativa devido à sua interação com os cátions trocáveis do que com os silanóis. Ainda, esses autores verificaram que a distribuição dos grupos silanol é mais importante do que a sua quantidade, uma vez que o aumento na adsorção de água por esses grupos foi alcançado quando eles estavam próximos o suficiente para que clusters de água pudessem se formar devido à atração de moléculas de água adicionais pelas já adsorvidas nos silanóis. Isto confirma o fato de AVL ativado ter sido mais hidrofílico do que Verde Lodo, embora esse último tenha apresentado maior acidez de Brønsted associada ao seu número de grupos silanol. Isto também corrobora o fato de AVL ativado ser consideravelmente mais hidrofílico do que Aço AP ativado, já que sua área específica foi muito menor, porque os valores obtidos foram de $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para AVL ativado e de $93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Aço AP ativado. Portanto, AVL após a ativação ácida apresentou seus grupos silanol mais próximos, o que aumenta a adsorção de água em sua superfície.

A importância da hidrofilicidade de catalisadores sólidos em reações de esterificação foi previamente apontada por Satyarthi, Srinivas e Ratnasamy (2010), que investigaram reações de metanólise de ácidos graxos (C8-C18) catalisadas por um cianeto bimetálico contendo ferro e zinco (DCM), pela zircônia sulfatada (ZS) e pela peneira molecular Al-MCM-41. Nesse estudo foi mostrada a forte adsorção de água nos sítios ativos dos catalisadores, que teve relação direta com sua hidrofilicidade, sendo que a ordem de adsorção foi a mesma ordem da hidrofilicidade dos materiais (DCM > ZS > MCM 41). Esse fato influenciou diretamente nas taxas reacionais, uma vez que foi constatada uma competição entre a adsorção de água e de metanol no catalisador.

5.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS ARGILOMINERAIS

Neste trabalho três argilominerais de fonte natural foram purificados e ativados com H_3PO_4 com o objetivo de se obter catalisadores capazes de atuar em reações de esterificação, em especial, na síntese de acilgliceróis. No QUADRO 1 é apresentado um

resumo das principais características estimadas com base na caracterização dos argilominerais naturais, purificados e ativados, além do catalisador comercial MMT K10.

QUADRO 1 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS, PURIFICADOS E ATIVADOS COM ÁCIDO FOSFÓRICO.

	Catalisador Comercial	Natural			Purificado			Ativado		
	MMT K10	AVL	Aço AP	Verde Lodo	AVL	Aço AP	Verde Lodo	AVL	Aço AP	Verde Lodo
Substituição Isomórfica ^a		+	0	-	0	+	-			
Teor de quartzo ^b	+	0	+	-	+	0	-			
Teor de Montmorilonita ^c	-				+	0	0			
Teor de matéria orgânica ^d		0	+	0	ND	ND	ND			
Estabilidade térmica	-	+	0	-	+	0	-	+	0	-
Área específica	+	-	0	+	-	+	0	-	+	0
Lixiviação de cátions intralamelares ^e								+	-	0
Razão de sítios ácidos Brønsted/Lewis	-	ND	ND	+	+	ND	-	+	-	0
Hidrofilicidade	-	-	0	+	-	0	+	+	0	-

^a ESTIMADO COM BASE NOS TEORES DE ALUMÍNIO, MAGNÉSIO, FERRO E SÓDIO OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X; ^b ESTIMADO COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E NOS TEORES DE SILÍCIO OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X; ^c ESTIMADO COM BASE NOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E NOS TEORES DE MAGNÉSIO OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X; ^d ESTIMADO COM BASE NOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER; ^e ESTIMADO COM BASE NOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER, DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ESPECTROS DE ²⁷AI RMN-MAS.

+: MAIOR QUANTIDADE; 0: QUANTIDADE INTERMEDIÁRIA; -: MENOR QUANTIDADE; ND: NÃO DETECTADO.

A caracterização do catalisador comercial (MMT K10) indicou que este material sofre uma modificação mais drástica do que os argilominerais ativados, porque o material

não apresenta mais o perfil de DRX característico de montmorilonitas (material de origem) e, em função disto, tem elevado teor de quartzo. O material apresentou ainda uma estabilidade térmica um pouco inferior àquela dos catalisadores AVL e Aço AP ativados. Quanto as características de área específica e razão de sítios ácidos de Brønsted/Lewis, MMT K10 se assemelhou ao Aço AP ativado, com maior área específica e menor razão entre sítios de Brønsted/Lewis. Já para a hidrofiliçidade, o material apresentou um IH de 18,90, que foi similar ao valor encontrado para Verde Lodo ativado (23,52).

A caracterização dos argilominerais apontou que esses são diferentes em composição, com AVL e Aço AP tendo maior ocorrência de substituições isomórficas e AVL sendo o argilomineral de maior teor estimado de montmorilonita. Desta forma, tanto a purificação quanto a ativação ácida em cada caso resultaram em modificações estruturais distintas. Primeiramente, a purificação alterou os teores de quartzo e de matéria orgânica, conforme já esperado como consequência da remoção dessas impurezas. A purificação modificou também as áreas específicas, além das quantidades de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, visto que foram removidas impurezas que estavam obstruindo os poros e neutralizando a acidez dos argilominerais. Portanto, foi possível a identificação de sítios ácidos de Brønsted em AVL, os quais não haviam sido identificados na amostra *in natura*, e a maior detecção de sítios ácidos de Lewis em Verde Lodo purificado.

As alterações estruturais dos argilominerais após sua ativação com ácido foram associadas principalmente à lixiviação de cátions intralamelares, que conforme a estimativa feita, foi mais extensiva para o argilomineral AVL. Os sítios ácidos de Brønsted aumentaram de quantidade em todos os casos e a maior razão de sítios ácidos de Brønsted/Lewis foi observada para AVL. Os índices de hidrofiliçidade dos materiais ativados também foram variados. Verde Lodo apresentou uma redução no valor dessa propriedade, que foi relacionada ao seu maior agrupamento de partículas, o que torna os silanóis menos expostos à interação com a água. Em contrapartida, AVL ativado teve o maior índice de hidrofiliçidade pelo fato desse sólido ter sido modificado mais extensivamente pelo ataque ácido e, como decorrência da lixiviação de cátions intralamelares, tornou-se um material com mais defeitos estruturais capazes de adsorver moléculas de água.

A caracterização dos argilominerais antes e após sua ativação ácida demonstra que há uma combinação de diversas características que podem resultar em diferentes efeitos na sua atividade catalítica. Portanto, algumas reações de esterificação foram estudadas na sequência com o objetivo de interpretar melhor o efeito das modificações dos argilominerais na catálise dessas reações e fazer uma comparação com MMT K10.

5.4. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE DIFERENTES MONOÁLCOOIS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Inicialmente, a atividade catalítica dos argilominerais foi avaliada por meio de seu emprego em reações de esterificação que utilizaram diferentes monoálcoois (metanol, etanol e butanol), escolhidos para o estudo do efeito da cadeia hidrocarbônica desses nas reações. Os ácidos carboxílicos empregados foram os ácidos acético e láurico com a finalidade de que os dados obtidos nos experimentos iniciais pudessem ser comparados àqueles das posteriores reações com glicerol. As condições de reação utilizadas foram baseadas nos trabalhos de Zatta, Ramos e Wypych (2013) e de Rezendo e Pinto (2016), mantendo-se fixos os valores de 120 °C e 3 g de catalisador para cada mol de ácido carboxílico. Para isto, se empregou o catalisador comercial (MMT K10) na reação entre ácido acético e os álcoois metanol e etanol em duas razões molares de álcool:ácido carboxílico distintas (12:1 e 3:1) e dois tempos de reação foram investigados (1 e 2 h). Então, os resultados obtidos foram comparados com aqueles das reações realizadas nas mesmas condições na ausência de catalisador (TABELA 12).

A razão molar mais alta (12:1) promoveu elevadas conversões de ácido acético, mesmo na ausência de catalisador e especialmente em 2 h de reação, o que indica que a esterificação autocatálitica é favorecida nessas condições, porque as taxas iniciais da esterificação são afetadas significativamente, dentre outros fatores, pelo aumento da razão molar álcool: ácido carboxílico (MERCHANT et al., 2013). No caso da razão molar de 3:1 na reação com metanol se observaram ganhos em relação ao branco de 8,3 p.p. (1 h) e de 7,8 p.p. (2 h), enquanto na reação com etanol esses ganhos foram de 14,3 p.p. e 5,6 p.p. e para 1 h e 2 h, respectivamente, o que sugere a atividade do catalisador

nessas condições. Portanto, a razão molar de 3:1 e o tempo de 2 h foram escolhidos para o estudo das demais reações de esterificação.

TABELA 12 - CONVERSÕES DE ÁCIDO ACÉTICO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM METANOL E ETANOL CATALISADAS PELA MMT K10 E REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE: RAZÃO MOLAR ÁLCOOL:ÁCIDO ACÉTICO DE 3:1 OU 12:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 1 OU 2 H, A 120 °C.

Tempo de reação (h)	Álcool	RM (álcool:ácido) ^a	Conversão (%) ^b	Ganho (p.p) ^c
1 ^d	Metanol	3:1	83,0	--
1	Metanol	3:1	91,3 ± 0,7	8,3
1 ^d	Metanol	12:1	85,9	--
1	Metanol	12:1	91,6 ± 0,6	5,7
1 ^d	Etanol	3:1	53,3	--
1	Etanol	3:1	67,6 ± 1,1	14,3
1 ^d	Etanol	12:1	76,1	--
1	Etanol	12:1	86,1 ± 0,1	10,0
2 ^d	Metanol	3:1	83,5	--
2	Metanol	3:1	91,3 ± 0,1	7,8
2 ^d	Metanol	12:1	93,7	--
2	Metanol	12:1	97,3 ± 0,1	3,6
2 ^d	Etanol	3:1	81,7	--
2	Etanol	3:1	87,3 ± 0,3	5,6
2 ^d	Etanol	12:1	95,3	--
2	Etanol	12:1	95,4 ± 0,1	0,1

^a RAZÃO MOLAR DE ÁLCOOL: ÁCIDO ACÉTICO; ^b CONVERSÃO DE ÁCIDO ACÉTICO EM PORCENTAGEM; ^c GANHO DE CONVERSÃO OBTIDA EM RELAÇÃO AO BRANCO, EXPRESSO EM PONTOS PERCENTUAIS (P.P.); ^d REAÇÃO REALIZADA NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO).

A FIGURA 66 apresenta as conversões obtidas para as reações entre o ácido acético e diferentes álcoois primários de cadeia alifática (metanol, etanol e butanol) catalisadas por MMT K10 e na ausência de catalisador.

O teste de Tukey (nível de confiança de 95%) mostrou que a diferenças entre os resultados das reações na presença e na ausência da MMT K10 são significativas. Então, nessas condições se observou que o impedimento estérico causado pelo número de carbonos da cadeia do álcool influencia negativamente na reação, uma vez que nas

reações realizadas com catalisador, as maiores conversões foram obtidas com o álcool de cadeia mais curta (metanol). Além disso, metanol é o álcool mais nucleofílico dentre os avaliados e há maior miscibilidade entre o ácido acético e o metanol. Todavia, outros fatores também interferiram na reação, uma vez que foi possível identificar que as conversões alcançadas nos experimentos feitos com etanol foram inferiores às demais, o que pode ser relacionado ao efeito do teor de água de hidratação dos álcoois, os quais foram medidos e estão apresentados na TABELA 13.

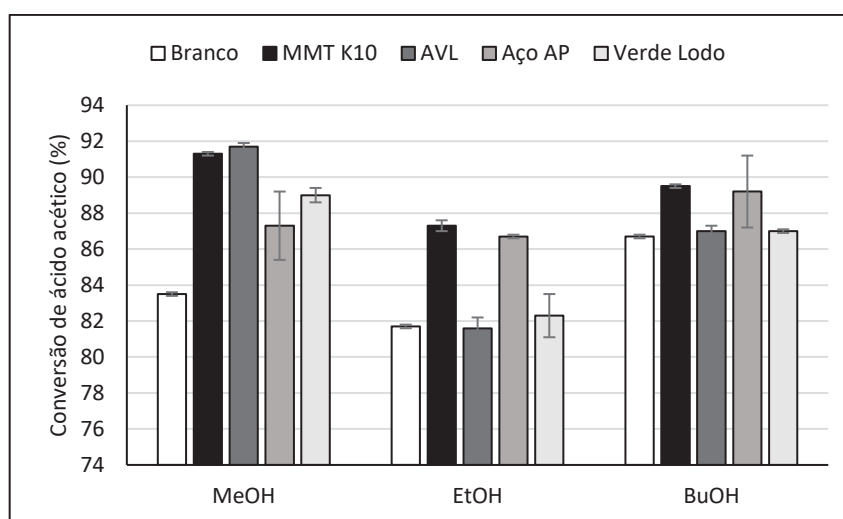


FIGURA 66 - CONVERSÕES DE ÁCIDO ACÉTICO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR ÁLCOOL: ÁCIDO ACÉTICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C, COM DIFERENTES ÁLCOOIS NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO), COM MMT K10 E COM OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO.

TABELA 13 - TEORES DE ÁGUA DE HIDRATAÇÃO DOS ÁLCOOIS E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EMPREGADOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.

Reagente	Teor de água (%)
Metanol	0,22 ± 0,02
Etanol	0,40 ± 0,10
Butanol	0,03 ± 0,01
Glicerol	0,38 ± 0,02
Ácido acético	0,10 ± 0,03
Ácido Láurico	0,07 ± 0,01

Na TABELA 13 se observa o maior teor de água do etanol (0,40%) em relação aos demais álcoois, Apesar do teor de água etanol ter apresentado um desvio padrão maior do que os demais reagentes ($\pm 0,10$), o teste de Tukey (95% de confiança) mostrou que esse dado difere estatisticamente dos teores de água encontrados para os demais reagentes, exceto o glicerol. Portanto, no conjunto de reações avaliado (FIGURA 60) pode-se inferir que o teor de água do etanol provavelmente interferiu na esterificação do ácido acético não só devido ao deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos reagentes, mas também por causar a inibição da atividade catalítica dos catalisadores pela obstrução dos sítios ativos ácidos por meio da adsorção de água nos mesmos.

Este efeito já foi relatado por outros autores que empregaram catalisadores em meio heterogêneo em reações de esterificação. Por exemplo, Satyarthi, Srinivas e Ratnasamy (2010), que empregaram o sólido Al MCM-41 como catalisador na esterificação de ácidos graxos (octanóico (C8:0), decanóico (C10:0), dodecanóico (C12:0), palmítico (C16:0) e oleico (C18:1)) com metanol e demonstraram que a maior constante dielétrica da água (80, a 25 °C) em relação à do metanol (25, a 25 °C) permite que esta se adsorva mais facilmente nos sítios catalíticos do sólido, o que reduz a sua disponibilidade para a catálise da metanólise. Rezende e Pinto (2016) também observaram o mesmo efeito na esterificação do ácido esteárico com metanol catalisada por uma esmectita ativada com H₂SO₄ e conseguiram aumentar a conversão do ácido em 5 p.p. através da remoção da água da superfície do catalisador previamente à reação por meio de seu aquecimento a 120 °C por 2 h.

As reações entre ácido acético e diferentes álcoois (metanol, etanol e butanol) catalisadas pelos argilominerais ativados por ácido têm seus resultados apresentados na FIGURA 66. Neste caso, novamente foi constatada a maior conversão para as reações feitas com metanol com o emprego de todos os catalisadores. Tal resultado é coerente com o relatado por Lilja et al. (2002), que investigaram a esterificação do ácido acético com metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e butanol catalisada pelo catalisador polimérico fibroso funcionalizado com ácido sulfônico (Smopex-101). Os autores afirmaram que o comprimento da cadeia e a ramificação do álcool tiveram um efeito retardador na taxa de reação.

O teste de Tukey (nível de confiança de 95%) realizado para os resultados das respectivas reações com e sem catalisador apontou que, os resultados de conversão

das reações feitas com metanol e com Aço AP foram estatisticamente iguais àqueles do branco, enquanto os dos demais catalisadores foram de 5,5 p.p. até 8,2 p.p. maiores que do branco.

As conversões constatadas nas reações que empregaram etanol com o catalisador AVL ativado e sem catalisador não se diferenciaram estatisticamente e isto foi relacionado ao efeito do elevado teor de água do álcool (0,4%), porque o AVL ativado apresentou o maior índice de hidrofiliçidade dentre os argilominerais (213,64), o que facilita a adsorção da água do meio de reação no catalisador e inibe sua atividade. Por outro lado, o Verde Lodo ativado, apesar de seu menor índice de hidrofiliçidade (23,52), resultou em baixa conversão de ácido acético em todos os casos, principalmente na reação com etanol em que seu resultado foi igual ao do branco, o que sugere que não somente a hidrofiliçidade dos sólidos é importante, mas outros fatores como a área específica de contato com os reagentes. Nesse caso, isso foi corroborado pelo fato de Verde Lodo ativado ter apresentado uma menor área superficial em relação à MMT K10 e ao Aço AP ativado.

Nas reações realizadas com butanol todas as conversões obtidas com os argilominerais ativados foram estatisticamente semelhantes àquela do branco. Um resultado interessante é que o emprego do butanol na ausência de catalisador resultou em conversões superiores às dos demais álcoois nessas mesmas condições e quando foram utilizados os catalisadores as conversões não foram significativamente melhoradas. Tal resultado corrobora a hipótese de que a água prejudica a atividade catalítica dos catalisadores pela obstrução dos seus sítios ativos ácidos. Por outro lado, nessas condições os sólidos produzidos neste trabalho apresentaram menor atividade catalítica em relação ao catalisador comercial (MMT K10) nas condições avaliadas. MMT K10, apesar de ter acidez semelhante à dos catalisadores produzidos neste trabalho, é um sólido de área superficial significativamente maior, o que pode ter favorecido sua atividade catalítica. Após essa etapa, as mesmas condições reacionais foram utilizadas empregando o ácido láurico em reações de esterificação com metanol e com etanol (FIGURA 67).

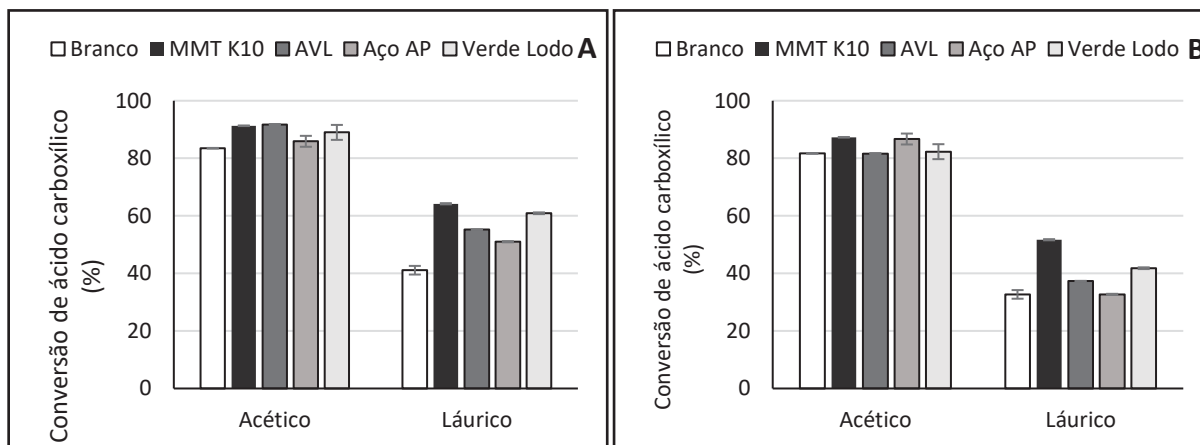


FIGURA 67 - CONVERSÕES DE DIFERENTES ÁCIDOS CARBOXÍLICOS OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR ÁLCOOL: ÁCIDO CARBOXÍLICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C: COM: METANOL (A) E ETANOL (B), NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO), COM MMT K10 E COM OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO.

Na FIGURA 67 observa-se que as maiores conversões, tanto nas reações realizadas com metanol como com etanol, foram alcançadas para o ácido acético, uma vez que a cinética da esterificação do ácido acético é favorecida em relação à do ácido láurico e o equilíbrio químico é alcançado mais facilmente. Esse efeito se deve à boa miscibilidade entre ácido acético e metanol (ou etanol) e à menor viscosidade do meio de reação em relação ao meio contendo ácido láurico. No caso de ambos os ácidos carboxílicos avaliados, mais uma vez os melhores resultados foram alcançados nas reações com metanol, o que pode ter relação com a reatividade do metanol em comparação com o etanol (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006; CLAYDEN et al., 2012).

O efeito negativo do impedimento estérico causado pelo maior número de carbonos dos reagentes na eficiência de um catalisador em meio heterogêneo foi apontado anteriormente por Merchant et al. (2013). Os autores realizaram estudos cinéticos da esterificação do etanol com os ácidos acético, propanóico e pentanóico catalisada pela resina Amberlite IR 120. Os resultados demonstraram que a atividade catalítica da Amberlite IR 120 no meio de reação contendo o ácido acético foi de duas e oito vezes maior do que naqueles com os ácidos propanóico e pentanóico, respectivamente. Tais valores são significativos porque o volume molar do ácido acético é apenas 1,3 e 1,9 vezes menor do que os dos ácidos propanóico e pentanóico.

O teste de Tukey (nível de confiança de 95%) realizado para cada sólido catalítico e sua respectiva reação na ausência de catalisador apontou que, nas reações

com metanol e ácido láurico todos os catalisadores apresentaram atividade, visto que seus resultados se distinguiram estatisticamente daquele do branco. Nas reações entre ácido láurico e etanol, o teste de Tukey indicou que somente com o uso de Aço AP não houve diferença estatisticamente significativa em relação à reação feita sem catalisador, sendo que este sólido foi também o de menor atividade catalítica na metanólise do ácido láurico. Tal resultado indica a importância dos sítios ácidos de Brønsted na catálise de esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia mais longa, porque Aço AP ativado foi o sólido de menor relação de sítios ácidos de Brønsted/Lewis.

Os ácidos de Brønsted protonam facilmente um ácido carboxílico (Figura 18), uma vez que o tamanho pequeno do próton não implica em grande impedimento estérico para sua aproximação da carbonila. Por outro lado, os ácidos de Lewis dos argilominerais, que também podem contribuir para a obtenção do éster, sofrem maior efeito do impedimento estérico, porque a coordenação entre os sítios ácidos de Lewis do catalisador e o oxigênio carbonílico do ácido carboxílico exigem a aproximação dos cátions metálicos (Al^{3+} ou Mg^{2+}) do oxigênio. Devido a isto, a maior cadeia hidrocarbônica do ácido láurico leva a uma cinética mais lenta de esterificação e o Aço AP ativado tendo mais sítios de Lewis em comparação aos de Brønsted resultou nos menores valores de conversão observados (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006; CORDEIRO et al., 2011).

Phukan et al. (2018) demonstraram anteriormente a importância da maior acidez de Brønsted para reações de esterificação de reagentes de maior efeito estérico, como o *sec*-butanol, que é mais impedido estericamente em relação ao butanol. Nesse estudo foi empregada uma montmorilonita natural da Índia ativada com HCl na esterificação do ácido acético com o *sec*-butanol. Os resultados indicaram que o catalisador de maior atividade catalítica foi o argilomineral ativado por 15 min com solução aquosa de HCl 4 mol L^{-1} , que era o argilomineral ativado de maior acidez de Brønsted e de menor área específica dentre os produzidos no trabalho.

AVL ativado, que havia apresentado atividade catalítica negligível na etanólise do ácido acético, resultou em maior atividade em relação ao branco, na etanólise do ácido láurico. Tal resultado pode ser relacionado também à influência dos teores de água nos reagentes na performance do catalisador, visto que o ácido láurico, por apresentar uma cadeia hidrocarbônica maior é menos hidrofílico que o ácido acético e, portanto, apresentou menor teor de água de hidratação (TABELA 13).

Após ser constatada a atividade dos argilominerais ativados nas reações de esterificação, os argilominerais naturais e purificados foram empregados na metanólise do ácido láurico (FIGURA 68). Esta foi a reação escolhida para avaliar a viabilidade da purificação e ativação dos argilominerais naturais por ser bastante relatada na literatura, o que se deve ao fato de produzir laurato de metila, um produto de valor agregado utilizado em misturas de ésteres alquílicos de ácidos graxos do biodiesel.

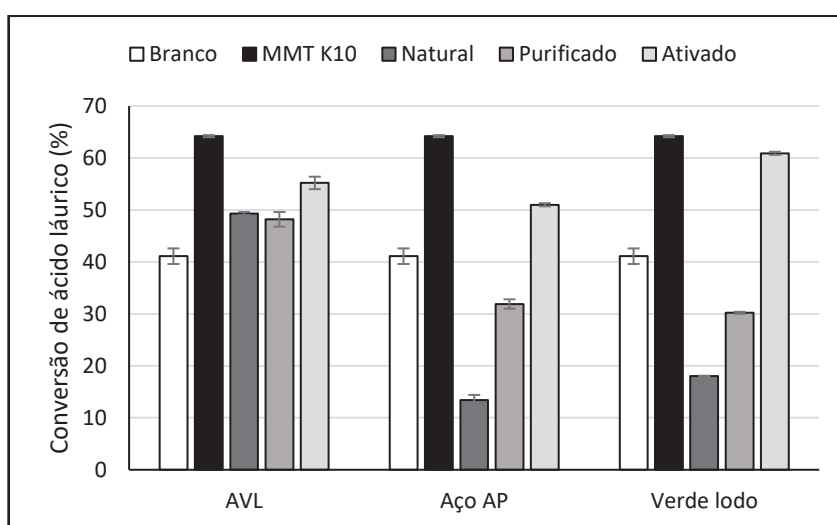


FIGURA 68 - CONVERSÕES DE ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM METANOL REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR METANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C, NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO), COM MMT K10 E COM OS ARGILOMINERAIS NATURAIS, PURIFICADOS E ATIVADOS POR ÁCIDO.

O teste de Tukey realizado para todas as amostras indicou que o branco difere estatisticamente de todas as respostas obtidas independente do sólido empregado como catalisador. Os resultados da FIGURA 68 indicam a importância do processo de purificação das amostras de argilominerais para o seu desempenho catalítico. As amostras purificadas de Aço AP e de Verde Lodo apresentaram resultados diferentes (Tukey, 95% de confiança) dos obtidos para os sólidos na forma natural, porque resultaram em conversões de ácido láurico maiores, em 18,5 p.p. e 12,2 p.p., respectivamente. Tal resultado pode ser relacionado à remoção de impurezas como quartzo e matéria orgânica, o que levou à desobstrução dos sítios catalíticos e ao aumento da concentração de material ativo dos argilominerais, uma vez que já havia presença de sítios ácidos de Lewis nesses materiais, apontada previamente pela análise de DRIFT. A remoção desses componentes indesejados dos argilominerais foi indicada

também pelas análises de FRX e de adsorção/dessorção de nitrogênio. Por outro lado, as conversões obtidas para AVL purificado foram estatisticamente similares (Tukey, 95% de confiança) àquelas de AVL natural (aproximadamente 50% de conversão). Todavia, nesse caso é importante ressaltar que o AVL mesmo antes da purificação já apresentava conversão superior à do branco, diferentemente dos demais sólidos estudados.

O argilomineral AVL provavelmente gerou tais resultados porque apresentava menos impurezas removíveis pelo tratamento empregado para a purificação dos argilominerais. Adicionalmente a isto, esse material tinha mais substituições isomórficas do que os demais, o que sugere a maior ocorrência de ácidos de Lewis em sua estrutura, especialmente os Al^{IV} indicados nos seus espectros de ^{27}Al RMN-MAS.

As amostras de Aço AP e Verde Lodo naturais e purificadas apresentaram valores de conversão inferiores aos obtidos para o branco. Tais resultados podem ser relacionados a sua menor relação de sítios ácidos de Brønsted/Lewis quando comparada àquelas das amostras ativadas, as quais tiveram atividade catalítica nas mesmas condições. Esse efeito é devido à remoção de calcita e outros carbonatos durante o tratamento ácido, porque essas impurezas além de obstruírem os sítios ativos dos argilominerais, podem também neutralizar a acidez dos mesmos.

Todos os argilominerais ativados apresentaram ganhos de conversão em relação ao branco, o que foi associado ao fato de que todos tiveram acréscimo na razão dos sítios ácidos de Brønsted/Lewis após sua ativação ácida. A conversão aumentou 5,9 p.p. quando AVL foi ativado, chegando a aproximadamente 55% de conversão. Para Aço AP e Verde Lodo os ganhos foram de 37,6 p.p. e 42,9 p.p., respectivamente, em comparação aos seus homólogos naturais.

Rezende e Pinto (2016) em seu estudo também apontaram a importância da ativação ácida de um argilomineral natural de Boa Vista (PB). Quando o argilomineral foi empregado sem tratamento prévio na reação entre ácido esteárico e metanol a conversão de ácido obtida foi de apenas 12%. Após a ativação do sólido com H_2SO_4 , a conversão aumentou para 93%, o que foi atribuído às modificações estruturais do argilomineral. Esse efeito foi ocasionado tanto pela lixiviação dos cátions intralamelares (ferro, magnésio e alumínio) quanto pela redução das quantidades de sódio, cálcio e potássio, os quais podem ser componentes das impurezas como calcita ou feldspatos e dos cátions interlamelares. Portanto, os resultados obtidos podem ser relacionados ao

aumento da acidez do catalisador pela desobstrução dos sítios ativos e pela troca de cátions interlamelares por H_3O^+ .

Reddy et al. (2009) mostraram a importância da acidez de Brønsted para a esterificação do ácido propiônico com *p*-cresol. Embora não tenham apresentado dados quantitativos, esses autores puderam correlacionar a intensidade da banda do espectro relativo à acidez de Brønsted (1545 cm^{-1}) com a atividade dos catalisadores de montmorilonita modificados por diferentes métodos. Ainda, a montmorilonita pilarizada com óxido de alumínio foi praticamente inativa na mesma reação, o que foi atribuído ao fato dessa não apresentar sítios de Brønsted em sua estrutura, apesar de ter exibido bandas relacionadas à acidez de Lewis.

Na FIGURA 68 também se observa que Verde Lodo ativado proporcionou a maior conversão de ácido láurico (60,9%), o que foi relacionado à menor hidrofiliabilidade desse sólido ativado em relação aos outros materiais, porque assim é reduzida a adsorção das moléculas de água presentes nos reagentes ou produzidas na esterificação sobre os sítios ativos do catalisador. Esse resultado foi estatisticamente igual (Tukey, 95% de confiança) ao obtido para a MMT K10 (64,2%), o que corrobora o efeito positivo da baixa hidrofiliabilidade do sólido nestas condições de reação, visto que a MMT K10 apresentou um índice de hidrofiliabilidade de 18,90, que foi menor que o de todos os demais argilominerais ativados.

Com base nos resultados obtidos ficou evidente que diversos fatores afetam a reação de esterificação de diferentes substratos com os distintos argilominerais ácidos. Portanto, não foi possível identificar o melhor catalisador em todas as reações estudadas. Então, o reuso de tais catalisadores foi testado nas esterificações de ácido láurico com metanol. Sendo assim, após seu primeiro uso os catalisadores foram caracterizados por DRX (FIGURA 69), que indicou através do alargamento dos picos e diminuição de sua intensidade que os catalisadores sofreram um aumento da sua desordem estrutural.

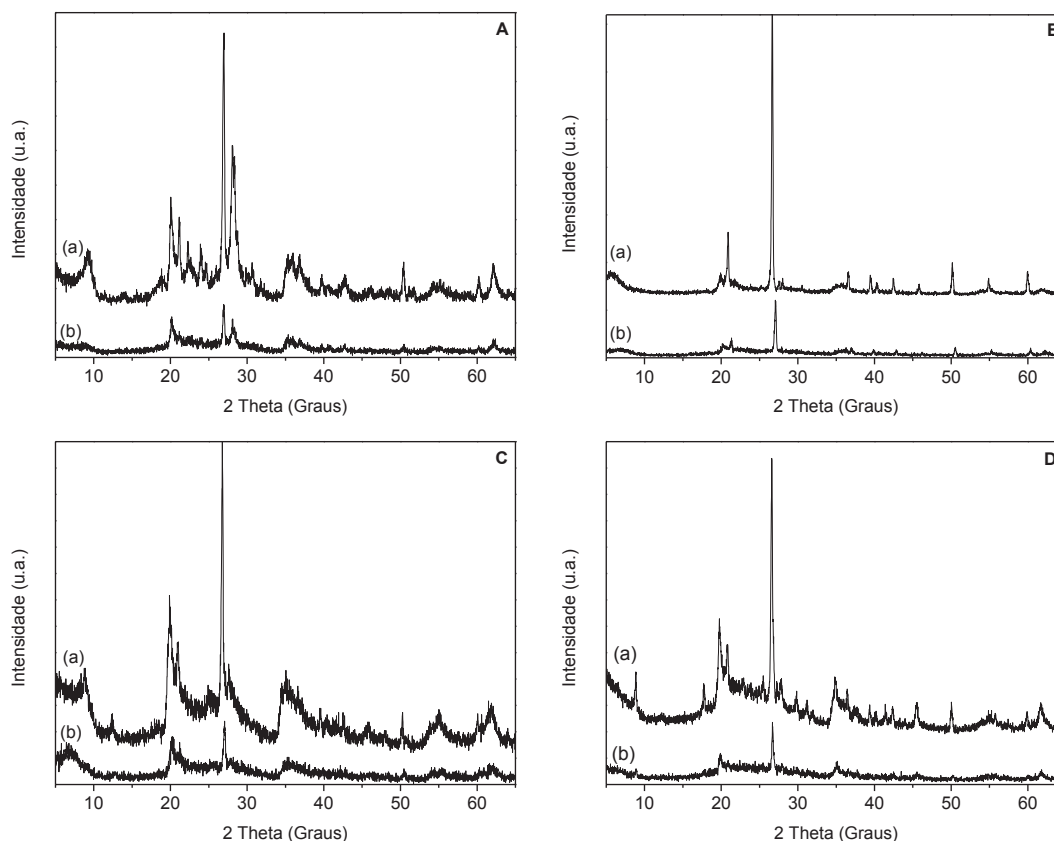


FIGURA 69 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AVL ATIVADO (A), AÇO AP ATIVADO (B), VERDE LODO ATIVADO (C) E MMT K10 (D): ANTES (a) E APÓS SEU USO (b) NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR METANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C.

As análises de FTIR (FIGURA 70) revelaram que não houve alteração aparente da composição química dos sólidos, demonstrando certa estabilidade nas condições empregadas. A TABELA 14 mostra as conversões obtidas no primeiro e no segundo uso dos catalisadores e revela o potencial para o reuso dos sólidos catalíticos, visto que sua atividade foi praticamente mantida.

Alegría e Cuellar (2015) realizaram a esterificação do ácido oléico com metanol catalisada por H_2SO_4 e nas condições de 60 °C e razão molar (metanol: ácido oléico) de 2:1 alcançaram uma conversão próxima a 60% somente com 3 h de reação. Tal resultado sugere que os catalisadores sólidos produzidos nesse trabalho são capazes de fornecer conversões similares aos catalisadores ácidos homogêneos convencionais em 2 h de reação, em detrimento do uso de temperaturas superiores (120 °C). Todavia, os argilominerais apresentaram a vantagem de poderem ser reutilizados no processo, conforme demonstrado pelos resultados da TABELA 14.

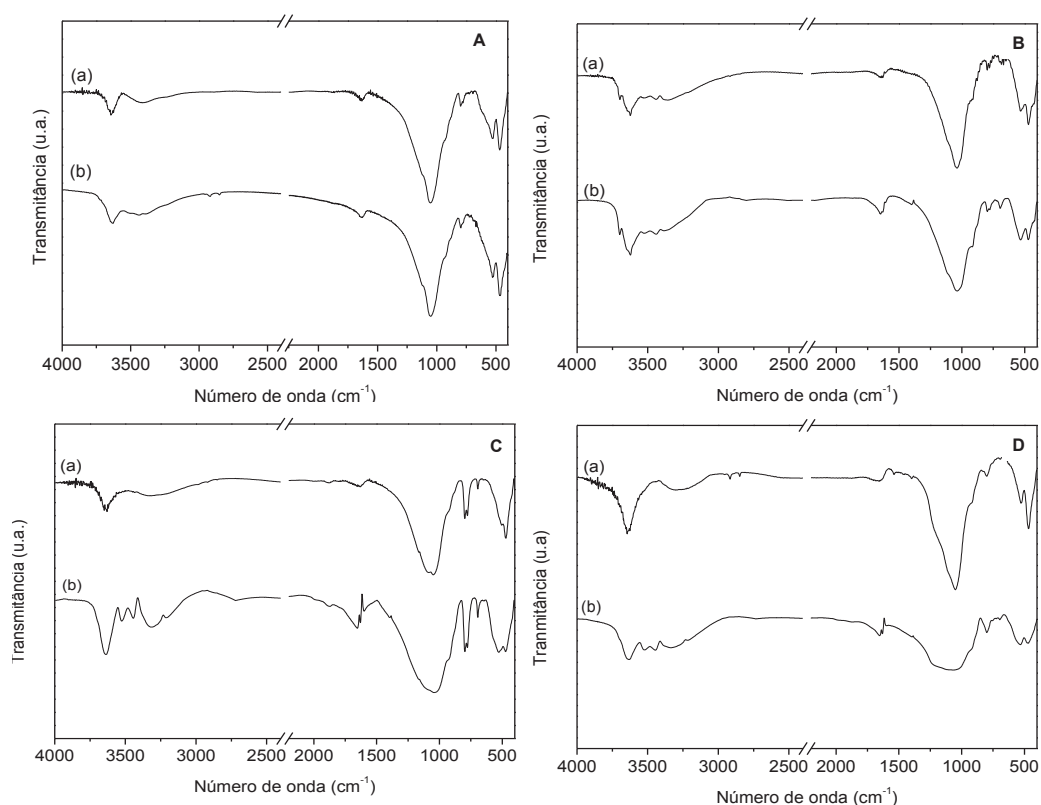


FIGURA 70 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO PARA AVL ATIVADO (A), AÇO AP ATIVADO (B), VERDE LODO ATIVADO (C) E MMT K10 (D): ANTES (a) E APÓS SEU USO (b) NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR METANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C.

TABELA 14 - CONVERSÕES DE ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS NO PRIMEIRO E NO SEGUNDO USO DOS CATALISADORES AVL, AÇO AP E VERDE LODO ATIVADOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR METANOL: ÁCIDO LÁURICO DE 3:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 120 °C.

Catalisador	Ciclo de uso	Conversão (%) ^a	Ganho (p.p) ^b
AVL	1	55,2 ± 0,2	14,0
AVL	2	52,0 ± 1,7	10,9
Aço AP	1	51,0 ± 0,2	9,8
Aço AP	2	48,0 ± 1,2	6,8
Verde Lodo	1	60,9 ± 0,3	19,8
Verde Lodo	2	57,4 ± 0,6	16,2

^a CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO EM PORCENTAGEM; ^b GANHO DE CONVERSÃO OBTIDA EM RELAÇÃO AO BRANCO, EXPRESSO EM PONTOS PERCENTUAIS (P.P.).

5.5 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL

Além dos monoálcoois de cadeia linear, o poliálcool glicerol foi empregado nas reações de esterificação de dois ácidos carboxílicos (acético e láurico), visto que os produtos obtidos destas reações (mono-, di- e triacilgliceróis) têm variadas aplicações, desde surfactantes até aditivos para combustíveis. As conversões obtidas nas referidas esterificações são apresentadas na TABELA 15, em que se observa que as maiores conversões foram alcançadas com o ácido acético no caso de todos os catalisadores empregados. Tal observação pode ser relacionada à maior miscibilidade do ácido acético com o glicerol e também à maior eletrofilicidade desse ácido carboxílico em relação ao ácido láurico, conforme já apontado nas reações de tais ácidos carboxílicos com monoálcoois. Ainda, as conversões com ambos os ácidos carboxílicos foram superiores àqueles das reações com os monoálcoois, devido à possibilidade de esterificação de três hidroxilas do glicerol, o que acabou consumindo mais ácido carboxílico.

TABELA 15 - CONVERSÕES DE ÁCIDO ACÉTICO E ÁCIDO LÁURICO OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL CATALISADAS POR MMT K10 E PELOS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO. REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL: ÁCIDO CARBOXÍLICO DE 3:1, A 120 °C E TEMPO DE REAÇÃO DE 1 OU 2 H.

Ácido	Catalisador	Conversão (%)	Ganho (p.p)	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)
Acético ^a	Branco	93,7 ± 0,2	-	57,0	27,2	15,8
Acético ^a	MMT K10	94,9 ± 0,1	1,2	63,3	16,7	20,0
Acético ^b	Branco	72,8 ± 0,3	-	48,4	37,1	14,5
Acético ^b	MMT K10	93,2 ± 0,6	20,4	49,9	28,1	22,0
Acético ^b	AVL	92,0 ± 0,1	19,2	57,4	23,9	18,7
Acético ^b	Aço AP	92,1 ± 0,1	19,3	53,3	26,2	20,5
Acético ^b	Verde Lodo	91,5 ± 0,1	18,7	39,4	35,9	25,7
Láurico ^a	Branco	22,3 ± 1,9	-	39,4	31,4	29,2
Láurico ^a	MMT K10	50,5 ± 1,3	28,2	56,1	27,2	16,7
Láurico ^a	AVL	65,0 ± 0,3	42,7	50,4	28,7	28,6
Láurico ^a	Aço AP	65,4 ± 0,5	43,1	52,1	29,4	18,5
Láurico ^a	Verde Lodo	72,7 ± 2,2	50,4	47,2	29,3	23,6

^a 2 H DE REAÇÃO; ^b 1 H DE REAÇÃO.

Em 2 h de reação a conversão de ácido acético sem o emprego de catalisador foi muito elevada (93,7%) e o teste de Tukey (nível de confiança de 95%) revelou que os resultados obtidos nesse experimento foram estatisticamente similares àqueles da reação catalisada por MMT K10. Esse resultado mostra que a autocatálise do ácido acético foi favorecida nessas condições, diferentemente do observado para o ácido láurico, o que é devido aos fatores supracitados e também ao menor pKa do ácido acético (4,74) em relação ao ácido láurico (5,30). O menor valor de pKa indica a mais fácil estabilização do íon carboxilato (base conjugada) formado durante a ionização do ácido em função de sua maior polaridade e consequente solvatação mais eficiente pelo glicerol, o que eleva a taxa de reação (ANSLYN e DOUGHERTY, 2006; CLAYDEN et al., 2012). Desta forma, a esterificação entre ácido acético e glicerol foi investigada por 1 h de reação, na presença de todos os catalisadores proposto nesse estudo.

Em 1 h de reação ainda foram observadas elevadas conversões de ácido acético (72,8%). Entretanto, o emprego dos catalisadores baseados em argilominerais permitiu que até 93% de ácido fosse convertido, ressaltando a importância do uso desses catalisadores para reduzir o tempo de reação. No caso do uso de catalisadores em meio homogêneo Keogh, Tiwari e Manyar (2019) demonstraram que a reação entre ácido acético e glicerol pode ser completa (99% de conversão) em 30 min, empregando a razão molar de aproximadamente 1:1,6 (ácido acético: glicerol), 2 mol% de H₂SO₄ como catalisador a 100 °C. No entanto, como mencionado anteriormente os catalisadores baseados em argilominerais apresentam como vantagens em relação ao ácido sulfúrico o fato de não serem perigosos de manusear e serem passíveis de reutilização.

Tangestanifard e Ghaziaskar (2017) sintetizaram bentonitas ativadas com HCl (H-BEN), que foram posteriormente funcionalizadas com ácido arenossulfônico (AS-BEN) e ambos os materiais foram empregados na esterificação do glicerol com ácido acético na presença de um solvente orgânico (tolueno). As condições utilizadas foram de razão molar de ácido acético: glicerol: tolueno de 7:1:1,4, a 100 °C. Os autores observaram uma melhor atividade catalítica para AS-BEN, que produziu 40 p.p. a mais de acetilgliceróis (96%) do que H-BEN em 30 min de reação. Em 3 h H-BEN aumentou em 20 p.p. a produção de acetilgliceróis, chegando a 67%, sendo ainda inferior àquela obtida com AS-BEN em 30 min de reação. A melhor atividade de AS-BEN foi atribuída à

maior acessibilidade dos seus sítios ácidos, que são mais volumosos que os íons hidrônio presentes em H-BEN.

Os resultados da TABELA 15 sugerem que os catalisadores investigados neste trabalho, apesar de terem sido empregados em uma temperatura mais elevada (120 °C) são atrativos em relação aos catalisadores produzidos por Tangestanifard e Ghaziaskar (2017). Os argilominerais ativados com ácido fosfórico (AVL, Aço AP e Verde Lodo) apresentaram maiores valores de conversão do que H-BEN em apenas 1 h de reação e foram obtidos através de um procedimento mais simples, que envolve menos etapas do que a produção de AS-BEN. Além disso, a reação foi realizada na ausência de um solvente exógeno, que é inviável economicamente devido à necessidade de sua recuperação e tratamento antes da disposição no meio ambiente.

Os teores de mono-, di- e triacetina obtidos foram distintos para cada catalisador, sendo que não foi possível obter seletividade de triacetina, o maior valor para esse composto foi de 25,7%, que foi alcançado com Verde Lodo ativado em 2 h de reação. A maior probabilidade de esterificação com Verde Lodo já foi apontada anteriormente nas reações de esterificação com metanol e relacionada com sua menor inibição pela água presente no meio de reação.

AVL ativado proporcionou elevados conteúdos de monoacetina, 57,4% em 2 h de reação. Esse resultado está relacionado também a presença de água no meio de reação, visto que AVL ativado apresentou o maior índice de hidrofiliidade e, portanto, maior contato com as moléculas de água, levando à hidrólise dos acilgliceróis di- e trissubstituídos. A hidrólise de ligações éster catalisada por argilominerais já foi relatada por Wei et al. (2001), que realizaram a hidrólise de carbamatos, que são ésteres do ácido carbâmico (NH_2COOH). Os autores investigaram as atividades hidrolíticas de diferentes argilominerais (montmorilonita, beidelita, ilita e vermiculita) fornecidos pela Clay Mineral Society (EUA), que foram fracionadas em partículas de $< 2 \mu\text{m}$ e sofreram troca catiônica de seus cátions interlamelares por Na^+ . O melhor resultado catalítico foi obtido com a montmorilonita e foi relacionado à maior acidez de Brønsted desse material em relação aos demais. Tais resultados corroboram a maior atividade de AVL ativado deste trabalho, porque esse foi o argilomienral que apresentou maior relação de sítios ácidos de Brønsted:Lewis, além de maior hidrofiliidade dentre todos os investigados, o que indica a ocorrência de hidrólise dos acilgliceróis.

Nas reações com ácido láurico o emprego dos catalisadores proporcionou ganhos de conversão de até 50 p.p. em relação ao branco. Isto pode ser associado à baixa ocorrência de autocatálise, já que o ácido láurico tem pKa maior que o ácido acético. Ainda, nas reações de esterificação do ácido láurico com glicerol, as conversões obtidas com os catalisadores produzidos neste trabalho foram estatisticamente diferentes (Tukey, nível de confiança de 95%) da conversão proporcionada pela MMT K10. Os argilominerais ativados mostraram maior atividade catalítica em relação ao catalisador comercial (MMT K10), mesmo possuindo áreas específicas menores e, possivelmente, menor área de interação com os reagentes, o que resultaria em taxas de reação reduzidas. Todavia, é conhecido que não somente a área superficial do sólido catalítico é importante, mas um conjunto de fatores que devem ser adequados, tais como força e quantidade de sítios ácidos, disponibilidade desses sítios, tamanho e volume de poros, hidrofiliicidade do material, dentre outros.

No estudo de Zatta, Ramos e Wypych (2013), por exemplo, o catalisador obtido com a ativação de um argilomineral natural com a solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 por 2 h apresentou a maior atividade catalítica na reação de esterificação do ácido láurico com metanol (96,6% de conversão de ácido láurico), embora esse sólido tenha apresentado uma área específica menor que dos demais catalisadores estudados ($79,87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Esses autores associaram a elevada conversão ao fato das condições de ativação empregadas terem diminuído a lixiviação de espécies ativas (alumínio tetraédrico). No trabalho de Tangestanifard e Ghaziaskar (2017) foi demonstrado que uma bentonita modificada (AS-BEN) de área superficial de apenas $5,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ apresentou maior atividade catalítica na esterificação do glicerol com ácido acético do que uma bentonita modificada (H-BEN) de $76,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que foi atribuído à maior facilidade de aproximação dos reagentes dos sítios catalíticos da AS-BEN, devido ao maior volume do ácido arenossulfônico em relação ao íon hidrônio da H-BEN.

Dal Bosco et al. (2016) também mostraram que o sólido obtido por sulfatação na temperatura ambiente por 24 h de um argilomineral pilarizado comercial teve uma redução de sua área específica de 250 para $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse catalisador apresentou atividade catalítica considerável na esterificação entre glicerol e ácido caprílico, sendo que foi alcançado um teor de 62% de acilgliceróis em 5 h de reação a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores realizaram a esterificação de um ácido carboxílico com uma cadeia de 8 carbonos, que

é menor do que a do ácido láurico (12 carbonos), o que implica em redução de problemas associados ao efeito estérico, além de ser mais reativo por possuir maior acidez (pKa de 4,89). Apesar disto, os resultados atingidos foram inferiores aos apontados na TABELA 15, indicando a eficiência dos catalisadores ácidos produzidos neste trabalho, os quais apresentam ainda a vantagem de menor custo do que o material avaliado por Dal Bosco et al. (2016).

Apesar dos argilominerais ativados terem apresentado conversões superiores às obtidas com MMT K10, os teores de monolaurina foram inferiores, variando de 47% até 52%, o que mostra que as condições não foram adequadas para a obtenção de elevados teores de monoacilgliceróis com esses catalisadores. O catalisador Verde Lodo ativado foi o material que possibilitou a maior conversão de ácido láurico, em contrapartida com o seu uso houve maior produção de acilgliceróis mais substituídos, o que sugere que a atividade catalítica deste sólido é cineticamente favorecida em relação aos demais. Esse fenômeno pode ser relacionado ao menor índice de hidrofiliabilidade de Verde Lodo e, conseqüentemente, à menor adsorção de água sobre os sítios ativos do catalisador. Tal efeito do teor de água já havia sido apontado anteriormente nas reações de esterificação com etanol e pode ser observado na esterificação com o glicerol, uma vez que o glicerol apresentou um teor de água de 0,38%, próximo ao obtido para o etanol (TABELA 13).

Geralmente a produção de monoacilgliceróis é realizada com o emprego de lipases como catalisadores, que fornecem seletividades de até 90% ao produto requerido em temperaturas brandas de reação (40-50 °C). Entretanto, tais resultados podem demandar o uso de solventes exógenos, como acetona e hexano, e tempos de reação longos (>24 h), o que torna o processo oneroso (BORNSCHEUER, 1995). Recentemente, Freitas et al. (2010) investigaram a esterificação entre ácido láurico e glicerol catalisada pela lipase G imobilizada em um compósito de epóxi-sílica-poli(álcool vinílico) (epóxi SiO₂-PVA) e em 6 h de reação a 45 °C atingiram os teores de 59,4%, 26,7% e 8,4% de mono-, di- e trilaurina, respectivamente. Embora os autores tenham alcançado tais valores em um sistema livre de solvente exógeno, os resultados foram próximos aos relatados na TABELA 15 com a MMT K10 em apenas 2 h de reação, o que demonstra a possibilidade de se obter determinada seletividade à monolaurina mesmo com o emprego de catalisadores químicos em meio heterogêneo e em tempos de reação mais curtos.

Abdullah et al. (2016) sintetizaram algumas sílicas mesoporosas do tipo SBA15 e os melhores resultados na esterificação entre ácido láurico e glicerol foi alcançado com a SBA15 que foi sulfatada e impregnada com 16% em massa de oxicloreto de zircônio sob 3 h de refluxo (SZ-SBA15(2)). Com esse catalisador a conversão de ácido láurico foi de 95% e o teor de monolaurina foi de 83,4%, nas condições de razão molar ácido láurico: glicerol de 1:4 em 6 h de reação a 160 °C. A elevada seletividade à monolaurina foi atribuída ao menor volume de poros do catalisador, que foi reduzido de 0,80 cm³ g⁻¹ da SBA15 pura para 0,50 cm³ g⁻¹ da SZ-SBA15(2). Tais volumes de poros são superiores aos obtidos para a MMT K10 (0,46 cm³ g⁻¹) e para os argilominerais ativados (0,11 cm³ g⁻¹) produzidos neste trabalho, o que sugere que ainda há possibilidade de aumentar a seletividade de monolaurina devido à maior restrição dos poros desses materiais.

Os argilominerais estudados neste trabalho apresentam ainda como vantagens seu baixo custo de obtenção e o fato de serem submetidos a procedimentos simples de purificação e ativação ácida. Enquanto a SZ-SBA15 produzida por Abdullah et al. (2016) foi obtida após diversas etapas, desde a síntese da sílica mesoporosa, que levou cerca de 4 dias, passando pelo refluxo com o sal oxicloreto de zircônio hidratado (ZrOCl₂ · 8 H₂O) que exige controle de pH e finalizando com a sulfatação e calcinação do catalisador.

Com base no relatado, observa-se o potencial dos argilominerais deste trabalho na catálise da esterificação entre os ácidos acético e láurico e o glicerol. Portanto, dada a importância dos acilgliceróis oriundos desses processos, devido as suas aplicações que variam de surfactantes até aditivos para combustíveis, além do apelo pelo uso de uma matéria-prima que pode advir do processo de produção de biodiesel (glicerol), a esterificação do ácido acético e do ácido láurico com esse triálcool foi melhor estudada nos próximos itens (5.5.1 e 5.5.2). Para isso, foram utilizados planejamentos fatoriais, visando identificar os parâmetros de maior influência na produção dos acilgliceróis e os efeitos de algumas variáveis, como temperatura e razão molar (glicerol: ácido carboxílico).

Nas reações de esterificação do ácido acético investigadas a ocorrência de autocatálise foi muito significativa, o que poderia dificultar o estudo dos efeitos das variáveis sobre a atividade dos catalisadores e promover a rápida conversão, prejudicando a seletividade a um acilglicerol específico. Portanto, a estratégia utilizada

para a esterificação entre glicerol e ácido acético foi o emprego de condições brandas (90 °C e 1 h de reação) sob sistema de irradiação por micro-ondas, uma vez que tal sistema de aquecimento é conhecido por fornecer seletividades diferenciadas do obtido por aquecimento convencional (VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016).

5.5.1 Planejamento fatorial das reações de esterificação entre ácido acético e glicerol sob aquecimento de micro-ondas

A pré-otimização da esterificação entre ácido acético e glicerol foi estudada porque os produtos desta reação, mono-, di- e triacetina, têm importância comercial. Além disso, a recuperação individual de cada produto é complicada, sendo realizada comumente por cromatografia em coluna ou por destilação a vácuo. Entretanto, a cromatografia em coluna não é viável, porque utiliza uma grande quantidade de solvente. Assim, na indústria a principal forma de separação empregada é a destilação a vácuo, que deve ser cuidadosamente controlada, uma vez que as acetinas têm pontos de ebulição muito semelhantes. Muitas vezes para a obtenção de triacetina de elevada pureza os demais acetilgliceróis são submetidos a uma série de reações adicionais até atingir esse objetivo (MEIRELES et al., 2011).

Uma estratégia é aumentar a seletividade à acetina desejada com o uso de catalisadores sólidos. No entanto, nesses casos a catálise heterogênea geralmente é realizada em altas temperaturas (cerca de 120 °C), elevada razão molar de ácido acético: glicerol (9:1 até 24:1) e longos tempos de reação (4-8 h) (KALE et al., 2015; KONG et al., 2016). Visando contornar tais problemas, a irradiação de micro-ondas pode ser utilizada como fonte de aquecimento com o objetivo de melhorar a seletividade das reações. Em adição a isso, o aquecimento por micro-ondas pode ser considerado ambientalmente amigável, visto que pode permitir o uso de menores quantidades de catalisador, temperaturas mais brandas e ainda levar à rendimentos muitas vezes superiores aos obtidos com o aquecimento convencional (SURATI, JAUHARI e DESAI, 2012). Portanto, primeiramente foram realizadas reações com a MMT K10, visto que este material já foi eficientemente utilizado para a esterificação entre ácido acético e glicerol sob aquecimento convencional. No entanto, foi alcançada uma baixa seletividade dos produtos neste sistema, como mostrado por Gonçalves et al. (2008), que atingiram 96%

de conversão do glicerol, porém uma mistura contendo 44% de mono- e 56% de di- e triacetina.

As reações entre o glicerol e o ácido acético foram realizadas em um reator de micro-ondas em condições brandas, uma vez que a temperatura máxima utilizada foi de 90 °C e o tempo de reação foi de 1 h. Tais condições foram escolhidas como o objetivo de que as reações não se encontrassem no equilíbrio e assim se pudesse identificar a reais influências dos parâmetros de reação estudados (temperatura, razão molar e porcentagem de catalisador). O catalisador utilizado nos experimentos de um planejamento fatorial 2^3 foi a MMT K10 e as condições que forneceram os melhores resultados foram empregadas em reações catalisadas pelos demais argilominerais ácidos. Ainda, foram realizados experimentos em aquecimento convencional com todos os catalisadores desse estudo. Os resultados obtidos e as condições empregadas nos experimentos (com os códigos dos níveis do planejamento fatorial entre parênteses) estão apresentados na TABELA 16.

As condições de razão molar de glicerol: ácido acético desse trabalho foram fundamentadas pelo estudo de Venkatesha Bhat e Prakash (2016), que mostraram uma elevada conversão de glicerol (94%) em 1 h de reação a 120 °C sob irradiação de micro-ondas utilizando uma montmorilonita ativada com ácido metanossulfônico como catalisador. Todavia, os autores não atingiram seletividade aos produtos de reação (39% de tri-, 33% de di- e 22% de monoacetina) e isso foi atribuído à baixa razão molar empregada de 1:3 de glicerol: ácido acético. Desta forma, algumas das razões molares empregadas nesse estudo envolveram o excesso de ácido acético com a intenção de se favorecer a produção de triacetina.

O consumo máximo de ácido acético empregando a MMT K10 foi alcançado na reação 6 (TABELA 16), que foi de 17,6% na condição de 90 °C, RM (glicerol: ácido acético) de 1:3 e 10% ($m\ m^{-1}$) de catalisador em relação à massa de glicerol. Além do maior consumo de ácido acético, essa reação proporcionou 66,5% de seletividade em monoacetina, que pode ser atribuída à menor obstrução estérica da molécula de glicerol em comparação às acetinas (mono- e diacetina), favorecendo a aproximação nucleofílica do glicerol e a ocorrência da reação (FUKUMURA et al., 2009). Isso pode ser devido também à uma melhor interação do glicerol com a superfície do catalisador em relação aos acilgliceróis. Reinoso e Boldrini (2020) que investigaram a esterificação entre o ácido

acético e o glicerol catalisada pela resina ácida DOWEX 650C, apontaram uma maior adsorção de glicerol no catalisador do que dos demais acilgliceróis, o que implica na maior produção de monoacetina nas etapas iniciais da reação.

TABELA 16 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO: DO PLANEJAMENTO FATORIAL REALIZADO SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS EMPREGANDO MMT K10 COMO CATALISADOR; DAS REAÇÕES REALIZADAS SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS EMPREGANDO OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS COMO CATALISADOR; DAS REAÇÕES REALIZADAS SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL UTILIZANDO MMT K10 E OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS COMO CATALISADOR E; OS CORRESPONDENTES CONSUMOS DE ÁCIDO ACÉTICO (% M M⁻¹) E SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRIACETINA.

Reação	Temp (°C) ^a	RM ^b	Cat (%) ^c	Conversão (%) ^d	Mono (%) ^e	Di (%) ^e	Tri (%) ^e
1	60 (-1)	1:3 (-1)	5 (-1)	5,5	25,3	60,4	14,3
2	90 (1)	1:3 (-1)	5 (-1)	14,4	46,2	40,3	13,5
3	60 (-1)	1:9 (1)	5 (-1)	2,7	25,0	58,2	16,7
4	90 (1)	1:9 (1)	5 (-1)	4,1	31,5	51,3	17,2
5	60 (-1)	1:3 (-1)	10 (1)	7,5	23,3	66,7	10,0
6	90 (1)	1:3 (-1)	10 (1)	17,6	66,5	22,9	10,5
7	60 (-1)	1:9 (1)	10 (1)	4,0	27,7	54,6	18,6
8	90 (1)	1:9 (1)	10 (1)	6,4	59,7	25,2	15,0
9 (PC) ^f	75 (0)	1:6 (0)	7,5 (0)	3,6	25,0	61,3	13,7
10 (PC) ^f	75 (0)	1:6 (0)	7,5 (0)	4,5	27,1	57,5	15,4
11 (PC) ^f	75 (0)	1:6 (0)	7,5 (0)	3,3	22,0	65,1	12,9
12 (B) ^g	90 (1)	1:3 (-1)	-	3,9 ± 0,2*	23,4	66,5	10,1
13 (HAP) ^h	90 (1)	1:3 (-1)	10 (1)	16,9 ± 0,3*	67,2	32,8	0,0
14 (HAV) ^h	90 (1)	1:3 (-1)	10 (1)	26,4 ± 0,1*	58,9	25,8	15,3
15 (HVL) ^h	90 (1)	1:3 (-1)	10 (1)	16,6 ± 0,1*	64,7	35,3	0,0
16 (MMT K10) ⁱ	90 (1)	1:3 (-1)	10 (1)	20,4 ± 0,1*	36,8	63,2	0,0
17 (HAP) ⁱ	90 (1)	1:3 (-1)	10 (1)	16,2 ± 0,1*	46,8	53,2	0,0
18 (HAV) ⁱ	90 (1)	1:3 (-1)	10 (1)	22,5 ± 0,7*	45,9	54,1	0,0
19 (HVL) ⁱ	90 (1)	1:3 (-1)	10 (1)	5,8 ± 0,1*	44,4	55,6	0,0

ENTRE PARÊNTESES: OS CÓDIGOS DOS NÍVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL; * MÉDIA DE DUPLICATAS E SEU RESPECTIVO DESVIO PADRÃO; ^a TEMPERATURA (°C); ^b RAZÃO MOLAR DE GLICEROL:ÁCIDO ACÉTICO; ^c PORCENTAGEM DE CATALISADOR EM RELAÇÃO À MASSA DE GLICEROL; ^d CONVERSÃO DE ÁCIDO ACÉTICO; ^e DADOS OBTIDOS PELA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E VALORES NORMALIZADOS PARA 100% DOS PRODUTOS DE INTERESSE; ^f PONTO CENTRAL DO PLANEJAMENTO FATORIAL FEITO EM TRIPLICATA; ^g BRANCO: REAÇÃO REALIZADA SOB IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS, SEM ADIÇÃO DE CATALISADOR; ^h REAÇÃO REALIZADA UTILIZANDO OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO (HAP: AÇO AP, HAV: AVL E HVL: VERDE LODO) SOB IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS; ⁱ REAÇÕES REALIZADAS UTILIZANDO MMT K10 E OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL.

Um controle realizado sem catalisador nas mesmas condições da reação 6 da TABELA 16 resultou em apenas 3,9% de consumo de ácido acético e seletividade distinta da obtida com catalisador, devido à produção de monoacetina ser de 23,4% e de diacetina de 66,5% (reação 12, TABELA 16). Portanto, a radiação de micro-ondas e o catalisador, nas condições estudadas, agiram sinergicamente para melhorar a seletividade para a produção de monoacetina. Apesar de esse não ser o produto inicialmente pretendido, a sua seletividade é interessante por ser uma molécula de elevado valor comercial.

É importante enfatizar que algumas condições de reação favoreceram a produção de diacetina em vez da monoacetina, o que é notável devido à dificuldade de se obter seletividade para diacilgliceróis sem o uso de catalisadores enzimáticos específicos ou condições severas de reação (WATANABE et al., 2005; MIZUGAKI et al., 2014). Por exemplo, Rezayat e Ghaziaskar (2009) usaram CO₂ supercrítico para obter alta seletividade à diacetina (> 40%) por meio da esterificação do ácido acético com glicerol catalisada por Amberlyst 15. Mizugaki et al. (2014) relataram a seletividade à diacetina (> 99%) usando a MMT K10 submetida à troca catiônica com lantânio em detrimento do uso de condições de reação mais severas do que no presente estudo, 120 °C, 24 h e tolueno como solvente exógeno. Portanto, esse trabalho mostrou em condições mais brandas a possibilidade de se obter teores de até 66% de uma acetina individualmente (monoacetina ou diacetina) e teores de triacetina tão baixos quanto 10%, o que é uma mistura passível de ser empregada na síntese de poliésteres biodegradáveis e emulsificantes (KONG et al., 2016).

As misturas mais concentradas em monoacetina ainda podem ter as acetinas separadas pelo método proposto por Meireles et al. (2011). Esses autores realizaram a separação eficiente de acetinas por meio da cromatografia de contracorrente (CCC), que é uma técnica de cromatografia de partição líquido-líquido sem suporte sólido. O sistema de solventes mais apropriado encontrado foi a proporção de acetato de etila: butanol: água de 1:0,2:1, assim foi possível recuperar individualmente cada acetina a partir de uma mistura de 31,2% de monoacetina, 51,0% de diacetina e 17,8% de triacetina em uma escala de até 2,5 g. Nesse caso, foram obtidas frações individuais de cada um dos três componentes com pureza acima de 93% e uma quarta fração de menor volume contendo

ainda 85% de tri- e 15% de diacetina, o que demonstra a particular dificuldade de recuperação da diacetina.

O planejamento fatorial foi submetido a algumas análises estatísticas. Desta forma, obteve-se que o desvio padrão calculado com base nos dados de conversão dos ensaios de ponto central do planejamento fatorial (9, 10 e 11 na TABELA 16) foi de apenas 0,6, o que indica a baixa dispersão dos dados da replicata em torno de sua média e confere confiabilidade aos resultados experimentais. A análise de variância (ANOVA) que avaliou os parâmetros estatísticos para a resposta conversão de ácido acético é apresentada na TABELA 17 e indicou que os dados possuem uma distribuição normal e, portanto, confiabilidade, pelo baixo valor de resíduo calculado em comparação com o tabelado. A adequação do modelo linear aos resultados foi sugerida pelo coeficiente de regressão (R^2) de 0,90 e pela proximidade entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente (FIGURA 71).

TABELA 17 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DA RESPOSTA CONVERSÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO ACÉTICO REALIZADAS SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS UTILIZANDO MMT K10 COMO CATALISADOR.

Fonte	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F ^d	F _{tab} ^e
Regressão	201,070	5	40,214	5,335	9,010
Resíduos	22,611	3	7,537		
Falta de ajuste	22,206	2	11,103	27,415	199,500
Erro puro	0,405	1	0,405		

^a SOMA DOS QUADRADOS; ^b GRAUS DE LIBERDADE; ^c MÉDIA DOS QUADRADOS; ^d VALOR DE F CALCULADO; ^e VALOR DE F TABELADO.

Devido à baixa significância dos efeitos da variável catalisador, a equação (24) foi a obtida e mais adequada para a modelagem das conversões de ácido acético.

$$\%Conv = 6,6818 + 2,8375*TEMP - 3,4875*RM - 1,9125*TEMP*RM + 0,2625*0,0*TEMP - 0,2125*0,0*RM \quad (24)$$

A validade da equação (24) foi comprovada através de um experimento realizado em duplicata nas condições de razão molar de 1:4,5 (glicerol: ácido acético), 7,5% de

catalisador em relação à massa de glicerol, 90 °C e 1 h de reação. Em tais condições, o valor de conversão de ácido acético previsto pela equação matemática era de 12,2% e o valor experimental obtido foi de $9,5 \pm 3,7$.

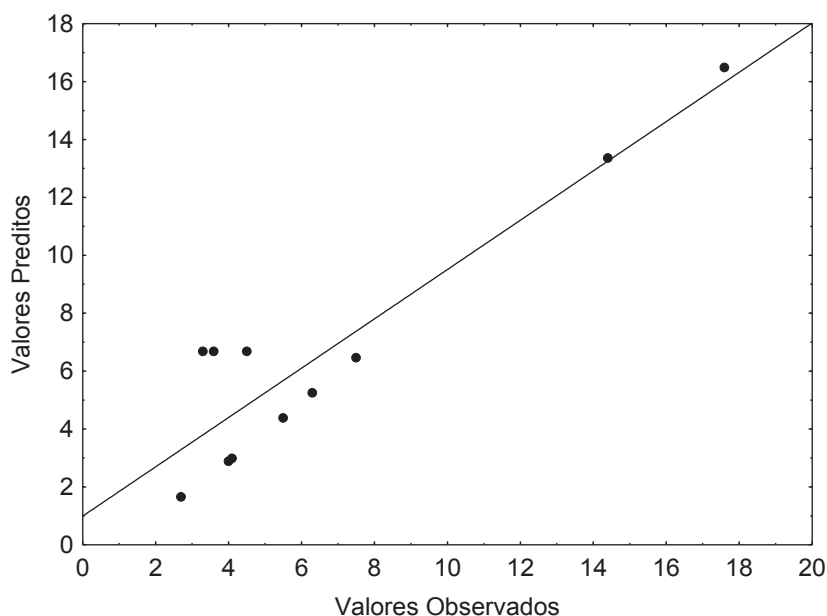


FIGURA 71 - VALORES PREDITOS *VERSUS* VALORES OBSERVADOS DA RESPOSTA CONVERSÃO DE ÁCIDO ACÉTICO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO ACÉTICO REALIZADAS SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS UTILIZANDO MMT K10 COMO CATALISADOR.

Ainda em relação à análise estatística para a resposta de consumo de ácido acético, o gráfico de Pareto apresentado na FIGURA 72 apontou que a razão molar foi a variável mais significativa, com efeito negativo de 15,4 e as demais variáveis e suas interações não foram estatisticamente significativas. Portanto, isso sugere que a atividade catalítica pode ser afetada pelo excesso de ácido acético. Tal sugestão pode ser relacionada à desativação do catalisador pelo bloqueio parcial dos seus sítios ativos pelo excesso de ácido acético, o que reduz assim o número de sítios ácidos disponíveis para a esterificação (KONG et al., 2016).

As melhores condições do planejamento fatorial foram empregadas em reações com os argilominerais ativados por ácido (Reações 13, 14 e 15, TABELA 16), nas quais os consumos de ácido acético obtidos foram de 16,9% (Aço AP), 26,4% (AVL) e 16,6% (Verde Lodo), enquanto as seletividades de monoacetina foram de 67,2, 58,9 e 64,7%, respectivamente. Desse modo, pode-se dizer que os argilominerais ativados tiveram

comportamentos semelhantes à MMT K10 em relação à seletividade da monoacetina e, além disso, AVL proporcionou um consumo de ácido acético 1,5 vezes maior que MMT K10.

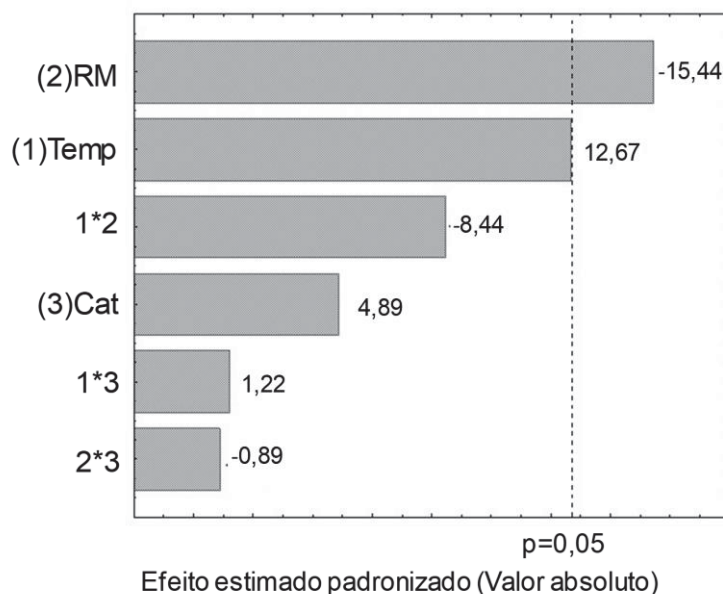


FIGURA 72 - GRÁFICO DE PARETO DESCREVENDO OS EFEITOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES REALIZADAS ENTRE ÁCIDO ACÉTICO E GLICEROL SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS UTILIZANDO MMT K10 COMO CATALISADOR. A RESPOSTA FOI EXPRESSA EM CONSUMO DE ÁCIDO ACÉTICO.

As melhores condições do planejamento fatorial também foram utilizadas em experimentos que empregaram MMT K10 e os argilominerais ativados sob aquecimento convencional (Reações 16, 17, 18 e 19, TABELA 16). A análise dos dados pelo teste de Tukey (nível de confiança de 95%) indicou que os consumos de ácido acético foram semelhantes para as reações realizadas tanto em micro-ondas como sob aquecimento convencional nos casos de MMT K10 e Aço AP ativado. Por outro lado, Verde Lodo e AVL ativados forneceram consumos de ácido acético superiores sob irradiação de micro-ondas. Tais resultados ressaltam novamente a importância dos sítios ácidos de Brønsted, uma vez que AVL ativado e Verde Lodo foram os sólidos de maior razão de sítios ácidos Brønsted/Lewis. Conforme já citado, os silanóis são os principais sítios ácidos de Brønsted responsáveis pela catálise em argilominerais ácidos. Os sítios de silanol são aquecidos facilmente por micro-ondas devido à sua polaridade, induzindo maior rotação e atrito das moléculas, o que proporciona maiores chances de colisões

efetivas entre os componentes do meio de reação (SURATI, JAUHARI e DESAI, 2012; MANGONI, DIAS e CONSTANTINO, 2015).

AVL ativado apresentou o maior consumo de ácido acético dentre todos os catalisadores. Comparando as reações realizadas com esse catalisador em ambos os sistemas de aquecimento, o consumo de ácido acético foi 14,8% maior no micro-ondas do que no aquecimento convencional, o que indica que o aquecimento no micro-ondas foi capaz de melhorar a síntese de acetinas 1,17 vezes. Ainda, o sistema de aquecimento foi crucial para a seletividade de todos os catalisadores testados, pois o micro-ondas favoreceu a seletividade à monoacetina e o aquecimento convencional à diacetina. Isso pode ser explicado pelo aquecimento seletivo fornecido pela irradiação de micro-ondas, visto que é dependente das propriedades dielétricas dos materiais, o que implica no maior aquecimento do glicerol em relação aos acetilgliceróis devido à sua polaridade superior, levando a maior taxa de sua reação e resultando em maiores teores de monoacetina (SURATI, JAUHARI e DESAI, 2012).

O sistema de aquecimento influenciou também a produção de triacetina, porque esse produto foi mais dificilmente formado sob aquecimento convencional do que sob aquecimento por micro-ondas. Tal resultado pode ser devido à maior eficiência térmica do aquecimento dielétrico, já que a irradiação de micro-ondas interage diretamente com as moléculas no meio de reação, levando a um rápido aumento da temperatura. Portanto, como o processo não é limitado pela condutividade térmica do frasco de reação, somente o seu conteúdo é aquecido, o que proporciona aquecimento rápido de todo o meio de reação, especialmente na presença de moléculas polares, como glicerol, ácido acético e sítios ácidos do catalisador (LIDSTRÖM et al., 2001; FUKUMURA et al., 2009; SURATI, JAUHARI e DESAI, 2012; VENKATESHA, BHAT e PRAKASH, 2016).

O efeito positivo do aquecimento seletivo de moléculas polares foi corroborado pela maior atividade catalítica de AVL ativado. Esse sólido apresentou algumas evidências de ser mais polar do que os demais argilominerais. AVL foi o argilomineral ativado de maior razão de sítios ácidos de Brønsted/Lewis, isto é maior conteúdo de silanóis, que são prontamente aquecidos, o que foi ocasionado pelo fato desse também ter sido o material com maior lixiviação de cátions intralamelares. Além disso, AVL apresentou originalmente maior substituição isomórfica em relação aos outros argilominerais, o que resulta em átomos coordenativamente insaturados na estrutura do

material, alterando sua carga residual e capacidade de adsorver moléculas de água, rapidamente aquecidas por micro-ondas. A possibilidade de mais moléculas de água na estrutura de AVL ativado foi confirmada pelo fato desse ser o mais hidrofílico dentre os catalisadores estudados.

Venkatesha, Bhat e Prakash (2016) também investigaram o aquecimento seletivo por irradiação de micro-ondas na esterificação entre glicerol e ácido acético com diferentes catalisadores baseados em argilominerais: montmorilonita GK-129 trocada com alumínio (Al-clay) e montmorilonita GK-129 tratada com os ácidos orgânicos metanossulfônico (MSA-clay), *p*-toluenossulfônico (PTSA-clay) e fenoldissulfônico (PDSA-clay). Todos catalisadores apresentaram acidez total semelhante (medida por dessorção de amônia com temperatura programada), no entanto, nas condições de 120 °C, razão molar de glicerol: ácido acético de 1:3 e 1 h de reação, as conversões de glicerol obtidas foram distintas. O Al-clay apresentou 60% de conversão e os demais argilominerais tratados com ácidos resultaram em aproximadamente 95% de conversão de glicerol. Tal resultado foi atribuído ao maior volume de poros e à maior lixiviação de alumínio intralamelar dessas amostras. Portanto, a lixiviação dos cátions e a consequente descontinuação das ligações de Al-O-Al ao longo de uma lamela tornaram possível a formação e exposição de grupamentos ácidos que são seletivamente aquecidos por micro-ondas. O efeito do aquecimento por micro-ondas ficou evidente quando uma reação catalisada por MSA-clay nas mesmas condições foi realizada sob aquecimento convencional e essa atingiu o equilíbrio somente após 48 h.

A caracterização dos catalisadores foi realizada após sua exposição às condições de reação do ensaio 6 da TABELA 16, sob irradiação de micro-ondas e sob aquecimento convencional. Os difratogramas de raios X e os espectros de FTIR estão representados nas FIGURAS 73 e 74.

A manutenção do perfil de DRX dos catalisadores após seu uso foi observada; contudo, os espaçamentos basais dos argilominerais ativados por ácido foram maiores, provavelmente devido à presença de íons hidrônio hidratados interlamelares e à intercalação de glicerol entre as lamelas. Além disso, os demais picos não basais permaneceram na mesma posição. Nos espectros de FTIR também foi possível observar a adsorção de água ou glicerol nos sólidos após seu uso, que ocasionou o alargamento da banda na região de 3600-3200 cm⁻¹. Ainda, mesmo com essa modificação, a banda

em 915 cm^{-1} não foi alterada consideravelmente, o que sugere que a lixiviação de alumínio não foi significativa. Portanto, as estruturas dos catalisadores não foram drasticamente modificadas em ambos os sistemas de aquecimento a que foram submetidos.

O catalisador AVL ativado se apresentou com melhor eficiência dentre os avaliados na esterificação entre ácido acético e glicerol. Portanto, a pré-otimização da esterificação entre ácido láurico e glicerol foi realizada na presença desse material (item 5.2.2). A esterificação de ácidos graxos com glicerol catalisada por argilominerais oriundos de fontes naturais é pouco relatada (DAL BOSCO et al., 2016; CHAARI et al., 2017). Então, ainda é importante a obtenção de dados sobre os parâmetros envolvidos em tais reações sob aquecimento convencional.

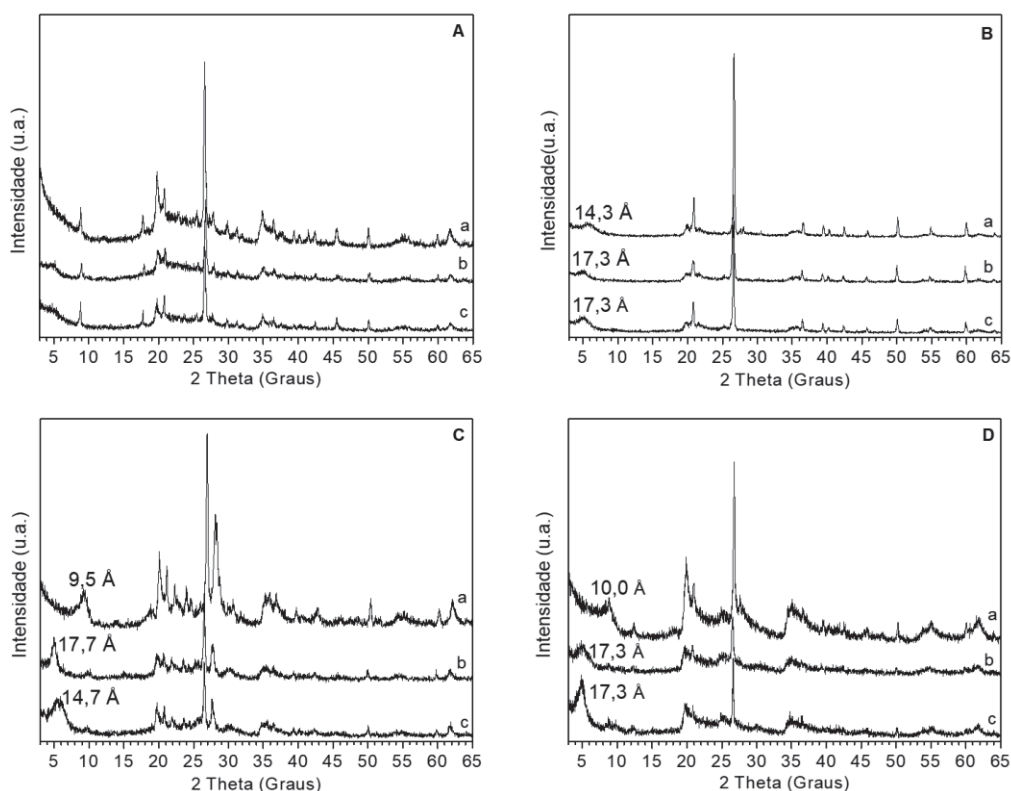


FIGURA 73 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS MMT K10 (A) E ARGILOMINERAIS ATIVADOS AVL (B), AÇO AP (C), VERDE LODO (D). CATALISADOR ANTES DO USO (a); CATALISADOR APÓS SEU APÓS SEU USO EM UM CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO 6 DA TABELA 16 SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS (b) E CATALISADOR APÓS SEU USO EM UM CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO 6 DA TABELA 16 SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL (c).

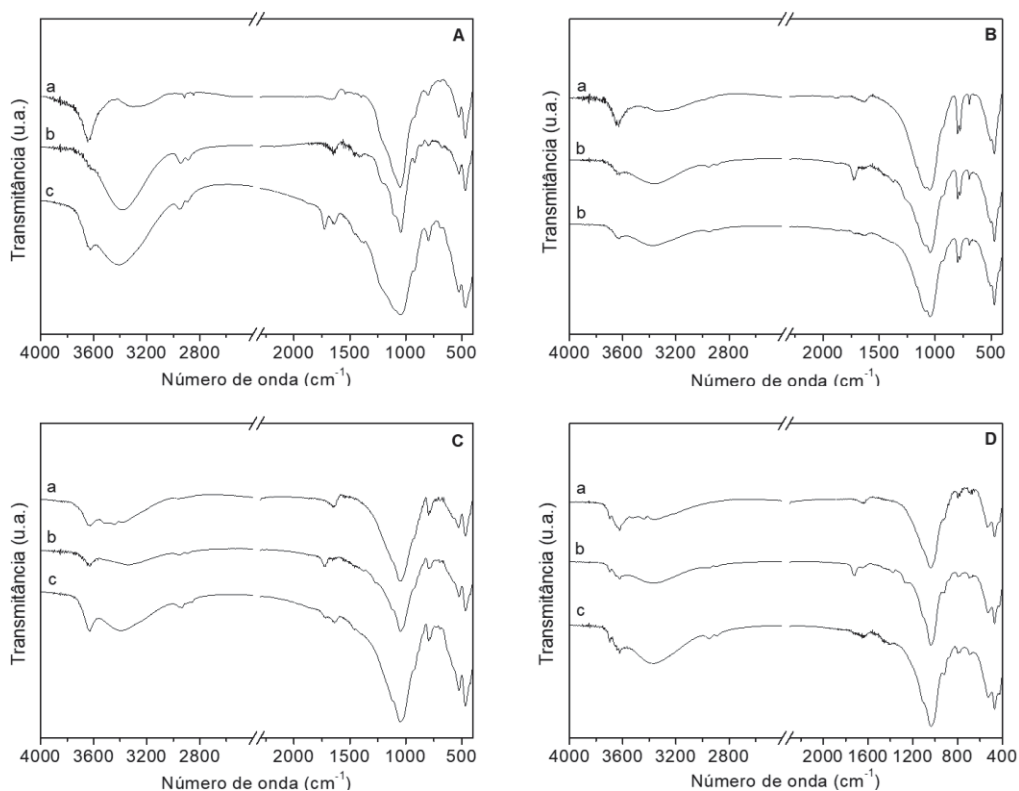


FIGURA 74 - ESPECTROS DE FTIR DOS SÓLIDOS MMT K10 (A) E ARGILOMINERAIS ATIVADOS AVL (B), AÇO AP (C), VERDE LODO (D). CATALISADOR ANTES DO USO (a); CATALISADOR APÓS SEU USO EM UM CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO 6 DA TABELA 16 SOB AQUECIMENTO DE MICRO-ONDAS (b) E CATALISADOR APÓS SEU USO EM UM CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DA REAÇÃO 6 DA TABELA 16 SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL (c).

5.5.2 Planejamento fatorial das reações de esterificação do ácido láurico com glicerol sob aquecimento convencional

O comportamento do argilomineral AVL ativado por ácido foi estudado através da avaliação de seu emprego na reação entre ácido láurico e glicerol com fatores estudados por um planejamento fatorial de face centrada com duas variáveis em dois níveis (2^2). Os parâmetros estudados foram temperatura e razão molar de glicerol: ácido láurico nos níveis apresentados na TABELA 18, na qual também são exibidos os resultados expressos em conversão de ácido láurico e seletividades para mono-, di- e trilaurina.

Os desvios padrão calculados com base nos dados dos ensaios do ponto central (9 e 10, TABELA 18) foram de apenas 1,6 e 1,7, para a conversão de ácido láurico e para a seletividade de monolaurina, respectivamente. Tais valores indicam a

confiabilidade dos resultados obtidos, porque os valores das médias obtidas no ponto central são próximos dos seus valores reais. Os modelos desenvolvidos para a conversão de ácido láurico e para a seletividade de monolaurina foram adequados aos dados experimentais, uma vez que os seus respectivos valores obtidos para R^2 foram de 0,86 e 0,95. Na FIGURA 75 é indicado que os valores preditos se aproximam dos valores observados experimentalmente em ambos os casos.

TABELA 18 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL REALIZADO EMPREGANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR E SEUS CORRESPONDENTES CONSUMOS DE ÁCIDO LÁURICO (% M M⁻¹) E SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILAURINA.

Ensaio	Temp (°C) ^a	RM ^b	Conv. (%) ^c	Mono (%) ^d	Di (%) ^d	Tri (%) ^d
1	100	3:1	77,7	53,7	25,3	21,0
2	100	9:1	81,4	46,0	28,1	25,9
3	140	3:1	83,4	68,9	24,3	6,8
4	140	9:1	92,4	73,2	25,6	1,2
5	100	6:1	87,6	39,1	41,3	19,6
6	140	6:1	88,7	68,1	30,5	1,4
7	120	3:1	78,8	73,0	26,2	0,8
8	120	9:1	91,8	63,8	19,2	17,0
9 (PC) ^e	120	6:1	87,8	55,5	25	19,5
10 (PC) ^e	120	6:1	90,1	57,9	23,5	18,6

^a TEMPERATURA (°C); ^b RAZÃO MOLAR DE GLICEROL:ÁCIDO LÁURICO; ^c CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO; ^d DADOS OBTIDOS PELA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E VALORES NORMALIZADOS PARA 100% DOS PRODUTOS DE INTERESSE; ^e PONTO CENTRAL DO PLANEJAMENTO FATORIAL FEITO EM DUPLICATA COM O DESVIO PADRÃO CALCULADO.

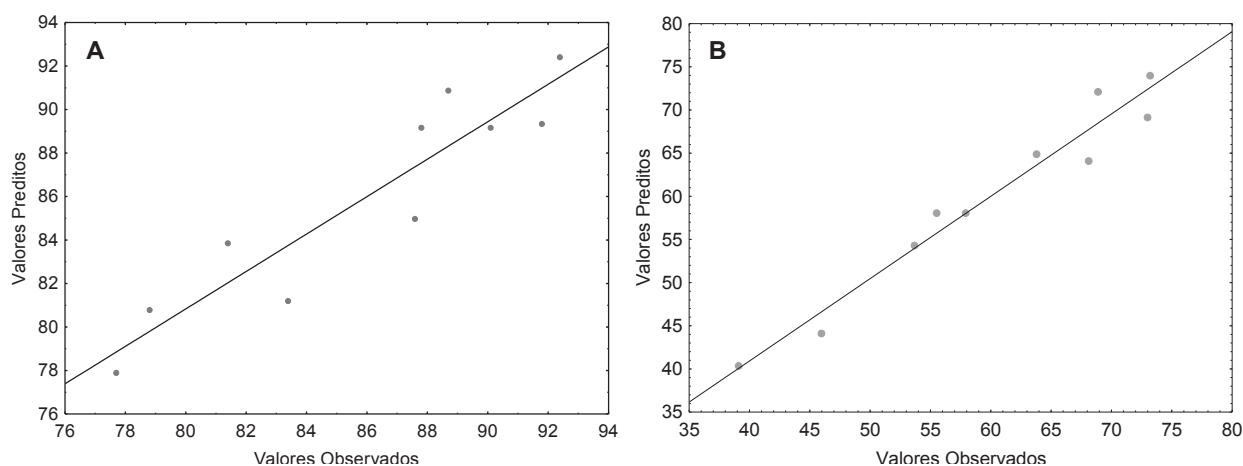


FIGURA 75 - VALORES PREDITOS *VERSUS* VALORES OBSERVADOS DA RESPOSTA CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR. A RESPOSTA FOI EXPRESSA EM CONSUMO DE ÁCIDO LÁURICO (A) E EM SELETIVIDADE DE MONOLAURINA (B).

A equação (25) quadrática foi a que melhor se adequou e, portanto, foi empregada para a modelagem das conversões de ácido láurico. Por outro lado, no caso da seletividade de monolaurina a equação (26), também quadrática, foi a utilizada.

$$\%Conv = 89,1714*RM - 1,2429*(RM)^2 + 43,1833*TEMP - 1,0929*(TEMP)^2 + 1,3250*RM*TEMP \quad (25)$$

$$\%Monolaurina = 58,0857 + 11,9000*RM - 5,8714*(RM)^2 - 2,1000*TEMP + 8,9286*(TEMP)^2 + 3,0000*RM*TEMP \quad (26)$$

A validade das equações (25) e (26) foi comprovada através de experimentos realizados em duplicata nas condições de razão molar de 1:7,5 (ácido láurico: glicerol), 5% de catalisador em relação à massa de ácido láurico, 140 °C e 2 h de reação. Em tais condições, os valores previstos pelas equações matemáticas eram de 87,0% para a conversão de ácido láurico e de 70,9% para a seletividade de monolaurina e os valores obtidos experimentalmente foram de $86,7 \pm 1,1$ e de $68,3 \pm 1,1$, respectivamente.

As respostas do planejamento expressas em conversão de ácido láurico e em seletividade de monolaurina foram submetidas à análise de variância (ANOVA). Os parâmetros estatísticos derivados dessas análises estão listados nas TABELAS 19 e 20. Nesses dados se observam elevados valores de F calculado para a regressão e o baixo resíduo. Tais observações indicam que não existem dados atípicos nem desvios da normalidade, o que confere confiabilidade aos dados e mostra a adequação dos modelos para a predição dos mesmos.

TABELA 19 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DA RESPOSTA CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR.

Fonte	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F ^d	F _{tab} ^e
Regressão	217,891	4	54,473	6,181	6,390
Resíduos	35,250	4	8,812		
Falta de ajuste	32,605	3	10,868	4,109	215,700
Erro puro	2,645	1	2,645		

^a SOMA DOS QUADRADOS; ^b GRAUS DE LIBERDADE; ^c MÉDIA DOS QUADRADOS; ^d VALOR DE F CALCULADO; ^e VALOR DE F TABELADO.

TABELA 20 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DA RESPOSTA SELETIVIDADE DE MONOLAURINA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE GLICEROL E ÁCIDO LÁURICO UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR.

Fonte	SQ ^a	GL ^b	MQ ^c	F ^d	F _{tab} ^e
Regressão	1144,245	4	286,0613	20,67253	6,39
Resíduos	55,351	4	13,83775		
Falta de ajuste	52,471	3	17,49033	6,073032	215,7
Erro puro	2,880	1	2,88		

^a SOMA DOS QUADRADOS; ^b GRAUS DE LIBERDADE; ^c MÉDIA DOS QUADRADOS; ^d VALOR DE F CALCULADO; ^e VALOR DE F TABELADO.

O gráfico de Pareto da FIGURA 76 apontou que a razão molar foi a variável mais significativa para a conversão do ácido láurico, apresentando um efeito positivo de 3,53 e as demais variáveis e suas interações não foram estatisticamente significativas. O favorecimento da reação causado pelo aumento na quantidade de glicerol é devido ao deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos e à maior probabilidade de colisões efetivas entre os reagentes. Além disso, a maior concentração de glicerol também pode ter causado um efeito de diluição do ácido láurico, o que favorece a reação.

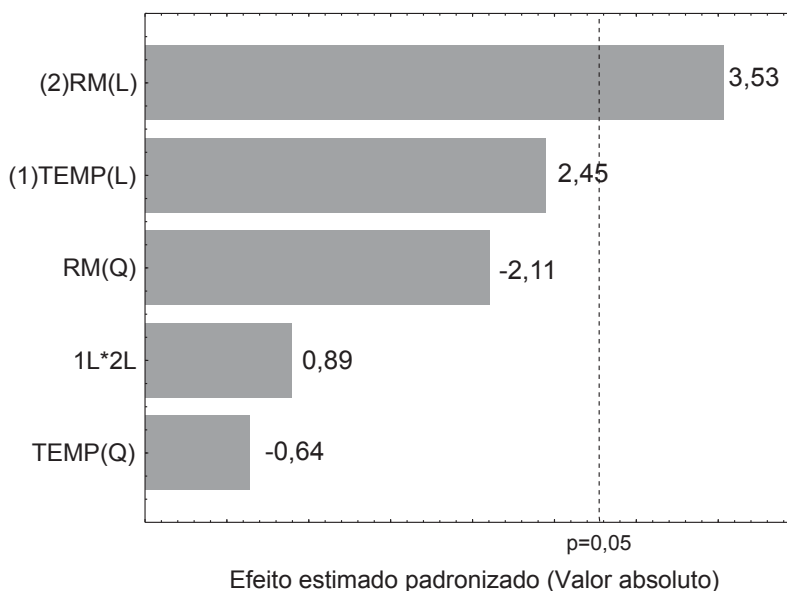


FIGURA 76 - GRÁFICO DE PARETO DESCREVENDO OS EFEITOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES REALIZADAS ENTRE ÁCIDO LÁURICO E GLICEROL UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR. A RESPOSTA FOI EXPRESSA EM CONSUMO DE ÁCIDO LÁURICO.

Hoo e Abdullah (2016) investigaram a esterificação do ácido láurico com glicerol catalisada pela sílica SBA-15 pós-impregnada com ácido 12-tungstofosfórico (HPW) (HPW/SBA-15). Através da metodologia de superfície de resposta os autores encontraram as melhores condições para a obtenção de 96% de conversão de ácido láurico e 50% de monolaurina. Tais condições foram: razão molar de glicerol: ácido láurico de 4,6:1, 175 °C e 3,18 h de reação. A metodologia de superfície de resposta permitiu identificar que a temperatura foi a variável mais significativa para a conversão de ácido láurico, indicando que no intervalo estudado (150-180 °C) somente temperaturas superiores a 175 °C poderiam fornecer as maiores conversões. Os parâmetros de tempo de reação e razão molar de glicerol: ácido láurico também apresentaram significância, porém em menor proporção. Na TABELA 18 observa-se que neste trabalho a temperatura não foi uma variável relevante para a conversão do ácido láurico, visto que mesmo na menor temperatura estudada (100 °C) a conversão de ácido láurico já foi próxima de 90%, em apenas 2 h de reação. A baixa significância da temperatura foi confirmada pelas análises estatísticas e, desta forma, foi demonstrado que, se o objetivo é melhorar somente a conversão de ácido carboxílico, o argilomineral AVL ativado pode ser empregado em condições de reação mais brandas do que o relatado na literatura, o que reduz custos associados ao processo.

Na FIGURA 77 é apresentado o gráfico de Pareto para a resposta seletividade de monolaurina, em que se verifica que a temperatura foi a variável mais significativa para a obtenção do produto, apresentando um efeito positivo de 17,18. As demais variáveis e suas interações não foram estatisticamente significativas. Esse resultado está relacionado ao fato de que o aumento da temperatura da reação faz com que as moléculas dos reagentes apresentem maior energia cinética potencial. Portanto, com a elevação da temperatura há maior probabilidade de tais moléculas ultrapassarem a barreira de energia para a esterificação e aumentarem a frequência de suas colisões efetivas para formar os produtos. Nessas condições, não só a barreira de energia para a formação de monoacilgliceróis pode ser ultrapassada, mas também àquela para a produção de di- e triacilgliceróis. No entanto, a observação do crescimento acentuado do teor dos produtos monosubstituídos pode ser relacionado ao tempo de reação, que foi de apenas 2 h e, assim, não houve tempo hábil para o aumento da concentração de moléculas di- e trissubstituídas no meio de reação. Isso ocorre porque di- e triacilgliceróis

são mais volumosos em relação aos monoacilgliceróis e seus estados de transição exigem maior energia para serem formados.

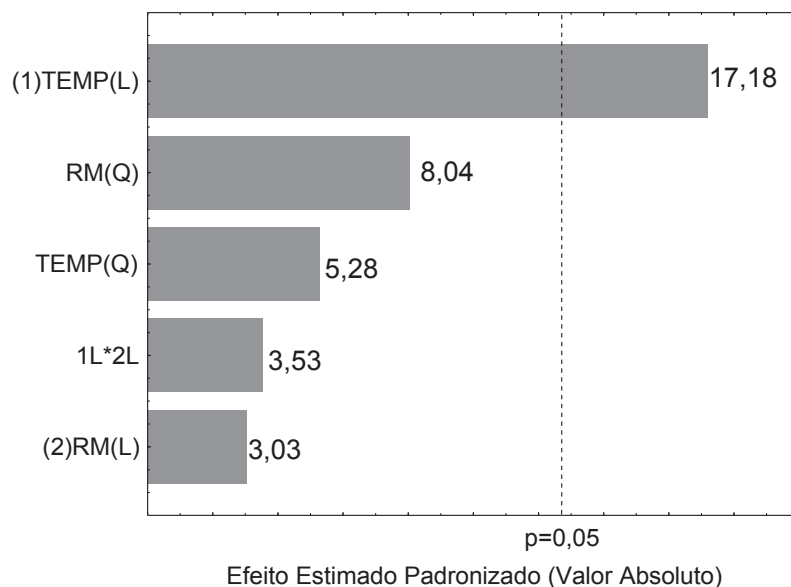


FIGURA 77 - GRÁFICO DE PARETO DESCRIVENDO OS EFEITOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL QUE FOI DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES REALIZADAS ENTRE ÁCIDO LÁURICO E GLICEROL UTILIZANDO AVL ATIVADO COMO CATALISADOR. A RESPOSTA FOI EXPRESSA EM SELETIVIDADE DE MONOLÁURINA.

Observações semelhantes as deste trabalho foram feitas por Hoo e Abdullah (2016). Os autores mostraram que dentro da região experimental estudada (150-180 °C), maiores temperaturas favoreceram os rendimentos em monolaurina, chegando a 50% desse produto quando a reação foi realizada a 175 °C por 3,18 h. Enquanto isso, o tempo de reação ideal foi o menor dentro da faixa investigada (3-6 h), porque ao longo do tempo a monolaurina começou a ser transformada em di- e trilaurina. Dal Bosco et al. (2016) também relatou na reação entre ácido octanóico e glicerol que a maior seletividade ($\geq 50\%$) do produto monossustituído foi alcançada somente nas primeiras 3 horas de reação a 120 °C.

Outro fator relevante na seletividade de monolaurina é o fato do catalisador empregado (AVL ativado) ser composto de mesoporos. Desta forma, moléculas maiores (di- e trilaurina) tiveram sua produção mais restrita devido ao menor acesso aos sítios ativos dos poros do catalisador. Nesse sentido, Hermida, Abdullah e Mohamed (2011) também mostraram que, na esterificação entre ácido láurico e glicerol catalisada pela resina mesoporosa SBA-15 funcionalizada com ácido propilssulfônico, o aumento da

temperatura da reação resultou em melhora significativa do rendimento de monoacilgliceróis. Os resultados indicaram que o rendimento em monolaurina aumentou de 50% a 140 °C para 64% a 150 °C e para 68% a 160 °C, no mesmo período de tempo (6 h de reação). Contudo, o efeito da temperatura na síntese de dilaurina e trilaurina foram menos expressivos.

As maiores conversões, que foram de 92,4% e 91,8%, foram obtidas nos ensaios 4 e 8, respectivamente. Dentre esses experimentos aquele realizado na temperatura de 140 °C contribuiu para a maior seletividade de monolaurina, que foi alcançada no ensaio 4 (73,2%). Portanto, as condições da reação 4 foram utilizadas para realizar experimentos na ausência de catalisador, com MMT K10 e com os outros argilominerais ativados (Aço AP e Verde Lodo) (FIGURA 78).

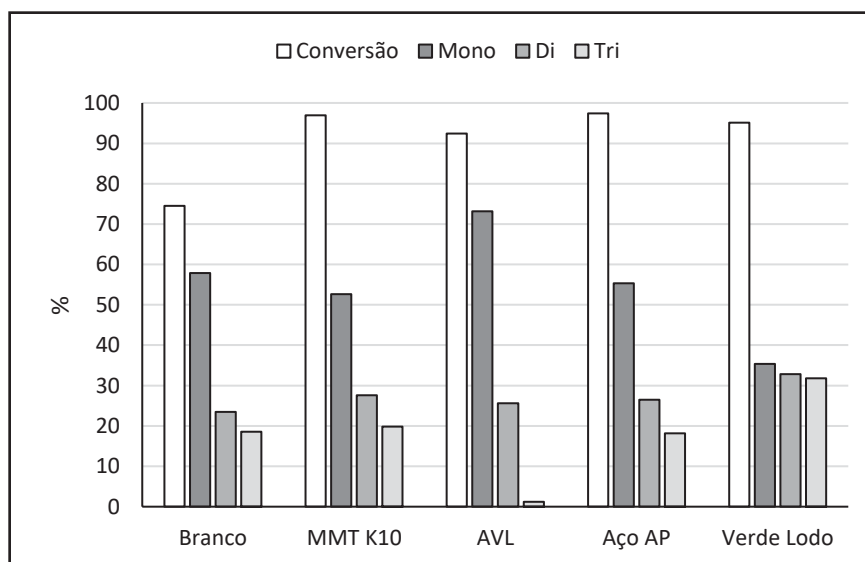


FIGURA 78 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO E DE SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILAURINA OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 140 °C, NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR (BRANCO), COM MMT K10 E COM OS ARGILOMINERAIS ATIVADOS POR ÁCIDO (AVL, AÇO AP E VERDE LODO).

Os dados da FIGURA 78 mostraram que com o emprego dos diferentes catalisadores foram obtidos ganhos de até 23 p.p. nas conversões de ácido láurico em relação ao branco. O catalisador Verde Lodo ativado não apresentou seletividade para monolaurina nestas condições, visto que os valores obtidos para os compostos mono-, di- e trilaurina foram de 35,4%, 32,8% e 31,8%, respectivamente. Esse resultado sugere que a atividade catalítica desse sólido foi cineticamente favorecida em relação aos

demais nas condições avaliadas, porque no mesmo tempo de reação foram obtidos produtos de esterificação mais substituídos. O comportamento observado de maior taxa de reação para Verde Lodo ativado já havia sido revelado em reações anteriores de esterificação do ácido láurico com metanol e com glicerol. Os demais catalisadores propiciaram valores de 52,6 até 73,2% de seletividade de monolaurina. Tais valores foram superiores aos obtidos comumente na via industrial de esterificação entre glicerol e ácidos graxos catalisada por ácidos em meio homogêneo (H_2SO_4 ou HCl), que é de aproximadamente 40% de MAG, 50% de DAG e 10% de TAG (ELFMANBÖRJESSON e HÄRRÖD, 1999).

O catalisador AVL ativado foi o sólido que forneceu a maior seletividade de monolaurina nas condições estudadas (73,2%). A soma das seletividades de mono- e dilaurina nesse caso chegou a 98,8%, o que é extremamente interessante, porque misturas de mono- e diacilgliceróis de ácidos graxos apresentam propriedades emulsificantes e podem ser aplicadas em alimentos, fármacos e cosméticos. A purificação do produto dessa reação pode ser simplificada pelo fato do conteúdo de TAG ser muito pequeno (1,4%). Todavia, a separação do glicerol, utilizado em excesso, da mistura de MAG e DAG deve ser otimizada, uma vez que as polaridades de glicerol e de monolaurina fazem com que ambos sejam solúveis em água e DMSO, por exemplo. Para obter uma mistura somente de mono- e dilaurina poderia se utilizar a propriedade da fusão desses compostos, que ocorre em temperaturas muito mais elevadas, 63 °C e 53 °C (760 mmHg), respectivamente, em relação ao glicerol (18 °C, 760 mmHg). A purificação da mistura poderia ser realizada por meio de seu resfriamento lento para cristalizar os acilgliceróis e posteriormente removê-los (HIRSCHEGGER, 2013).

No caso da recuperação da monolaurina isolada, embora esse componente tenha um ponto de ebulição de 186 °C a 760 mmHg, que é significativamente distinto dos demais componentes do meio (dilaurina: 531 °C, trilaurina: 591 °C, glicerol: 290 °C e ácido láurico: 299 °C), a técnica de destilação convencional não é recomendada. Essa afirmação se deve ao fato da exposição desses compostos a temperaturas próximas do ponto de ebulição da monolaurina poder ocasionar a sua degradação e oxidação (NAGAO et al, 2000; DAMSTRUP et al., 2005; FREGOLENTE et al., 2009).

Fregolente et al. (2009) propuseram a destilação molecular utilizando um destilador molecular centrífugo como técnica de recuperação dos monoacilgliceróis de

uma mistura oriunda da glicerólise enzimática do óleo de soja. A destilação molecular é um processo realizado por meio de um sistema de evaporação e condensação sob alto vácuo (pelo menos $1,0 \times 10^{-3}$ mbar) que permite a separação de compostos com baixas temperaturas e curto tempo de residência (entre 1 a 10 s) (GALÚCIO et al., 2016). Assim, esse método consiste na separação dos compostos pela diferença de suas massas moleculares e não através de equilíbrio entre fases. No trabalho de Fregolente et al. (2009) a mistura a ser destilada foi aquecida até a temperatura de alimentação de 60 °C e através de uma bomba dosadora foi alimentada no centro do evaporador a uma vazão predeterminada. Com o emprego de força centrífuga um fino filme líquido formava-se uniformemente na superfície do evaporador, o qual foi aquecido por resistências elétricas. A mistura que foi separada continha aproximadamente 25,1% de TAG, 46,6% de DAG, 21,7% de MAG, 5,4% de AGL e 1,2% de glicerol e, após destilações consecutivas, MAGs com pureza de 80% foram obtidos a 250 °C. Os autores afirmaram que as propriedades do destilado foram preservadas, uma vez que a mistura permaneceu em contato com o evaporador o tempo equivalente a 0,2-1 s durante a destilação.

Pelo fato de Fregolente et al. (2009) terem trabalhado com uma mistura oriunda do óleo de soja, que contém majoritariamente ácidos graxos de cadeias de C16 e C18 a temperatura da destilação empregada foi 250 °C, uma vez que os pontos de ebulição dos MAG oriundos de tais ácidos graxos variam de 450 °C a 485 °C (a 760 mmHg). No caso da mistura obtida no presente trabalho, a recuperação da monolaurina (C12) por destilação molecular poderia ser realizada em temperaturas substancialmente inferiores, já que o ponto de ebulição da monolaurina é de 186 °C (760 mmHg), resultando em um processo com menos gastos energéticos.

Apesar de ser requerida uma temperatura de 140 °C para favorecer a seletividade de monolaurina, o tempo de reação foi curto (2 h) e poderia ainda ser otimizado. Para isso, foram realizadas reações nas condições de razão molar glicerol: ácido láurico de 9:1, a 140 °C com AVL ativado e foi comparada com o catalisador comercial (MMT K10) em diferentes tempos de reação (FIGURAS 79 e 80).

Nas FIGURAS 79 e 80 fica evidente que o catalisador MMT K10 apresentou uma maior velocidade inicial de reação, convertendo 61,9% do ácido láurico e produzindo 68,0% de monolaurina em apenas 15 min, enquanto que os respectivos valores obtidos

para AVL foram de 39,1% e 62,1%. isso pode ser devido à maior área superficial de MMT K10, que permite um contato maior dos sítios catalíticos com os reagentes.

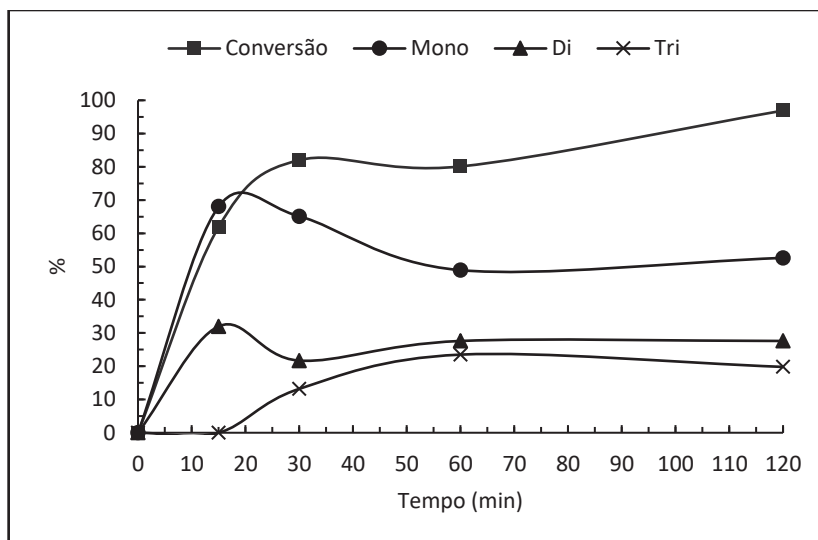


FIGURA 79 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO E DE SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILAURINA OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1, A 140 °C, CATALISADAS POR MMT K10 NO INTERVALO DE 15-120 MINUTOS.

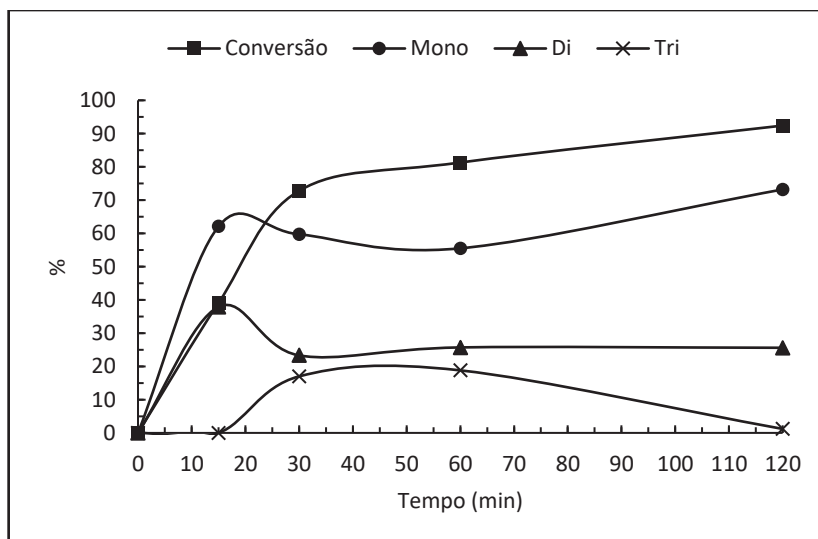


FIGURA 80 – PORCENTAGENS DE CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO E DE SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILAURINA OBTIDAS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL: ÁCIDO LÁURICO DE 9:1, A 140 °C, CATALISADAS POR AVL ATIVADO NO INTERVALO DE 15-120 MINUTOS.

Em 30 min de reação se observa que para ambos os catalisadores a monolaurina e a dilaurina produzidas inicialmente começam a se transformar em trilaurina, que alcança valores próximos de 20% em 1 h de reação. No caso da reação feita com MMT

K10, ao continuar a reação até 2 h os respectivos valores dos acilgliceróis atingem determinada constância e ao final se obteve 52,6% de monolaurina.

Para as reações catalisadas por AVL ativado, se nota que a partir de 1 h de reação a porcentagem de trilaurina no meio começa a diminuir e a monolaurina tem um aumento. Esse fenômeno é devido à ocorrência mais pronunciada da hidrólise de di- e trilaurina no meio de reação, que é provocada pela água produzida pela própria esterificação do ácido láurico e dos acilgliceróis. As reações de hidrólise também são possíveis no meio contendo MMT K10, todavia, nas condições apresentadas, sua taxa a partir de 1 h de reação foi menor do que a obtida na catálise por AVL ativado. Esse resultado pode ser relacionado ao fato da MMT K10 ter menor índice de hidrofiliidade (18,9) em relação ao AVL ativado (213,6). Portanto, a interação de MMT K10 com a água é muito pequena, as moléculas de água entram menos em contato com os sítios ativos e não são protonadas no mesmo nível que quando em contato com AVL ativado.

A ocorrência de hidrólise na síntese de acilgliceróis também foi observada por Islam et al. (2016) durante a glicerólise de ácidos graxos de palma. Os autores mostraram que, mesmo em condições drásticas de reação (220 °C por 4 h), o teor de AGLs mínimo obtido foi de 2,8%. Esse resultado foi atribuído à alteração do equilíbrio da reação em direção à formação de AGLs, que hidrolisa as ligações éster e não possibilita a total conversão dos AGLs.

Embora os dois catalisadores avaliados (MMT K10 e AVL ativado) tenham sido capazes de fornecer elevadas conversões de ácido láurico, atingindo valores superiores a 90% em apenas 2 h de reação, o objetivo desse trabalho era a produção seletiva de monolaurina. Deste modo, pode-se dizer que o catalisador AVL ativado foi o mais adequado para esse fim. Entretanto, não foi possível reduzir mais o tempo de reação nas condições testadas. Então, outra alternativa para que o custo da obtenção de monolaurina fosse reduzido seria a otimização do reuso do catalisador. Baseado nisso, o catalisador AVL ativado foi recuperado após uma reação nas condições de razão molar glicerol: ácido láurico de 9:1, a 140 °C por 2 h e utilizado em novos ciclos de reação realizados nas mesmas condições. Os resultados de conversão de ácido láurico e de seletividade são apresentados na TABELA 21.

TABELA 21 – CONVERSÕES DE ÁCIDO LÁURICO E SELETIVIDADES DE MONO-, DI- E TRILÁURICO OBTIDAS NOS CICLOS DE USO DO CATALISADOR AVL ATIVADO NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO COM GLICEROL.

Catalisador	Ciclo de uso ^b	Conversão (%) ^c	Mono (%) ^d	Di (%) ^d	Tri (%) ^d
Branco ^a	-	74,5	57,9	23,5	18,6
AVL	1	92,4	73,2	25,6	1,2
AVL	2	86,2	63,7	23,8	12,5
AVL	3	90,3	50,3	27,4	22,3
AVL	4	90,7	60,2	24,3	15,5

^a BRANCO: REAÇÃO REALIZADA SEM ADIÇÃO DE CATALISADOR. ^b REAÇÕES REALIZADAS NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR GLICEROL:ÁCIDO LÁURICO DE 9:1, TEMPO DE REAÇÃO DE 2 H, A 140 °C. ^c CONVERSÃO DE ÁCIDO LÁURICO; ^d DADOS OBTIDOS PELA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA E VALORES NORMALIZADOS PARA 100% DOS PRODUTOS DE INTERESSE.

Na TABELA 21 é possível observar que as conversões de ácido láurico não tiveram variação significativa até o quarto uso do catalisador, sendo em todos os casos em torno de 15 p.p. superiores ao valor obtido no branco. Por outro lado, a seletividade de monolaurina apresentou um decréscimo de até 22,9 p.p. (terceiro ciclo de uso). Tal decréscimo de seletividade não foi linear, visto que no quarto uso a seletividade de monolaurina cresceu 9,9 p.p., o que pode estar associado a alterações distintas das propriedades do catalisador. Além disso, após o quarto uso do catalisador a sua recuperação ficou impossibilitada, devido à obtenção de um material de partículas extremamente finas. Portanto, a caracterização do AVL ativado antes e após seu uso até o terceiro ciclo de reação foi realizada por meio das técnicas de DRX e FTIR (FIGURA 81).

O difratograma de raios X (FIGURA 81A) mostra que já no primeiro ciclo de uso do catalisador os picos perderam intensidade e se tornaram mais alargados em relação ao catalisador antes do uso. Isso pode estar relacionado à desordem da estrutura lamelar e à modificação do seu nível de empilhamento, devido ao contato com o glicerol a 140 °C por 2 h. O glicerol pode penetrar na região interlamelar e ocasionar a expansão da distância entre as lamelas e, dependendo da extensão dessa expansão, ocorre o fenômeno de delaminação, que é responsável por separar alguns conjuntos de lamelas de outros. Esse processo pode ser vantajoso para a catálise, porque assim a área de

contato do catalisador é aumentada e melhora a sua interação com os reagentes, além de poder reduzir a limitação do acesso aos poros do material sólido.

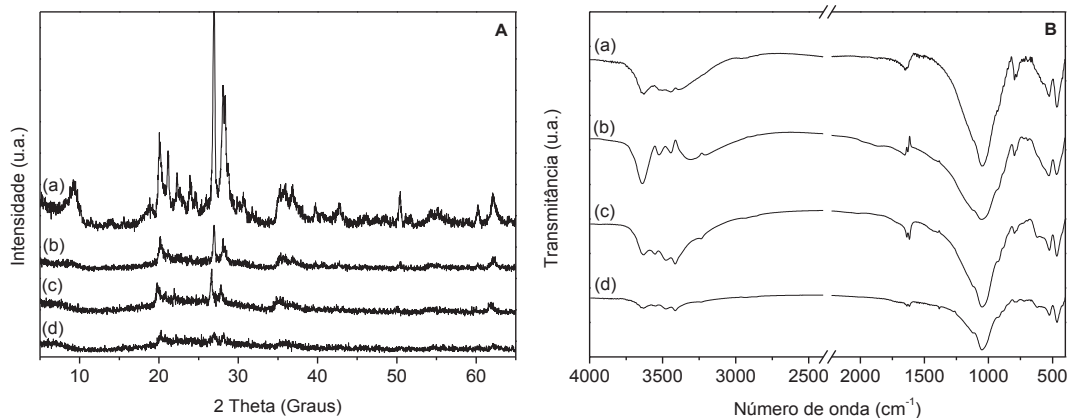


FIGURA 81 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) E ESPECTROS DE FTIR (B) DO CATALISADOR AVL ATIVADO ANTES DO USO (a); APÓS SEU USO NO PRIMEIRO (b); NO SEGUNDO (c) E NO TERCEIRO CICLO DE REAÇÃO NAS CONDIÇÕES DE RAZÃO MOLAR DE 9:1 (GLICEROL: ÁCIDO LÁURICO), A 140 °C POR 2 H.

De fato, em todos os reusos as conversões de ácido láurico foram elevadas, revelando que o processo de desorganização das lamelas foi favorável para a esterificação. No entanto, a obtenção de seletividades de monolaurina diferentes a cada ciclo de reação indica que após a delaminação da estrutura ocorre uma reorganização da mesma, que pode ser distinta a cada ciclo. Dessa forma, a modificação estrutural do catalisador provavelmente levou a alteração de propriedades como volume e tamanho de poros e permitiu a obtenção de maior quantidade de moléculas volumosas (di- e trilaurina). Tal fenômeno de delaminação e reorganização estrutural também foi observado por Nakagaki et al. (2014) em um hidróxido duplo lamelar (HDL) de Mg–Al intercalado com ânions nitrato.

No trabalho de Nakagaki et al. (2014) o HDL de Mg–Al intercalado com ânions nitrato foi utilizado como suporte para imobilizar uma porfirina de ferro (III) e esse material foi empregado como catalisador em reações de oxidação do cicloocteno com iodosilbenzeno. Os autores testaram o HDL na sua forma lamelar e o HDL esfoliado, isto é, o HDL que teve suas lamelas separadas individualmente. Os resultados revelaram que o HDL esfoliado apresentou maior atividade catalítica quando comparado com o HDL não esfoliado. Esse resultado foi associado à presença de macroporos no material esfoliado, apontando um fenômeno similar ao relatado nesse trabalho.

No espectro de FTIR (FIGURA 81B) se observa que a banda de hidroxilas estruturais, muito relacionadas à sítios ácidos de Brønsted, apresentou variação a cada ciclo de uso do catalisador, o que pode ter contribuído também para as diferentes seletividades obtidas em cada caso. Ficou visível também que o material manteve as principais bandas características de sua estrutura, como aquelas de hidroxilas estruturais (3631 cm^{-1}), de O-H de água de hidratação (3440 cm^{-1}), de deformação angular de O-H (1643 cm^{-1}), bem como as bandas em 466 cm^{-1} , atribuídas à Si-O-Si (sílica livre) e em 1035 cm^{-1} , características de Si-O das folhas tetraédrica. Além disso, foi apontado que não houve lixiviação de metais das folhas octaédricas, uma vez que as bandas em 915 cm^{-1} e 524 cm^{-1} decorrentes de deformações de Al-Al-OH e de Al-O-Si, respectivamente, permaneceram pouco alteradas. Portanto, apesar do catalisador ter tido a sua estrutura lamelar modificada após os ciclos de uso, conforme indicado por DRX, a sua composição química permaneceu a mesma, o que é um indício de que a reação ocorre em meio heterogêneo, sem lixiviação de espécies ativas do catalisador.

5.4.3 Considerações gerais sobre as reações de esterificação

Nas reações que tiveram suas variáveis avaliadas individualmente diversos fatores foram apontados como influentes nas conversões dos ácidos carboxílicos. Tais fatores foram: o impedimento estérico devido ao número de carbonos da cadeia do ácido carboxílico e do álcool utilizado (metanol, etanol e butanol), além do teor de água nesses reagentes e a hidrofiliabilidade do catalisador. Dentre os monoálcoois, as maiores conversões foram obtidas com o metanol, devido a sua maior reatividade e menor teor de água. O etanol apresentou um efeito negativo de seu teor de água, especialmente com o uso do AVL ativado, porque esse sólido catalítico apresentou o maior índice de hidrofiliabilidade dentre os avaliados, o que facilita a adsorção da água na sua superfície e reduz a sua atividade na esterificação.

O catalisador Aço AP ativado apresentou menor potencial catalítico em relação aos demais argilominerais ativados. No caso específico da reação entre ácido láurico e etanol, o Aço AP não se mostrou ativo. Tal resultado foi associado ao seu menor conteúdo de sítios ácidos de Brønsted em relação aos outros catalisadores, uma vez que

que esses sítios são relatados como os principais responsáveis pela catálise da esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa.

As reações feitas com glicerol demonstraram o potencial dos argilominerais ativados, uma vez que as conversões alcançadas foram de 20 a 50 p.p. superiores às obtidas na ausência de catalisador. Em especial na esterificação entre glicerol e ácido láurico as conversões proporcionadas pelos catalisadores produzidos neste trabalho foram superiores e estatisticamente diferentes (Tukey, nível de confiança de 95%) da conversão oriunda da catálise com MMT K10. Isso ocorreu mesmo com os argilominerais ativados possuindo áreas específicas menores do que a MMT K10, o que poderia acarretar em menor área de interação com os reagentes e taxas de reação reduzidas. Portanto, possivelmente um conjunto de fatores foi responsável por tal observação, como a adequação das condições de reação e as propriedades dos catalisadores, como força e quantidade de sítios ácidos, disponibilidade desses sítios, tamanho e volume de poros, hidrofiliabilidade do material, dentre outros.

Para que as variáveis que influenciam na esterificação do glicerol pudessem ser avaliadas de modo multivariado, foram realizados planejamentos fatoriais. A esterificação entre ácido acético e glicerol foi investigada sob irradiação de micro-ondas. Verde Lodo e AVL ativados forneceram consumos de ácido acético superiores nessas condições em comparação aos valores obtidos sob aquecimento convencional. Tais resultados ressaltaram a importância dos sítios ácidos de Brønsted nesse sistema, uma vez que AVL e Verde Lodo ativados foram os sólidos que apresentaram densidade superficial de sítios ácidos de Brønsted cerca de três vezes maior que dos demais catalisadores (MMT K10 e Aço AP). Esse efeito é causado pelo rápido aquecimento dos sítios de silanol por micro-ondas devido à sua polaridade. A maior hidrofiliabilidade de AVL foi favorável à sua atividade catalítica sob irradiação de micro-ondas, devido à sua maior polaridade e capacidade de absorção da irradiação de micro-ondas.

Na esterificação entre glicerol e ácido láurico, que foi realizada somente sob aquecimento convencional, todos os argilominerais ativados apresentaram elevadas conversões ($\geq 90\%$). No entanto, Verde Lodo ativado não apresentou seletividade para monolaurina, produzindo acilgliceróis mais substituídos em maior quantidade, o que sugere que a atividade catalítica desse sólido foi cineticamente favorecida em relação aos demais nas condições avaliadas. Por outro lado, AVL ativado apresentou a maior

seletividade de monolaurina (73,2%), o que foi novamente associado à sua hidrofiliçidade, já que foi relatada a ocorrência de hidrólise dos acilgliceróis mais substituídos (di- e trilaurina), que contribuiu para o maior conteúdo de monolaurina ao final de 2 h de reação. Ademais, os resultados para a produção de monolaurina foram mais promissores com AVL ativado do que com o catalisador comercial (MMT K10), o que representa uma vantagem econômica significativa para o processo.

Diante do exposto, ficou perceptível a influência majoritária da acidez de Brønsted e da hidrofiliçidade dos catalisadores nas reações de esterificação. Além disso, pode-se destacar o potencial do catalisador AVL ativado, especialmente na síntese da monolaurina. O processo realizado com esse catalisador foi capaz de fornecer maiores conteúdos do monoacilglicerol em relação aos alcançados industrialmente e é um sólido que pode ser removido do meio de reação facilmente, o que facilita a etapa de purificação dos produtos. Outra vantagem é que AVL ativado é um material de baixo custo de obtenção e foi mais seletivo para monolaurina do que MMT K10, revelando mais viabilidade para o processo.

CONCLUSÃO

A caracterização de três argilominerais brasileiros apontou que estes são compostos principalmente por esmectitas dioctaédricas, contendo diferentes proporções de montmorilonita, nontronita e beidelita. Portanto, os três materiais são diferentes em composição, assim, a ativação ácida em cada caso deu origem a distintas modificações de sua estrutura e acidez. As alterações estruturais dos catalisadores que puderam ser observadas foram derivadas da lixiviação de cátions intralamelares, o que resultou em diferentes áreas específicas e índices de hidrofiliçidade, por exemplo. Além disso, sítios ácidos de Brønsted e Lewis foram identificados e, especialmente os ácidos de Brønsted, foram relacionados à maior atividade catalítica dos argilominerais ativados em relação aos seus precursores *in natura*, revelando a importância dos processos de purificação e ativação desses materiais.

Os resultados obtidos nas reações de esterificação de diferentes ácidos carboxílicos (ácido acético e ácido láurico) e álcoois (metanol, etanol e butanol) puderam

ser associados as características estruturais dos catalisadores, por exemplo a elevada área superficial da MMT K10 possibilitou a obtenção das maiores conversões dos ácidos carboxílicos em todos os casos. Além disso, a hidrofiliidade dos catalisadores mostrou-se importante, principalmente nas reações com os reagentes com maiores teores de água (etanol e ácido acético). AVL ativado, que era o sólido com o maior índice de hidrofiliidade (213,64) dentre os argilominerais, teve menor atividade catalítica nessas condições, o que pode ser relacionado à facilidade da adsorção da água do meio de reação no catalisador, o que foi corroborado pelo fato de Verde Lodo ativado, com menor índice de hidrofiliidade (23,52), ter mostrado uma atividade superior ao AVL ativado.

Os catalisadores estudados também apresentaram atividade catalítica nas reações que empregaram glicerol como álcool. A partir disto, devido à relevância dos produtos obtidos com glicerol como reagente, optou-se por realizar planejamentos experimentais destas reações. No caso da acetilação do glicerol, isto foi feito em dois diferentes sistemas de aquecimento, micro-ondas e convencional, de modo a se empregar condições brandas de reação e observar os efeitos dos distintos sistemas nas seletividades à mono-, di- e triacetina. As condições que forneceram os melhores resultados em conversão de ácido acético empregaram os argilominerais ativados e constatou-se que o sistema de aquecimento afetou a seletividade das reações com os catalisadores testados, sendo que o micro-ondas favoreceu a seletividade à monoacetina e o aquecimento convencional à diacetina.

O planejamento experimental da esterificação do ácido láurico com glicerol, que foi realizado em sistema de aquecimento convencional e empregou o catalisador AVL ativado, indicou que a razão molar de glicerol: ácido láurico teve um efeito positivo na conversão do ácido láurico e a temperatura favoreceu a seletividade de monolaurina. Os demais catalisadores empregados nas condições que favorecem a maior conversão do ácido láurico também mostraram atividade nessa reação. No entanto, Verde Lodo ativado proporcionou a menor seletividade à monolaurina, devido ao favorecimento da produção de acilgliceróis mais substituídos.

Na comparação das reações de esterificação entre ácido láurico e glicerol catalisadas por AVL ativado e por MMT K10, realizadas em diferentes tempos de reação, foi notável a maior taxa inicial de reação para o catalisador comercial. Entretanto, a maior seletividade de monolaurina foi obtida com o emprego de AVL ativado em 2 h de reação.

Nessas condições, novamente foi observado um efeito positivo da maior hidrofili­dade do catalisador e a ocorrência de hidrólise dos acilgliceróis mais substituídos.

O catalisador AVL ativado foi empregado em quatro ciclos de reação consecutivos e não apresentou perda de atividade catalítica significativa, uma vez que as conversões de ácido láurico foram de aproximadamente 90% em todas as reações. Em contrapartida, a seletividade de monolaurina decresceu de maneira não linear ao longo dos ciclos de uso do catalisador, embora seus valores não tenham sido menores do que 50%. A análise de DRX mostrou que o sólido catalítico teve alteração de sua estrutura lamelar após a exposição às condições de reação e possivelmente sofreu desempilhamento e rearranjo das lamelas. Enquanto que a análise de FTIR indicou que o material não sofreu alteração de sua composição química.

De forma geral, esse trabalho relatou a modificação de argilominerais brasileiros por meio de métodos de purificação e de ativação ácida simples e de baixo custo. Foi demonstrada também a possibilidade de empregar tais materiais como catalisadores em meio heterogêneo para reações de esterificação e foi possível verificar que os principais fatores que afetaram na sua atividade catalítica foram a sua acidez de Brønsted e a sua hidrofili­dade. Além disso, foi mostrado que, para a síntese de monolaurina, o catalisador AVL ativado teve desempenho notável em relação a todos os sólidos catalíticos investigados.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, A. Z.; GHOLAMI, Z.; AYOUB, M. GHOLAMI, F. Selective monolaurin synthesis through esterification of glycerol using sulfated zirconia-loaded SBA-15 catalyst. **Chemical Engineering Communications**, v. 203, p. 496–504, 2016.
- AKOH, C. C.; HUANG, K-H. Enzymatic synthesis of structured lipids: transesterification of triolein and caprylic acid. **Journal of Food Lipids**, v. 2, p. 219-230, 1995.
- ALEGRÍA, A.; CUELLAR, J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 530–541, 2015.
- ALVES, J. L.; ZANINI, A. E.; DE SOUZA, M. E.; NASCIMENTO, M. L. F. Study of selection and purification of Brazilian bentonite clay by elutriation: a XRF, SEM and Rietveld analysis. **Cerâmica**, v.62, p. 1-8, 2016.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119-130, 2016.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Óleo diesel brasileiro passa a conter mínimo de 12% de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/5633-oleo-diesel-brasileiro-passa-conter-minimo-12-biodiesel>>. Acesso em: 20 mai. 2020.
- ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern physical organic chemistry**. 2ª ed. Mill Valley: University Science Books, 2006.
- AOCS. Official method Ca 5a-40. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 1989.
- AOCS. Official method Ea 8-58. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Chemists' Society, 2009.
- APROBIO – Associação dos Produtores de Biocombustíveis do Brasil. **Coronavírus não afetou a capacidade operacional do setor de biodiesel**. Disponível em: <<https://aprobio.com.br/noticia/pcoronaviacuterus-natildeo-afetou-a-capacidade-operacional-do-setor-de-biodieselp>>. Acesso em: 20 mai. 2020.
- ASHBROOK, S. E.; DAWSON, D. M. NMR spectroscopy of minerals and allied materials. **Nuclear Magnetic Resonance**, v. 45, p. 1–52, 2016.
- BAGNATO, G.; IULIANELLI, A.; SANNA, A.; BASIL, A. Glycerol production and transformation: a critical review with particular emphasis on glycerol reforming reaction for producing hydrogen in conventional and membrane reactors. **Membranes**, v. 7, p. 17-47, 2017.

BAILEY, S. W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clays minerals. **Clay Science**, v. 5, p. 209-220, 1979.

BARNARD, T. M.; LEADBEATER, N. E.; BOUCHER, M. B.; STENCEL, L. M.; WILHITE, B. A. Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1777-1781, 2007.

Base de Dados Livre de Cristalografia. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acesso em: 20 mai. 2020.

BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., DE LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, p. 13–30, 2008.

BENTONISA - Bentonita do Nordeste S/A. Disponível em: <<https://www.bentonisa.com.br/>>. Acesso em: 19 mai. 2020.

BHORODWAJ, S. K.; DUTTA, D. K. Activated clay supported heteropoly acid catalysts for esterification of acetic acid with butanol. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 347–352, 2011.

BIODIESEL BR. **Petroleiras devem reduzir investimentos em 30% por coronavírus e queda no preço do petróleo.** Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/negocio/petroleiras-devem-reduzir-investimentos-em-30-por-coronavirus-e-queda-no-preco-do-petroleo-240320>>. Acesso em: 20 mai. 2020.

BOEY, P.-L.; GANESAN, S.; MANIAM, G. P.; KHAIRUDDEAN, M.; LIM, S.-L. A new catalyst system in transesterification of palm olein: tolerance of water and free fatty acids. **Energy Conversion and Management**, v. 56, p. 46-52, 2012.

BORNSCHEUER, U. T. Review: lipase-catalyzed synthesis of monoacylglycerols. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, p. 578-586, 1995.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. 3ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2013.

CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK, A.; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v.149, p. 242–248, 2009.

CAI Y.; LI H.; DU B.; YANG M.; LI Y.; WU D.; ZHAO Y.; DAI Y.; WEI Q. Ultrasensitive electrochemical immunoassay for BRCA1 using BMIM·BF₄-coated SBA-15 as labels and functionalized graphene as enhancer. **Biomaterials**, v. 32, p. 2117–2123, 2011.

CANTUARIA, M. L.; DE ALMEIDA NETO, A. F.; NASCIMENTO, E. S.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1112-1121, 2016.

CASAS, A.; RUIZ, R. J.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy Fuels**, v. 24, p. 4481–4489, 2010.

CASTELLINI, E.; MALFERRARI, D.; BERNINI, F. BRIGATTI, M. F.; CASTRO, G. R.; MEDICI, L.; MUCCI, A.; BORSARI, M. Baseline studies of the clay minerals society source clay montmorillonite STx-1b. **Clays and Clay Minerals**, v. 65, p. 220–233, 2017.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; DA MOTTA, M.; ABREU, C. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Utilization of smectit clays from the northeast of Brazil for preparing an organophilic adsorber. **Cerâmica**, v. 56, p. 168-178, 2010.

CELDEIRA, P. A.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; DAL BOSCO, S. M.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A. Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 478, p. 98–106, 2014.

CEN - European Committee for Standardization. **EN 14103** - Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2011.

CHAARI, A.; NEJI, S. B.; FRIKH, M. H. Fatty Acid esterification with polyols over acidic montmorillonite. **Journal of Oleo Science**, v. 66, p. 455-461, 2017.

CHAKRABORTY, B.; VISWANATHAN, B. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption. **Catalysis Today**, v. 49, 253-260, 1999.

CHIPERA, S. J.; BISH, D. L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder X-ray diffraction analyses. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p.398-409, 2001.

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

CINTAS, P.; TAGLIAPIETRA, S.; GAUDINO, C.; PALMISANOC, G.; CRAVOTTO, G. Glycerol: a solvent and a building block of choice for microwave and ultrasound irradiation procedures. **Green Chemistry**, v. 16, p. 1056–1065, 2014.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. Chicago: The American Naturalist, v. 1, 2012.

CONTRERAS-ANDRADE, I., AVELLA-MORENO, E., SIERRA-CANTOR, J. F., GUERRERO-FAJARDO, C. A., SODRÉ, J. R. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹H NMR. **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 99–104, 2015.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-487, 2011.

COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, M. **Substâncias carboniladas e derivados**. 1ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2003.

CÓTICA, L. F.; FREITAS, V. F.; SANTOS, I. A.; BARABACH, M.; ANAISSI, F.J.; MIYAHARA, R. Y.; SARVEZUK, P. W. C. Cobalt-modified Brazilian bentonites: preparation, characterisation, and thermal stability. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 187–191, 2011.

DA SILVA, W. F.; KOCHEPKA, D. M.; DILL, L. P.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Selective synthesis of monolaurin catalyzed by layered zinc laurate. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 128, p. 779–791, 2019.

DAL BOSCO, S. M.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; GALHARDO1, T.; CARVALHO, W. A. Sulfated pillared clay as catalyst in glycerol esterification with caprylic acid. **Waste Biomass Valor**, v. 7, p. 1279–1288, 2016.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DAMSTRUP, M. L.; JENSEN, T.; SPARSØ, F.V.; KIIL, S.Z.; JENSEN, A.D.; XUA, X. Solvent optimization for efficient enzymatic monoacylglycerol production based on a glycerolysis reaction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, p. 559-564, 2005.

DAYRIT, F. M. The Properties of Lauric Acid and Their Significance in Coconut Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, p. 1–15, 2015.

DE OLIVEIRA, H. B. **Síntese, caracterização de hidroxissais de Zn e hidroxissais duplos lamelares de Zn/Ni e aplicação na remoção de íons cromato de águas**. Curitiba, 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

DE OLIVEIRA. **Bentonita, 2018**. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/bentonita_sm_2018>. Acesso em: 22 mai. 2020.

DEMARQUETTE, N. R.; CARASTAN, D.; VALERA, T. S. **Clay containing compounds**. In: Recent advances in polymer nanocomposites. Nova York: Nova Science Publishers, 2008.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. New York: Mineralogical Society, 1967.

DOYLE, E. Trans fatty acids. **Journal of Chemical Education**, v. 74, p. 1030- 1032, 1997.

DUTTA, D.; BORAH, B. J.; SAIKIA, L.; PATHAK, M. G.; DUTTA, D. K. Synthesis and catalytic activity of Ni acid activated montmorillonite nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 650-656, 2011.

ELFMAN-BÖRJESSON, I.; HÄRRÖD, M. Synthesis of MG by glycerolysis of rapeseed oil using immobilized lipase. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, p. 701-707, 1999.

EMEIS, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 141, p. 347-354, 1993.

ENCINAR, J. M. SÁNCHEZ, N. MARTÍNEZ, G. GARCÍA, L. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10907-10914, 2011.

ESCORSIM, A. M.; HAMERSKI, F.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L.; CORDEIRO, C. S. Multifunctionality of zinc carboxylate to produce acylglycerols, free fatty acids and fatty acids methyl esters. **Fuel**, v. 244, p. 569–579, 2019.

FAN, Z.; ZHAO, Y.; PREDÁ, F.; CLACENS, J-M.; SHI, H.; WANG, L.; FENG, X.; CAMPOB, F. Preparation of bio-based surfactants from glycerol and dodecanol by direct etherification. **Green Chemistry**, v. 17, p. 882–892, 2015.

FERMOSO, J.; HE, L.; CHEN, D. Production of high purity hydrogen by sorption enhanced steam reforming of crude glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 14047-14054, 2012.

FERRERI, C.; PANAGIOTAKI, M.; CHATGILIALOGLU, C. Trans fatty acids in membranes: the free radical path. **Molecular Biotechnology**, v. 37, p. 19-25, 2007.

FONSECA, C.G.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. Investigation of the initial stages of the montmorillonite acid-activation process using DFT calculations. **Applied Clay Science**, v. 165, p. 170–178, 2018.

FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C. Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, v. 31, p. 1553-1561, 2008.

FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; MACIEL, M. R. W., FILHO, R. M.; BATISTELLA, C. B. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Química Nova**, v. 32, p. 1539-1543, 2009.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F. de. Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 31, p. 1514-1521, 2008.

FREITAS, L.; PAULA, A. V.; DOS SANTOS, J. C.; ZANIN, G. M.; DE CASTRO, H. F. Enzymatic synthesis of monoglycerides by esterification reaction using *Penicillium camembertii* lipase immobilized on epoxy SiO₂-PVA composite. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 65, p.87–90, 2010.

FREITAS, E. D.; DE ALMEIDA, H. J.; DE ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A. Continuous adsorption of silver and copper by Verde-Iodo bentonite in a fixed bed flow-through column. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 613–621, 2018.

FUKUMURA, T.; TODA, T.; SEKI, Y.; KUBO, M.; SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; YONEMOTO, T. Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p.1816–1823, 2009.

GALÚCIO, C. S.; BENITES, C. I.; RODRIGUES, R. A. F.; MACIEL, M. R. W. Recuperação de sesquiterpenos do óleo-resina de copaíba a partir da destilação molecular. **Química Nova**, v. 39, p. 795–800, 2016.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, p.30–35, 2003.

GAUDIN, P.; JACQUOT, R.; MARION, P.; POUILLOUX, Y.; JÉRÔME, F. Acid-Catalyzed Etherification of Glycerol with Long-Alkyl-Chain Alcohols. **ChemSusChem**, v. 4, p. 719–722, 2011.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etélica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v. 35, p. 119–123, 2012.

GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 673–677, 2008.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; RODRIGUES, M. G. F. Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 1, p. 16–25, 2007.

GREENE-KELLY, R. The identification of montmorillonoids in clays. **Journal of Soil Science**, v. 4, p. 233–237, 1963.

GU, Y.; AZZOUZI, A.; POUILLOUX, Y.; JÉRÔME, F.; BARRAULT, J. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. **Green Chemistry**, v. 10, p. 164–167, 2008.

GUDE, V. G.; PATIL, P.; MARTINEZ-GUERRA, E.; DENG, S.; NIRMALAKHANDAN, N. Microwave energy potential for biodiesel production. **Sustainable Chemical Processes**, v. 1, p. 1–31, 2013.

GUERRA D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLD, C. Influência da razão Al/Argila no processo de pilarização da esmectita. **Cerâmica**, v. 52, p. 200-206, 2006.

GUIMARÃES, A. M. F. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. Belo Horizonte, 165 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

HAMERSKI, F.; PRADO, M. A.; DA SILVA, V. R.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. Kinetics of layered double hydroxide catalyzed esterification of fatty acids with glycerol. **Reaction Kinetics Mechanism and Catalysis**, v. 117, p. 253–268, 2016.

HAN, Y-S.; MATSUMOTO, H.; YAMANAKA, S. Preparation of new silica sol-based pillared clays with high surface area and high thermal stability. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 2013-2018, 1997.

HART, M. P.; BROWN, D. R., Surface acidities and catalytic activities of acid activated clays. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, p.315-321, 2004.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. In: Série Tecnologia Agroindustrial. São Paulo: Secretaria da Indústria e Comércio, 1982.

HARUN, F. W.; ALMADANI, E. A.; RADZI, S. M. Metal cation exchanged montmorillonite K10 (MMT K10): surface properties and catalytic activity. **Journal of Scientific Research and Development**, v. 3, p. 90-96, 2016.

HASHEMIZADEH, I.; ABDULLAH, A. Z. influence of process conditions on glycerol esterification catalyzed by tetra-N-butylammonium-modified montmorillonite catalyst. **The Online Journal of Science and Technology**, v. 2, p. 47-51, 2012.

HERMIDA, L.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 668– 676, 2011.

HIRSCHEGGER, L. **Development of an Analytical Method for the Quantification of Saturated Monoacylglycerols in Biodiesel**. Graz, 101 p. Master Thesis (degree Diplomingenieur) - Faculty of Technical Chemistry, Chemical and Process Engineering, Biotechnology - Graz University of Technology, Graz, 2013.

HOO, P.; ABDULLAH, A. Z. Monolaurin yield optimization in selective esterification of glycerol with lauric acid over post impregnated HPW/SBA-15 catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 1200-1210, 2016.

HYEONG, K.; CAPUANO, R. M. The effect of organic matter and the H₂O₂ organic-matter-removal method on the δD smectite sample. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 3829–3837, 2000.

ISLAM, A.; TAUFUQ-YAP, Y. H.; CHU, C.-M.; CHAN, E.-S.; RAVINDRA, P. Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 91, p. 131-144, 2013.

ISLAM, A.; MASOUMI, H. R. F.; TEO, S. H.; ABDOLLAHI, Y.; TAUFUQ-YAP, Y. H. Glycerolysis of palm fatty acid distillate for biodiesel feedstock under different reactor conditions. **Fuel**, v. 174, p. 133-139, 2016.

IUBMB - International Union of Biochemistry and Molecular Biology. Disponível em: <<http://www.iubmb.org/>>. Acesso em: 24 jun. 2020.

JAEGER, K. E.; DIJKSTRA, B. W.; REETZ, M. T. Bacterial biocatalysts: molecular biology, three-dimensional structures, and biotechnological applications of lipase. **Annual Review of Microbiology**, v. 53, p. 315-351, 1999.

JÉRÔME, F.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block. **ChemSusChem**, v. 1, p. 586 – 613, 2008.

JIANG, Y.; LI, X.; ZHAO, H.; HOU, Z. Esterification of glycerol with acetic acid over SO₃H-functionalized phenolic resin. **Fuel**, v. 255, p. 115842, 2019.

KALE, S.; UMBARKAR, S. B.; DONGARE, M.K.; ECKELT, R.; ARMBRUSTER, U.; MARTINA, A. Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 10–16, 2015.

KAROL, F. J.; WU, C.; REICHLER, W. T.; MARASCHIN, N. J. Role of silanol groups in formation of supported chromocene catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 60, p. 68-76, 1979.

KEOGH, J.; TIWARI, M. S.; MANYAR, H. Esterification of glycerol with acetic acid using nitrogen-based Brønsted-acidic ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, p. 17235–17243, 2019.

KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 84–99, 2016.

KOMADEL, P.; MADEJOVA, J. **Chapter 7.1: Acid activation of clay minerals**. In: Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, v. 1. Amsterdã: Elsevier, 2006.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W.; LEE, H. V.; COGNET, P.; PÉRÈS, Y. Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: a review. **RSC Advances**, v. 6, p. 68885–68905, 2016.

KÖSTER, H.M.; EHRLICHER, U.; GILG, H.A.; JORDAN, R.; MURAD, E.; ONNICH, K. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, p. 579-599, 1999.

KRUPSKAYA, V. V.; ZAKUSIN, S. V.; TYUPINA, E. A.; DORZHIEVA, O. V.; ZHUKHLISTOV, A. P.; BELOUSOV, P. E.; TIMOFEEVA, M. N. Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions *Minerals*, v. 7, p. 49-63, 2017.

KUCEK, K.; CÉSAR-OLIVEIRA, M.; WILHELM, H.; RAMOS, L. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

KUMAR, L. R.; YELLAPU, S. K.; TYAGI, R. D.; ZHANG, X. A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production. **Bioresource Technology**, v. 293, p. 122-155, 2019.

KUMAR, P.; JASRA, R. V.; BHAT, T. S. G. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p.1440-1448, 1995.

LAMBERT, J. F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestation. **Topics in Catalysis**, v. 4, p. 43-56, 1997.

LARI, G. M.; PASTORE, G.; HAUS, M.; DING, Y.; PAPADOKONSTANTAKIS, S.; MONDELLI, C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery. **Energy Environment and Science**, v. 11, p. 1012, 2018.

LASZLO, J. A.; COMPTON, D. L.; VERMILLION, K. Acyl migration kinetics of vegetable oil 1,2- diacylglycerols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, p. 307–312, 2008.

LEITE, S. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S. Extração de ferro de esmectitas Brasileiras com o emprego do método ditionito-citratobicarbonato. **Química Nova**, v. 23, p. 297-302, 2000.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios de Bioquímica*. 5ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2011.

LI, S.; ZHENG, A.; SU, Y.; ZHANG, H.; CHEN, L.; YANG, J.; YE, C.; DENG, F. Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: a combined solid-state NMR and theoretical calculation study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p.11161-11171, 2007.

LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis: a review. **Tetrahedron**, v. 57, p. 9225-9283, 2001.

LILJA, J.; MURZIN, D. Y.; SALMI, T.; AUMO, J.; ARVELA, P. M.; SUNDELL, M. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. **Journal of Molecular Catalysis A - Chemical**, v. 182, 555-563, 2002.

LIM, C. H.; JACKSON, M. L. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, p. 346-352, 1986.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. An introduction to pillared clays. **Química Nova**, v. 22, p. 104-109, 1999.

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

MADEJOVÁ, J. Review: FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.

MADEJOVA, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 410-432, 2001.

MACIERZANKA, A.; SZELAG, H. Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: Preparation of modified acylglycerol emulsifiers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 7744-7753, 2004.

MANGONI, A. P.; DIAS, P. M.; CONSTANTINO, V. R. L. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. **Eclética Química**, v. 40, p. 192-203, 2015.

MEIRELES, B. A.; PINTO, S. C.; PEREIRA, V. L. P. PEREIRA, LEITAO, G.G. Separation of acetins by counter-current chromatography. **Journal of separation Science**, v. 34, p. 971-977, 2011.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Bentonite clay from Cubati, Paraíba, Brazil: physical and mineralogical characterization. **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MERCHANT, S. Q.; ALMOHAMMAD, K. A.; AL BASSAM, A. A. M.; ALI, S. H. 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.

MIZUGAKI, T.; ARUNDHATHI, R.; MITSUDOME, T.; JITSUKAWA, K.; KANEDA, K. Highly efficient and selective transformations of glycerol using reusable heterogeneous catalysts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 574-578, 2014.

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M; O.; CÉSAR, A. S. Glycerol from biodiesel production: technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109-122, 2018.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.

MOTA, C. J. A., DA SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

MURRAY, H. **Applied Clay Mineralogy**. New York: McGraw Book Company, 1962.

NAGAO, T.; WATANABE, H.; GOTO, N.; ONIZAWA, K.; TAGUCHI, H.; MATSUO, N.; YASUKAWA, T.; TSUSHIMA, R.; SHIMASAKI, H.; ITAKURA, H. Dietary diacylglycerol suppresses accumulation of body fat compared to triacylglycerol in men in a double-blind controlled trial. **The Journal of Nutrition**, v. 130, p. 792-797, 2000

NAGENDRAPPA, G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 106–138, 2011.

NAKAGAKI, S.; CASTRO, K. A. D. F.; UCOSKI, G. M.; HALMA, M.; PRÉVOT, V.; FORANO, C.; WYPYCH, F. Anionic Iron(III) porphyrin immobilized on/into exfoliated macroporous layered double hydroxides as catalyst for oxidation reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 2329-2338, 2014.

NARTKER, S.; AMMERMAN, M.; AURANDT, J.; STOGSDIL, M.; HAYDEN, O.; ANTLE, C. Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. **Waste Management**, v. 34, p. 2567-2571, 2014.

NDA-UMAR, U. I., RAMLI, I., TAUFIQ-YAP, Y. H., MUHAMAD, E. N. An overview of recent research in the conversion of glycerol into biofuels, fuel additives and other bio-based chemicals. **Catalysts**, v. 9, p. 1-47, 2019.

NDÉ, H. S.; TAMFUH, P. A.; CLET, G.; VIEILLARD, J.; MBOGNOU, M. T.; WOUMFO, E. D. Comparison of HCl and H₂SO₄ for the acid activation of a Cameroonian smectite soil clay: palm oil discoloration and landfill leachate treatment. **Heliyon**, v.5, 2019.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33-50, 2003.

NOMANBHAY, S.; HUSSEIN, R.; ONG, M. Y. Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review. **Green chemistry letters and reviews**, v. 11, p. 135–157, 2018.

PAC – Pure and Applied Chemistry. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units**, Appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. IUPAC Recommendations, 1972.

PAC - Pure and Applied Chemistry. **Glossary of terms used in physical organic chemistry**. IUPAC Recommendations, 1994.

PAC - Pure and Applied Chemistry. **Glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics**. IUPAC Recommendations, 1996.

PAIVA, A. L.; BALCÃO, V. M.; MALCATA, F. X. Kinetics and mechanisms of reactions catalyzed by immobilized lipases. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 27, p. 187-204, 2000.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução: BARROS, P.; TORREJON, R. 2^a ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PEDERSEN, A. T.; NORDBLAD, M.; NIELSEN, P. M.; WOODLEY, J. M. Batch production of FAEE-biodiesel using a liquid lipase formulation. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 105, p. 89-94, 2014.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R. BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, p. 519-537, 2016.

PENTRÁK, M.; HRONSKÝ, V.; PÁLKOVÁ, H.; UHLÍK, P.; KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: a combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 204-213, 2018.

PEREIRA, F. A. R. **Montmorilonita, quitosana e seus compósitos como adsorventes e sistemas de liberação controlada de fármacos**. João Pessoa, 182 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

PEREIRA, G. V. S.; PEREIRA, G. V. S.; NEVES, E. M. P. X.; JOELE, M. R. S. P.; LIMA, C. L. S.; LOURENÇO, L. F. H. Effect of adding fatty acids and surfactant on the functional properties of biodegradable films prepared with myofibrillar proteins from acoupa weakfish (*Cynoscion acoupa*). **Food Science and Technology**, v. 39, p. 287-294, 2019.

PETIGARA, B.; BLOUGH, N. V.; MIGNEREY, A. C. Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 639-645, 2002.

PHUKAN, A.; BHORODWAJ, S. K.; SHARMA, P. P.; DUTTA, D. K. Mesoporous aluminosilicate: efficient and reusable catalysts for esterification of sec-butanol with acetic acid. **Journal of Porous Materials**, v. 25, p. 129–136, 2018.

PISARELLO, M. L.; DALLA COSTA, B.; MENDOW, G.; QUERINI, C. A. Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials. Kinetic studies and analysis of secondary reactions. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1005–1014, 2010.

PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H.; RIBEIRO, N. M. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. **Química Nova**, v. 31, p.562-568, 2008.

RAMESH, S.; BHAT, Y. S.; PRAKASH, B. S. J. Microwave-activated p-TSA dealuminated montmorillonite - a new material with improved catalytic activity. **Clay Minerals**, v. 47, p. 231–242, 2012.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v.9, p. 317-369, 2017.

REDDY, C. R.; BHAT, Y.S.; NAGENDRAPPA, G.; PRAKASH, B.S. J. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 141, p. 157–160, 2009.

REINOSO, D. M.; BOLDRINI, D. E. Kinetic study of fuel bio-additive synthesis from glycerol esterification with acetic acid over acid polymeric resin as catalyst. **Fuel**, v. 264, 2020.

REZAYAT, M.; GHAZIASKAR, H. S. Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15[®]. **Green Chemistry**, v. 11, p. 710–715, 2009.

REZENDE, M. J. C.; PEREIRA, M. S. C.; SANTOS, G. F. N.; AROEIRA, G. O. P.; ALBUQUERQUE JR. T. C.; SUAREZ, P. A. Z.; PINTO, A. C. Preparation, characterisation and evaluation of Brazilian clay-based catalysts for use in esterification reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1209-1215, 2012.

REZENDE, M. J. C.; PINTO, A. C. Esterification of fatty acids using acid-activated Brazilian smectite natural clay as a catalyst. **Renewable Energy**, v. 92, p. 171-177, 2016.

ROVERI, C. D.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Variation of color and ceramic properties with the increase of temperature of clay's firing from the Corumbataí formation, region of Piracicaba, SP. **Cerâmica**, v. 53, p. 436-441, 2007.

RUPPERT, A. M.; WEINBERG, K.; PALKOVITS, R. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. **Angewandte Chemie**, v. 51, p. 2564–2601, 2012.

SANCHEZ, G.; FRIGGIERI, J.; KEAST, C.; DREWERY, M.; DLUGOGORSKI, B. Z.; KENNEDY, E.; STOCKENHUBER, M. The effect of catalyst modification on the conversion of glycerol to allyl alcohol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, p. 117–128, 2014.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia das argilas**. 2ª Ed., v. 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Influence of surface hydrophobicity on the esterification of fatty acids over solid catalysts. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2154–2161, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

SETIANTO, W. B.; WIBOWO, T. Y.; YOHANES, H.; ILLANINGTYAS, F.; ANGGORO, D. D. Synthesis of glycerol mono-laurate from lauric acid and glycerol for food antibacterial additive. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v. 65, 2017.

SIGMA – Sigma Aldrich Brazil. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acesso em: 20 mai. 2020.

SIKORA, F.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Estudos preliminares da glicerólise do óleo de palma catalisada por óxidos nanoestruturados obtidos por calcinação de hidróxidos duplos lamelares. **Revista Virtual de Química**, v. 11, p. 1122-1134, 2019.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista estado da Paraíba**. São Paulo, 282 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2, p. 26-35, 2008.

SINGH, V.; RAO, S. M. Selective classification of mineral sand slimes in an air fluidized bed. **Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review**, v. 31, p. 59–72, 2010.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

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, p. 200-2016, 2010.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil feedstock. **Energy**, v. 35, p. 2493-2504, 2010.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. 10^a ed. New Jersey: John Wiley & Son, 2011.

SONNTAG, N. O. V. Glycerolysis of fats and methyl esters – Status, review and critique. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, p. 795-802, 1982.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgar Blucher, 1975.

STEUDEL, A.; BATENBURG, L. F.; FISCHER, H. R.; WEIDLER, P. G.; EMMERICH, K. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, p. 105-115, 2009.

STOKES, G. G. On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. **Transactions of the Cambridge Philosophical Society**, v. 9, p. 8-106, 1851.

SURATI, M. A.; JAUHARI, S.; DESAI, K. R. A brief review: microwave assisted organic reaction. **Archives of Applied Science Research**, v. 4, p. 645-661, 2012.

SUTTER, M., DA SILVA, E., DUGUET, N., RAOUL, Y., MÉTAY, E., LEMAIRE, M. Glycerol ether synthesis: a bench test for green chemistry concepts and technologies. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 8609–8651, 2015.

TANGESTANIFARD, M.; GHAZIASKAR, H. S. Arenesulfonic acid-functionalized bentonite as catalyst in glycerol esterification with acetic acid. **Catalysts**, v. 7, p. 211-221, 2017.

TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A. E AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118–127, 2013

TEIXEIRA-NETO, É., TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p. 809-817, 2009.

TEMELLI, F.; KING, J.; LIST, G. R. Conversion of oils to monoglycerides by glycerolysis in supercritical carbon dioxide media. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, p. 699-706, 1996.

TIMOFEEVA, M. N.; PANCHENKO, V. N.; VOLCHO, K. P.; ZAKUSIN, S. V.; KRUPSKAYA, V. V.; GIL, A.; MIKHALCHENKO, O. S.; VICENTE, M. A. Effect of acid modification of kaolin and metakaolin on Brønsted acidity and catalytic properties in the synthesis of octahydro-2*H*-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol. **Journal of Molecular Catalysis A – Chemical**, v. 414, p. 160-166, 2016.

TIMOFEEVA, M. N.; PANCHENKO, V. N.; KRUPSKAYA, V. V.; GIL, A.; VICENTE, M. A. Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone. **Catalysis Communications**, v. 90, p. 65-69, 2017.

TKAC, I.; KOMADEL, P.; MUELLER, D. Acid-treated montmorillonites: a study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. **Clay Minerals**, v. 29, p.11-19, 1994.

TRONCEA, S. B.; WUTTKE, S.; KEMNITZ, E.; COMAN, S. M. PARVULESCU, V. I. Hydroxylated magnesium fluorides as environmentally friendly catalysts for glycerol acetylation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, p. 260– 267, 2011.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, p. 273-278, 2006.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 106-116, 2013.

UPPENBERG, J.; HANSEN, M. T.; PATKAR, S.; JONES, A. The sequence, crystal structure determination and refinement of two crystal forms of lipase B from *Candida antarctica*. **Structure**, v. 2, p. 293-308, 1994.

UZOCHUKWU, U. C.; FIALIPS, C. I. Crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons removal via clay-microbe-oil interactions effect of acid activated clays. **Chemosphere**, v. 178, p. 65-72, 2017.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. **Applied Clay Science**, v. 14, p. 161-198, 1999.

VALERIO, O.; HORVATH, T.; POND, C.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. **Industrial Crops and Products**, v. 78, p. 141–147, 2015.

VALENZUELA-DÍAS, F. R.; SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, p. 345-353, 2001.

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

VÁZQUEZ, L.; GONZÁLEZ, N.; REGLERO, G. TORRES, C. Solvent-free lipase-catalyzed synthesis of diacylglycerols as low-calorie food ingredients. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v.4, 2016.

VENKATESHA, N. J.; BHAT, Y. S.; PRAKASH, B. S. J. Volume accessibility of acid sites in modified montmorillonite and triacetin selectivity in acetylation of glycerol. **RSC Advances**, v. 6, p. 45819-45828, 2016.

VENLUTURLA, S.; ARCHNA, N.; RAO, D. S.; HEZIL, N.; INDRAJA, I. S.; SPOORTHI, S. Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review. **Biofuels**, v. 9, p. 305–314, 2018.

VERDADE, F. C. Ação da água oxigenada sobre a matéria orgânica do solo. **Bragantia**, v. 13, p. 287-295, 1954.

VIEIRA, E. C.; GAZZINELLI, G.; MARESGUIA, M. **Bioquímica celular e biologia molecular**. 2. ed. São Paulo: Atheneu, 1999.

VILCOCQ, L.; SPINOLA, V.; MONIZ, P.; DUARTE, L. C.; CARVALHEIRO, F.; FERNANDES, C.; CASTILHO, P. Acid-modified clays as green catalysts for the hydrolysis of hemicellulosic oligosaccharides. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 4072-4080, 2015.

VOLZONE, C.; LÓPEZ, J. M.; PEREIRA, E. Activación ácida de un material esmectítico. **Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada**, v. 16, p. 205-215, 1986.

WALKER, G. M. **Yeast: physiology and biotechnology**. Chichester: John Wiley & Sons Ltda, 1998.

WANG, X.; WANG, X.; JIN, Q.; WANG, T. Improved synthesis of monopalmitin on a large scale by two enzymatic methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, p. 1455–1463, 2013.

WATANABE, T.; SUGIURA, M.; SATO, M.; YAMADA, N.; NAKANISHI, K. Diacylglycerol production in a packed bed bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 637–643, 2005.

WIJESUNDER, C. Synthesis of regioisomerically pure triacylglycerols containing n-3 very long-chain polyunsaturated fatty acids. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, p. 824–832, 2005.

WOESSNER, D. E. Characterization of clay minerals by ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 74, p. 203-215, 1989.

XU, W-Q.; YIN, Y-G.; SUIB, S. L.; O'YOUNG C-L. Coke Formation and Its Effects on Shape Selective Adsorptive and Catalytic Properties of Ferrierite. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 758-765, 1995.

YAN, Z.; MA, D.; ZHUANG, J.; LIU, X.; LIU, X.; HAN, X.; BAO, X.; CHANG, F.; XU, L.; LIU, Z. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 194, p. 153-167, 2003.

YAZAYDIN, A. O.; THOMPSON, R. W. Molecular simulation of water adsorption in silicalite: Effect of silanol groups and different cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, p. 169-76, 2009.

YU, C. C.; LEE, Y. S.; CHEON, B. S.; LEE, S. H. Synthesis of Glycerol Monostearate with High Purity. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 24, p. 1229-1231, 2003.

ZAM, W. Review: Structured lipids: methods of production, commercial products and nutraceutical characteristics. **Progress in Nutrition**, v. 17, p. 198-213, 2015.

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

ZATTA, L.; PAIVA, E. J. M.; CORAZZA, M. L.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. 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.

ZHANG, H.; WEI, H.; CUI, Y.; ZHAO, G.; FENG, F. Antibacterial interactions of monolaurin with commonly used antimicrobials and food components. **Journal of Food Science**, v. 74, p. 418–427, 2009.

ZHOU, C. H. An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 87–96, 2011.

ZHOU, C. H.; LI, L. G.; ZHUANG, X. Y.; WANG, P. P.; TONG, D. S.; YANG, H. M.; LIND, C. X.; LI, L.; ZHANG, H.; JI, S. F.; YU, W. H. Roles of texture and acidity of acid-activated sepiolite catalysts in gas-phase catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **Molecular Catalysis**, v. 434, p. 219–231, 2017.