

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR COM  
DICICLOHEXILGUANIDINA ANCORADA EM SÍLICA PARA A  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA METANÓLISE**

**JOÃO MARCIO BALBINO**

**Dissertação de Mestrado**

**Porto Alegre, Novembro de 2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JOÃO MARCIO BALBINO**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR COM  
DICICLOHEXILGUANIDINA ANCORADA EM SÍLICA PARA A  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA METANÓLISE**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Prof. Dr. Günter Ebeling

Orientador

Prof. Dr. Jairton Dupont

Co-orientador

**Porto Alegre, Novembro de 2008**

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2009 e dezembro de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Günter Ebeling e Co-orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Joel Camargo Rubim

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

Prof. Dr. Günter Ebeling

Prof. Dr. Jairton Dupont

João Marcio Balbino

“Só o que está morto não muda.  
Repito por pura alegria de viver:  
A salvação é pelo risco,  
Sem o qual a vida não vale a pena.”

Clarice Lispector

## AGRADECIMENTOS

Concluir um trabalho significa estar atento a cada processo que nos levou aos resultados obtidos bem como às pessoas que possibilitaram a realização de cada etapa. Assim, gostaria de agradecer a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, o qual constituiu fase importante de minha vida:

Primeiramente, agradeço a Deus por toda força e perseverança que me fizeram chegar onde estou hoje, concluindo mais um importante projeto em minha vida.

Faço ainda importantes agradecimentos:

Aos meus pais, Odete e Marcio, por todo amor e apoio incondicionais, pela eterna torcida por meu sucesso e pela essência que me faz seguir constantemente em busca de meus sonhos.

A minha irmã, Milena, pelo companheirismo ao longo de todos esses anos, pela credibilidade e pelas palavras de apoio cotidianas.

Ao Prof. Dr. Günter Ebeling, meu orientador, que se mostrou paciente e tranquilo mesmo nos momentos difíceis e pelos principais conhecimentos adquiridos durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont, meu co-orientador, pela confiança e oportunidade, tendo-me recebido tão bem em seu grupo e me oferecido apoio e ensinamentos constantes.

Ao Prof. Dr. Renato Cataluña, por ter disponibilizado seu laboratório para a realização de etapas importantes da pesquisa, tendo-me auxiliado e me ensinado muito neste período.

Às colegas e Doutoradas Eliana, Rosângela e Sílvia pelo auxílio na realização de partes fundamentais do trabalho, contribuindo de forma significativa para a conclusão deste.

À amiga do laboratório K-102, Melissa, pelo companheirismo constante no ambiente de trabalho.

Aos demais colegas do laboratório K-102, pela paciência, pelo auxílio e pelo apoio durante o trabalho.

Ao meu amigo Felipe, bem como aos seus pais Cristina e Júlio, que me ofereceram um ambiente familiar em Porto Alegre e me trouxeram enorme felicidade e apoio durante esses dois últimos anos.

Aos amigos gaúchos por estarem sempre ao meu lado, me apoiando e me acompanhando nos piores e melhores momentos.

Aos amigos mineiros, que mesmo longe, continuam compartilhando das minhas expectativas e torcendo pelo meu sucesso.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos.

À empresa Colorminas, pela parceria durante o trabalho.

## SUMÁRIO

DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO.....	3
DEDICATÓRIA.....	4
AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SIGLAS.....	13
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS AOS BIOCOMBUSTÍVEIS.....	19
2.2 BIODIESEL COMO BIOCOMBUSTÍVEL.....	20
2.3 O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	24
2.4 CATÁLISE HETEROGÊNEA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	29
2.4.1 Zeólitas.....	31
2.4.2 Óxidos de metais alcalinos-terrosos.....	32
2.4.3 Hidrotalcitas calcinadas.....	33

2.4.4	Sais de metais alcalinos em suportes porosos.....	34
2.4.5	Bases orgânicas em suportes porosos.....	35
2.5	DOS OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....	37
2.5.1	Objetivo geral.....	37
2.5.2	Objetivos específicos.....	37
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	38
3.1	SOLVENTES E REAGENTES.....	38
3.2	SÍNTESE DE 3-(N,N'-DICICLOHEXILGUANIDINA)- PROPILTRIMETOXISILANO.....	38
3.3	HETEROGENIZAÇÃO DO SILANIZANTE EM SÍLICA MESOPOROSA.....	38
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	39
3.4.1	Ressonância Magnética Nuclear (NMR).....	39
3.4.2	Análise de Infravermelho (IR).....	39
3.4.3	Análise de Difração de Raios-X (XRD).....	40
3.4.4	Análise Térmica.....	40
3.4.5	Isotermas de adsorção-desorção de N <sub>2</sub> .....	40
3.4.6	Análise Elementar.....	40
3.5	REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	41
3.5.1	Sistema em Batelada.....	41
3.5.2	Reciclagem do catalisador.....	42
3.5.3	Sistema em fluxo contínuo.....	42

3.5.4	Energia de ativação.....	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1	SÍNTESE DE 3-(N,N'-DICICLOHEXILGUANIDINA)- PROPILTRIMETOXISILANO.....	46
4.2	HETEROGENIZAÇÃO DO SILANIZANTE EM SÍLICA MESOPOROSA.....	49
4.2.1	Espectroscopia de Absorção de Infravermelho.....	50
4.2.2	Espectroscopia de Difração de Raios-X.....	51
4.2.3	Análise Térmica.....	52
4.2.4	Isotermas de adsorção-desorção de N <sub>2</sub> .....	54
4.2.5	Análise Elementar.....	54
4.3	TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR SiGPMS...55	
4.3.1	Sistema em Batelada.....	55
4.3.2	Sistema em Fluxo Contínuo.....	60
5	CONCLUSÃO.....	69
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
	PROPOSTAS DE ATIVIDADE FUTURAS.....	77
	ANEXOS.....	78

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Estrutura geral dos triglicerídeos, onde a, b, c, d, e, f e g são iguais ou diferentes e podem assumir valores de 0 a 27.....	20
<b>Figura 2.</b>	Obtenção de combustíveis líquidos <sup>38</sup> a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de óleos ou gorduras (iv) esterificação de ácidos graxos.....	23
<b>Figura 3.</b>	Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.....	25
<b>Figura 4.</b>	Esquerda: esquema convencional para a produção de biodiesel; direita: esquema modificado para o processo catalisado heterogeneamente.....	30
<b>Figura 5.</b>	Sistema de reação em batelada para a produção de biodiesel.....	41
<b>Figura 6.</b>	Sistema de reação em escala semi-piloto em fluxo para síntese do biodiesel...	43
<b>Figura 7.</b>	Reação entre dicitloexilcarbodiimida e 3-aminopropiltrimetoxisilano para obtenção do novo agente silanizante. (Cy= ciclohexil).....	46
<b>Figura 8.</b>	Mecanismo reacional de obtenção do agente silanizante.....	47
<b>Figura 9.</b>	Espectro de <sup>1</sup> H NMR do silanizante GPMS.....	48
<b>Figura 10.</b>	Espectro de <sup>13</sup> C NMR do silanizante GPMS.....	49
<b>Figura 11.</b>	Ataque do agente silanizante GPMS à superfície da sílica para formar o catalisador SiGPMS.....	50
<b>Figura 12.</b>	Espectros IV das amostras SiO <sub>2</sub> e SiGPMS.....	51
<b>Figura 13.</b>	Espectros de XRD das amostras SiO <sub>2</sub> e SiGPMS.....	52
<b>Figura 14.</b>	Curvas de TGA e DTA da (a) Sílica de partida e do (b) catalisador SiGPMS.....	53
<b>Figura 15.</b>	Conversão do óleo de soja como uma função da temperatura. (Condições reacionais: 50 kgf.cm <sup>-2</sup> de pressão; razão molar metanol/óleo=30; agitação; 3h).....	56

<b>Figura 16.</b>	Ilustração da reação de transesterificação com metanol.....	57
<b>Figura 17.</b>	Conversão do óleo de soja como uma função da razão molar metanol/óleo. (Condições reacionais: 80°C de temperatura; 50 kgf.cm <sup>-2</sup> de pressão; agitação; 3h).....	57
<b>Figura 18.</b>	Conversão do óleo de soja como uma função da quantidade de catalisador. (Condições reacionais: 80°C de temperatura; 50 kgf.cm <sup>-2</sup> de pressão; razão molar metanol/óleo= 20; agitação; 3h).....	58
<b>Figura 19.</b>	Conversão do óleo de soja com a reciclagem do catalisador. (Condições reacionais: 80°C de temperatura; 50 kgf.cm <sup>-2</sup> de pressão; razão molar metanol/óleo=20; agitação; 3h).....	59
<b>Figura 20.</b>	Curvas de calibração para os controladores de fluxo de (a) óleo de soja e (b) metanol.....	60
<b>Figura 21.</b>	Figura 21. Conversão do óleo de soja como uma função da temperatura para sistema de fluxo contínuo com razão molar metanol/óleo de soja igual a (a) 20:1 e (b) 30:1..	64
<b>Figura 22.</b>	Figura 22. Curvas obtidas segundo a equação de Arrhenius para a transesterificação com catalisador SiGPMS do óleo de soja em sistema de fluxo contínuo com razão molar metanol/óleo de soja igual a (a) 20:1 e (b) 30:1.....	66
<b>Figura 23.</b>	Ciclo catalítico proposto do SiGPMS na transesterificação do óleo de soja: (a) adsorção das moléculas de metanol e formação de grupos metóxido; (b) transesterificação; (c) regeneração do catalisador.....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.</b>	Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial.....	22
<b>Tabela II.</b>	Comparação da atividade de catalisador ácido e básico para a transesterificação de óleos usados sob diferentes condições reacionais.....	27
<b>Tabela III.</b>	Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisadores usados na produção de biodiesel.....	28
<b>Tabela IV.</b>	Características texturais do suporte e catalisador.....	54
<b>Tabela V.</b>	Conteúdo orgânico do suporte e catalisador.....	55
<b>Tabela VI.</b>	Condições e rendimentos reacionais obtidos em reações de metanólise do óleo de soja em sistema de fluxo contínuo empregando como catalisador o sólido SiGPMS.....	62
<b>Tabela VII.</b>	Dados experimentais necessários á obtenção da equação de Arrhenius para a transesterificação do óleo de soja com catalisador SiGPMS em sistema de fluxo contínuo....	65

## ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SIGLAS

RM	Razão molar metanol/óleo de soja na reação de transesterificação
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços
NaX	Representação para zeólitas sódicas
LDH	Hidróxidos Duplo Lamelares (do inglês Layered Double Hydroxides)
HT	Hidrotalcitas
APMS	3-aminopropiltrimetoxisilano
DCC	Diciclohexilcarbodiimida
<sup>1</sup> H NMR	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de próton (do inglês Nuclear Magnetic Resonance)
<sup>13</sup> C NMR	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (do inglês Nuclear Magnetic Resonance)
IR	Infravermelho (do inglês Infrared)
XRD	Difração de Raios-X (do inglês X-Ray Diffraction)
GPMS	3-(N,N'-diciclohexilguanidina)-propiltrimetoxisilano
Cy	Radical Ciclohexil (do inglês Cyclohexyl)
SiGPMS	Sólido constituído de silanizante 3-(N,N'-diciclohexilguanidina)-propiltrimetoxisilano ancorado em sílica
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (do inglês Fatty Acid Methyl Esters)
TIC	Controlador e Indicador de Temperatura (do inglês Temperature Indicator and Controller)
SIC	Controlador e Indicador de Agitação (do inglês Stirring Indicator and Controller)

FIC	Controlador e Indicador de Fluxo (do inglês Flow Indicator and Controller)
TI	Indicador de Temperatura (do inglês Temperature Indicator)
PI	Indicador de Pressão (do inglês Pressure Indicator)
HPLC-ELSD	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Espalhamento de Luz Evaporativo (do inglês High Performance Liquid Chromatography with Evaporative Light Scattering Detector)
TGA	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial (do inglês Differential Thermal Analysis)
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
FM	Fluxo de Metanol
TG	Triglicerídeos

## RESUMO

O biodiesel tem emergido como biocombustível com propriedades análogas ao óleo diesel e que complementa todas as tecnologias referentes a este combustível fóssil, podendo assim substituí-lo. É sintetizado principalmente a partir da transesterificação catalítica de óleos vegetais com monoálcoois de cadeia curta.

Neste trabalho, um novo catalisador foi proposto a partir do ancoramento de silanizante contendo o grupo diciclohexilguanidina em sílica mesoporosa, cuja caracterização por técnicas físico-químicas indicaram a efetivação da incorporação das moléculas orgânicas à superfície do suporte.

O sólido obtido, então, foi empregado como catalisador na transesterificação de óleo de soja com metanol para a produção de biodiesel. Em sistema de batelada, verificou-se conversão próxima a 100% quando a reação foi realizada na temperatura de 80°C, com razão molar metanol/óleo de soja de 20:1 por 3h sob agitação e pressão ambiente. A reciclagem e reusabilidade do sólido indicaram manutenção da eficiência catalítica nos sete ciclos reacionais testados.

Quanto à aplicação em sistema de fluxo contínuo, com reator diferencial isotérmico, o catalisador rendeu conversão máxima de 43,6% sob condições de aquecimento à 120°C e baixo fluxo de reagentes. Valores calculados da energia de ativação da reação nesse sistema indicaram mecanismo limitado por transferência de massa e difusão dos reagentes.

## ABSTRACT

Biodiesel has emerged as a biofuel with similar properties to diesel and it complements all technologies related to this fossil fuel, so you can replace it. It is mainly synthesized from the catalytic transesterification of vegetable oils with short chain monohydric alcohols.

In this work, a new catalyst was proposed from the anchoring of silylant containing dicyclohexylguanidine group in mesoporous silica, whose characterization by physico-chemical techniques showed the effectiveness of the merger of the organic molecules on the surface of the support.

The solid obtained was then employed as a catalyst in the transesterification of soybean oil with methanol to produce biodiesel. In batch system, there was nearly 100% conversion when the reaction was performed at a temperature of 80 ° C with molar ratio of methanol / soybean oil of 20:1 for 3 hours under agitation and ambient pressure. The recycling and reusability of the solid indicated the maintenance of catalytic efficiency in the seven reaction cycles tested.

Concerning the application in continuous flow system, with differential isothermal reactor, the catalyst yielded maximum conversion of 43.6% under conditions of heating at 120 ° C and low flow of reagents. Calculated values of activation energy of the reaction indicated mechanism limited by mass transfer and diffusion of reagents.

# 1 INTRODUÇÃO

O biodiesel tem se tornado um atrativo substituto ao óleo diesel mineral, devido aos seus benefícios ambientais, bem como, por ser obtido a partir de fontes renováveis.<sup>1,2</sup> Destacam-se, entre as matérias-primas empregadas na obtenção desse combustível, os óleos vegetais, que se constituem principalmente de triacilgliceróis com pequena quantidade de compostos minoritários (2-5%).<sup>3</sup>

Atualmente, o biodiesel é sintetizado principalmente pelo processo de transesterificação, catalisado por ácidos ou bases ou sob condições alcoólicas supercríticas, com alta eficiência energética.<sup>4,5</sup>

Industrialmente, biodiesel é produzido por catálise homogênea na presença de espécies básicas, uma vez que estas são muito mais ativas e menos corrosivas que as ácidas. Entretanto, a remoção da base após a reação é um grande problema desde que a purificação da fase éster é subsequentemente necessária,<sup>6</sup> havendo a formação de sabão, aumentando a emulsificação do biodiesel e dificultando sua purificação.<sup>7</sup>

Catalisadores sólidos têm recebido crescente atenção como substitutos para os catalisadores homogêneos altamente poluentes em reações orgânicas. A substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos tem várias vantagens técnicas, tais como pequena ou nenhuma corrosão, fácil manuseio e separação, reutilização do catalisador e redução da quantidade de resíduos tóxicos.<sup>8</sup> Um largo número de catalisadores heterogêneos tem sido reportado na literatura, incluindo enzimas, zeólitas, compostos metálicos alcalinos e compostos orgânicos heterogeneizados em estruturas inorgânicas.<sup>9</sup> Neste último, a imobilização de catalisadores homogêneos beneficia a fácil separação e a simples aplicação em processos contínuos.<sup>10</sup>

Chama-se “suporte de catalisador” a um material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que por si possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação química considerada.<sup>11</sup>

Diferentes suportes têm sido empregados na síntese de tais materiais, como zeólitas, argilominerais, alumina e sílica, sendo esta última a mais citada na literatura.<sup>12</sup> Quanto às moléculas orgânicas, tem sido descrito o uso de bases tais como guanidinas e amidinas<sup>13</sup> conhecidos como silanizantes. Guanidinas e biguanidinas são bases fortes e suas basicidades

estão no intervalo de bases inorgânicas comuns tais como hidróxidos alcalinos e carbonatos.<sup>14</sup> Essas moléculas, mais comumente ancoradas, apresentam oxigênio ou nitrogênio, ou mesmo ambos como centros de coordenação.<sup>15</sup>

Feita a escolha do catalisador, para o sucesso da reação de transesterificação, necessita-se ainda aperfeiçoar algumas condições como a razão molar entre os reagentes (RM), o tempo de reação e a temperatura, a fim de se obter maior atividade, seletividade e tempo de vida mais longo do sólido.<sup>16</sup>

Na literatura, um grande número de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel tem sido proposto, mas, infelizmente, na maioria dos casos verifica-se um lixiviamento das espécies ativas do suporte para a solução, sugerindo uma contribuição homogênea significativa em concomitância à perda da atividade, limitando a aplicação em ciclos consecutivos.<sup>17</sup>

Dessa maneira, este trabalho foi conduzido com o objetivo de sintetizar e caracterizar um novo catalisador heterogêneo, constituído de uma nova guanidina ancorada em sílica, que fosse ativo para a transesterificação metanólica de óleo de soja em ciclos reacionais consecutivos em ambos os sistemas, batelada e fluxo contínuo, e sob condições reacionais brandas otimizadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS AOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Os combustíveis derivados de petróleo, como o diesel e a gasolina, são essenciais ao desenvolvimento e manutenção dos setores industriais, de transporte, agrícola e para muitas outras necessidades humanas básicas.<sup>18</sup> Essa necessidade por energia tem aumentado continuamente devido ao aumento da industrialização e da população.<sup>19</sup>

Os recursos básicos de energia são petróleo, gás natural, carvão, água e energia nuclear.<sup>20</sup> O diesel de petróleo continua a ser o combustível mais empregado mundialmente. O Canadá consome cerca de 23 milhões de toneladas de diesel anualmente e 46% deste é utilizado no setor de transporte. Os Estados Unidos consomem, por sua vez, 178 milhões de toneladas de diesel por ano e o consumo global é de 934 milhões de toneladas de diesel por ano.<sup>21</sup>

A maior desvantagem do uso de derivados de petróleo está na redução cotidiana das reservas desse combustível.<sup>22</sup> Outra desvantagem está na poluição atmosférica causada pelo uso de diesel de petróleo, aonde se verificam a intensificação da poluição do ar e o agravamento dos problemas do aquecimento global causados pelo CO<sub>2</sub>.<sup>23</sup> A combustão do óleo diesel, dessa maneira, é a maior fonte do efeito estufa, além de contribuir majoritariamente para emissão de outros gases poluentes como NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, material particulado e compostos orgânicos voláteis.<sup>24</sup>

A redução das reservas de combustíveis fósseis e a poluição atmosférica desencadeada pelos combustíveis derivados de petróleo, assim, têm impulsionado a busca por recursos alternativos de energia, que sejam oriundos de matérias-primas renováveis e que minimizem a quantidade de poluentes liberados.<sup>1</sup>

Bioenergia é um termo usado para englobar recursos renováveis de energia derivados diretamente ou indiretamente de um processo fotossintético, que podem ser usados para manufaturar combustíveis.<sup>25</sup> Combustíveis produzidos de recursos bioenergéticos são denominados biocombustíveis.

Biocombustíveis são combustíveis de origem biológica, tais como madeira, carvão vegetal, estrume animal, biogás, biohidrogênio, bioálcool, biomassa microbiana, resíduos agrícolas e bioprodutos, culturas energéticas e outros.<sup>26</sup> Globalmente, de 2000 a 2005, um milhão de novos empregos no setor de energia renovável foram relacionados aos biocombustíveis, e a produção mundial de etanol duplicou e a de biodiesel quadruplicou.<sup>27</sup>

## 2.2 BIODIESEL COMO BIOCOMBUSTÍVEL

De um modo geral, biodiesel foi definido pela “Agência Nacional do Petróleo” do Brasil como biocombustível composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão (motores do ciclo Diesel) ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.<sup>28</sup>

Os óleos e gorduras vegetais e animais são misturas compostas essencialmente por ésteres de ácidos graxos e glicerina, e são conhecidos por triacilgliceróis (usualmente chamados de triglicerídeos), de estrutura geral apresentada na Figura 1.<sup>29</sup> Estes ácidos graxos diferem no comprimento da cadeia carbônica tanto quanto no número, orientação e posição de ligações duplas nestas cadeias.<sup>30</sup>

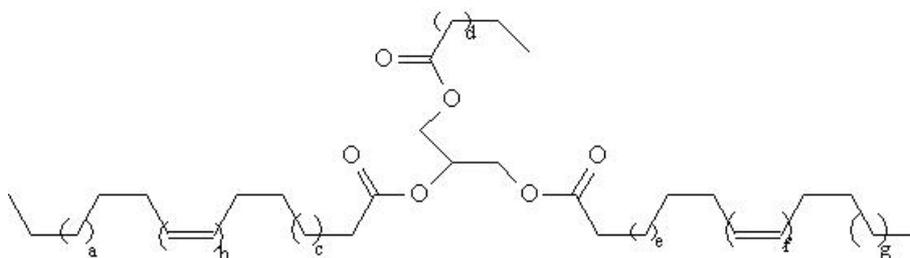


Figura 1. Estrutura geral dos triglicerídeos, onde a, b, c, d, e, f e g são iguais ou diferentes e podem assumir valores de 0 a 27.

Óleos vegetais são promissoras matérias-primas para a produção de biodiesel desde que eles são renováveis na natureza, com produção em larga escala e ambientalmente amigável.<sup>31</sup> Mais que 95% das matérias-primas empregadas na produção de biodiesel vem de óleos comestíveis, desde que eles são produzidos em muitas regiões e as propriedades do biodiesel produzido destes óleos são muito mais aceitáveis para ser usado como substituto do óleo diesel.<sup>32</sup> Entretanto, pode causar alguns problemas tais como a competição com o mercado de óleos comestíveis, que aumenta ambos o custo desses óleos e do biodiesel.<sup>33</sup>

Há diferentes escolhas quando ao óleo vegetal. No Brasil, o óleo de soja é o recurso mais escalado para a produção de biodiesel. Contudo, outros recursos, como girassol, amendoim, algodão, óleo de palma, coco, babaçu e, especialmente, óleo de rícino podem também ser empregados, uma vez que seu cultivo poderia alcançar uma economia de escala.<sup>9</sup> Ésteres preparados com ácidos graxos de longa cadeia ou ácidos graxos saturados mostram número de cetano mais alto, maior ponto de nuvem e causam entupimento. Ésteres preparados com ácidos graxos muito insaturados mostram baixo número de cetano e sofrem oxidação facilmente. Geralmente, número de cetano, calor de combustão, ponto de fusão e viscosidade de compostos graxos puros aumentam com o aumento do comprimento da cadeia e diminuem com o aumento da insaturação.<sup>34</sup>

Enquanto produto, pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: (a) é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; (b) tem alto número de cetano; (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; (e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas; (f) no caso do biodiesel de óleo de fritura, caracteriza-se por um grande apelo ambiental; e, finalmente, (g) tem preço de mercado relativamente superior ao diesel convencional.<sup>35,36,37</sup> Tais propriedades encontram-se sumarizadas na Tabela I, em comparação com o diesel convencional.

Tabela I. Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial.<sup>35,36,37</sup>

<i>Características</i>	<i>Propriedades Complementares</i>
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetano, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável
Ambientalmente benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto a do açúcar
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera
Economicamente atraente	Permite a valorização de sub-produtos de atividades agro-industriais, aumento na arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local

As principais transformações químicas de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em espécies que possam ser usadas como biocombustíveis, estão ilustradas na Figura 2. O processo de craqueamento ou pirólise mostrado de forma genérica nas reações (i) e (ii) ocorre em temperaturas acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos

oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água.<sup>38</sup> A segunda rota para transformar triglicerídeos em combustível é a transesterificação, ilustrada na reação (iii), que envolve a reação destes com monoálcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos.<sup>39-40</sup> Outra rota é aquela conhecida por esterificação (reação iv), na qual um ácido graxo reage com um monoálcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos.<sup>41</sup>

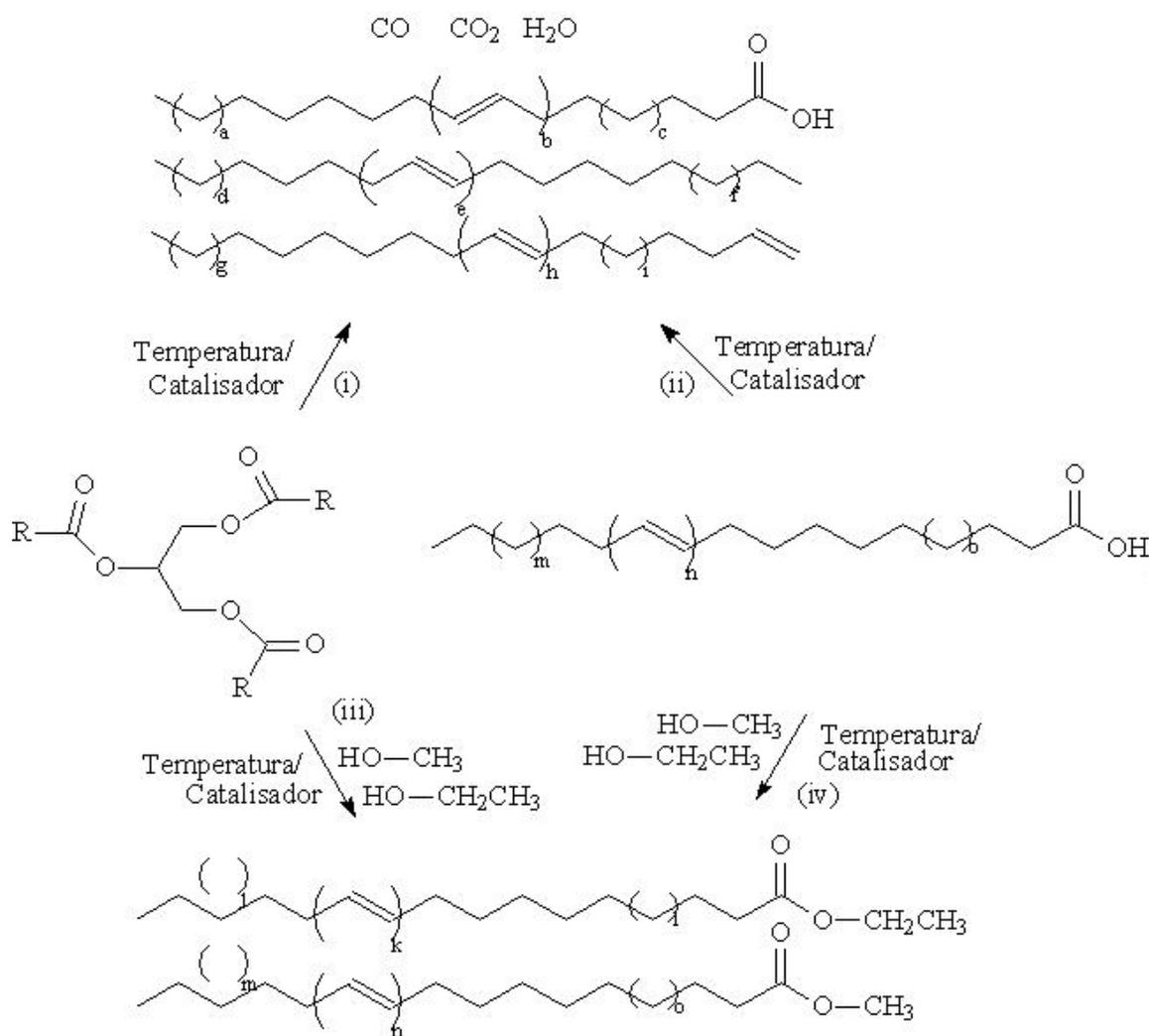


Figura 2. Obtenção de combustíveis líquidos<sup>38-41</sup> a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de óleos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos.

O biodiesel é sintetizado principalmente pelo processo de transesterificação, catalisado por ácidos ou bases ou sob condições alcoólicas supercríticas, com alta eficiência energética<sup>4,5</sup>. Enquanto combustível, necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo senão traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação.<sup>42</sup>

### 2.3 O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, é a reação de triglicerídeos provenientes de óleos ou gorduras com mono-álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, formando monoésteres de ácidos graxos e glicerol.<sup>43</sup> É importante ressaltar que, além de óleos e gorduras virgens, é também possível produzir biodiesel usando matérias-primas residuais, como os óleos de fritura. Entretanto, estes têm a desvantagem de apresentarem, além de elevado índice de ácidos graxos livres, alta umidade, o que acaba promovendo a saponificação do produto final, reduzindo a quantidade e qualidade do biodiesel obtido.<sup>44</sup>

Entre os alcoóis que podem ser usados no processo de transesterificação estão metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Metanol e etanol são usados mais frequentemente, especialmente metanol devido ao seu baixo custo e às suas vantagens físicas e químicas (cadeia polar e mais curta).<sup>45</sup> No Brasil, o uso de etanol anidro é vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina<sup>46</sup>, além de ser um produto obtido através de biomassa e, dessa maneira, o processo torna-se totalmente independente do petróleo, promovendo a produção de um combustível completamente agrícola.<sup>47,48</sup>

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários, conforme Figura 3. Ainda que a estequiometria geral da reação requeira três mols do monoálcool para cada mol de triglicerídeo, o caráter reversível da reação exige um excesso do agente transesterificante (álcool primário) para aumentar o rendimento de alquil ésteres e para

permitir a formação de uma fase separada de glicerol.<sup>49</sup> Tem-se, ainda, que na presença de água verifica-se o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e alcoóis, conforme ilustrado na reação (iv).

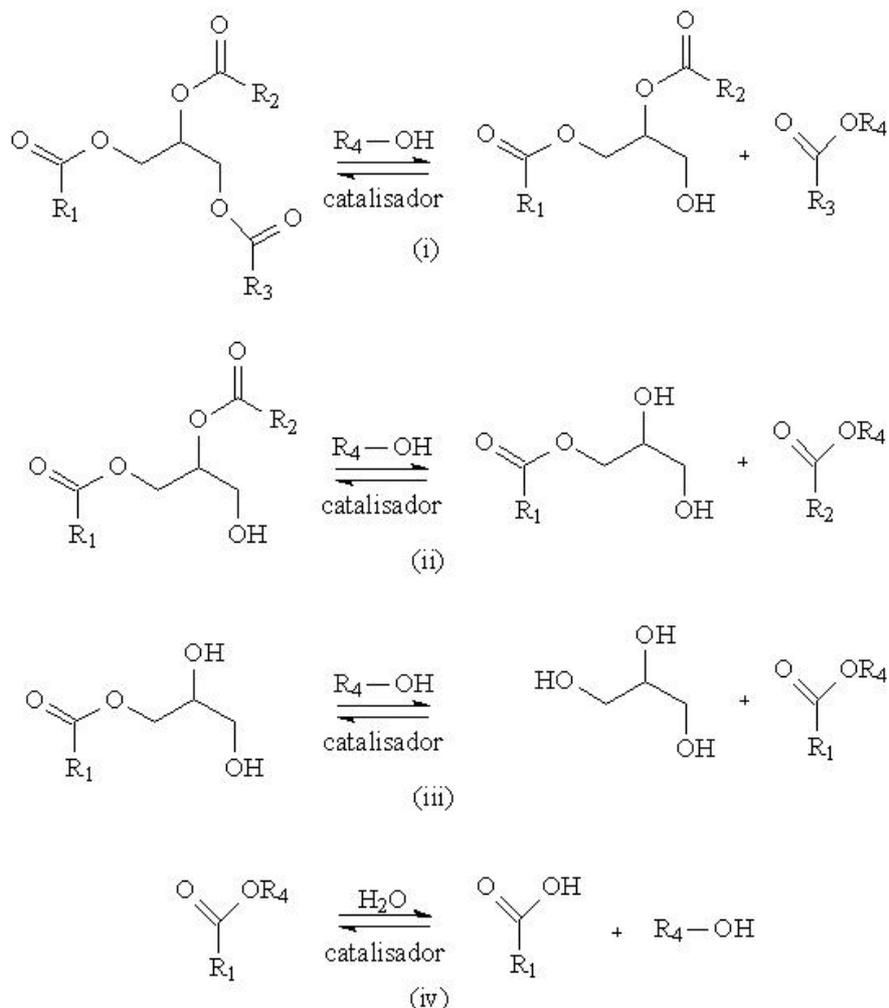


Figura 3. Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.<sup>46</sup>

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto básico<sup>45</sup>, usando um processo catalítico homogêneo ou heterogêneo<sup>50</sup>, ocorrendo de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.<sup>48</sup> Os catalisadores mais tradicionais para esse propósito são os hidróxidos e alcoóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.<sup>51</sup>

É reconhecido na literatura que os catalisadores básicos são caracterizados por diferentes atividades, diferentes solubilidades no meio reacional e, principalmente, diferentes atividades na promoção da indesejada reação de saponificação, essa relacionada à existência de altos teores de ácidos graxos livres no óleo vegetal, a partir dos quais formam-se sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos ao final do processo.<sup>52</sup> O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ácidos presentes.<sup>53</sup>

Em relação aos catalisadores ácidos, o mais empregado é o ácido sulfúrico, que é barato, facilmente disponível, muito ativo e mostra um efeito desidratante muito útil, com efeito positivo nas reações de esterificação direta. Infelizmente, também tem uma ação corrosiva (principalmente na presença de água, quando a dissociação acontece), impondo problemas ao estoque e manuseio e, em condições particulares, pode reagir com ligações duplas de ácidos graxos insaturados.<sup>37</sup> Estes catalisadores são insensíveis aos ácidos graxos livres e, portanto, são melhores que os catalisadores alcalinos para óleos vegetais com teor de ácidos graxos superior a 1%. Entretanto, têm a desvantagem de possuírem uma taxa de reação mais lenta.<sup>54</sup>

A transesterificação de óleos usados, com alto teor de ácidos graxos livres, usando um catalisador ácido ( $H_2SO_4$ ) e um catalisador alcalino (KOH), foi comparada por Nye et al.<sup>55</sup> Dois tipos de óleos usados (óleo de soja parcialmente hidrogenado e margarina) foram transesterificados com metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 2-etoxietanol. Os rendimentos de ésteres encontram-se na Tabela II, aonde se verificam, no geral, maiores rendimentos das reações catalisadas por ácido comparadas às catalisadas por base, tendo sido requerido, no entanto, maior tempo de reação no primeiro caso.

Tabela II. Comparação da atividade de catalisador ácido e básico para a transesterificação de óleos usados sob diferentes condições reacionais.<sup>55</sup>

<i>Álcool</i>	<i>Razão molar (álcool:óleo)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Conversão (%)</i>
metanol	3,6:1	65	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	79,3
		50	24	0,4% KOH	91,9
etanol	3,6:1	73	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66,9
		50	24	0,4% KOH	28,9
1-propanol	3,5:1	90	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	92,2
		50	24	0,4% KOH	42,7
2-propanol	3,5:1	80	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78,7
		50	24	0,4% KOH	51,2
1-butanol	3,6:1	105	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	78,1
		50	24	0,4% KOH	59,5
2-etoxietanol	4,2:1	125	40	0,1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53,5
		50	24	0,4% KOH	37,0

Industrialmente, os catalisadores básicos, principalmente hidróxidos de sódio e potássio, são os mais utilizados. Entretanto, na maneira homogênea convencional, a remoção do catalisador básico após a reação é um problema maior, desde que a presença de água resulta na formação de emulsão estável e saponificação, dificultando a separação dos ésteres metílicos e produzindo uma grande quantidade de resíduos para separar e lavar o catalisador e os produtos.<sup>56</sup> Assim, esses catalisadores convencionais podem ser substituídos por catalisadores heterogêneos sólidos, o que reduz o custo do biodiesel, resultando na maior qualidade dos ésteres e glicerol, que podem ser mais facilmente e prontamente separados por

filtração, reduzindo as etapas de purificação e lavagem dos produtos e tornando desnecessárias as operações caras de refinamento do glicerol.<sup>57,58</sup>

No entanto, usando um catalisador sólido, a reação se procede à velocidade mais lenta por a mistura se constituir em um sistema de três fases, que, devido às limitações de difusão, inibe a reação.<sup>59</sup> A Tabela III classifica as três categorias de catalisadores com suas vantagens e desvantagens.

Tabela III. Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisadores usados na produção de biodiesel.<sup>60-62</sup>

<i>Tipo</i>	<i>Exemplo</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
<i>Alcalinos</i>			
Homogêneos	NaOH, KOH	Alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável, condições de operação modestas	Baixo requerimento de ácidos graxos livres, condições anidras, saponificação, formação de emulsão, mais resíduos da purificação, descartáveis
Heterogêneos	CaO, CaTiO <sub>3</sub> , CaZrO <sub>3</sub> , CaO-CeO <sub>2</sub> , CaMnO <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KOH/NaX, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KI, zeólita ETS-10, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> suportado em sílica/alumina	Não-corrosivo, ambientalmente benigno, reciclável, menos problemas de escoamento, fácil separação, seletividade mais alta, maior tempo de vida do catalisador	Baixo requerimento de ácidos graxos livres, condições anidras, mais resíduos da purificação, requerimento de alta razão molar álcool/óleo, altas temperatura e pressão de reação, limitações de difusão, alto custo
<i>Ácidos</i>			
Homogêneos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado	Catalisa a esterificação e transesterificação	Corrosão do equipamento, mais resíduos da

		simultaneamente, evita a formação de sabão	neutralização, dificuldade para reciclar, temperatura de reação mais alta, longos tempos de reação, atividade catalítica fraca
Heterogêneos	ZnO/I <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , catalisador ácido sólido baseado em carbono, catalisador derivado de carboidratos, fosfato vanadil, ácido nióbio, zircônia sulfatada, Amberlyst-15, Nafion-NR50	Catalisam esterificação e transesterificação simultaneamente, recicláveis, ambientalmente amigáveis	Baixa concentração de sítios ácidos, baixa microporosidade, limitações de difusão, alto custo

## 2.4 CATÁLISE HETEROGÊNEA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Nos últimos anos, um esforço considerável está sendo dedicado à busca de catalisadores heterogêneos para a alcoólise de óleos vegetais.<sup>63</sup> Dessa maneira, diferentes sólidos têm sido desenvolvidos para catalisar a transesterificação de óleo vegetal para preparar ésteres metílicos de ácidos graxos<sup>64</sup>, tais como óxidos e hidróxidos de metais alcalinos-terrosos<sup>65</sup>, hidróxidos ou sais de metais alcalinos suportados em  $\gamma$ -alumina<sup>66</sup>, zeólitas<sup>67</sup>, hidrotalcitas<sup>68</sup>, zircônica e sílica funcionalizadas<sup>69</sup>, dentre outros, apresentando diferentes condições reacionais e com variados graus de sucesso.

O uso de catalisadores heterogêneos não leva à formação de sais de neutralização do glicerol como subproduto, e, como catalisador, não é continuamente adicionado e eliminado, fazendo com que os insumos e resíduos sejam reduzidos. O catalisador também pode ser retido no reator por uma simples filtração, e não necessita ser neutralizado para saciar a reação como nas tecnologias convencionais, então o número de etapas de separação podem ser reduzidos, como mostra a Figura 4.<sup>70</sup>

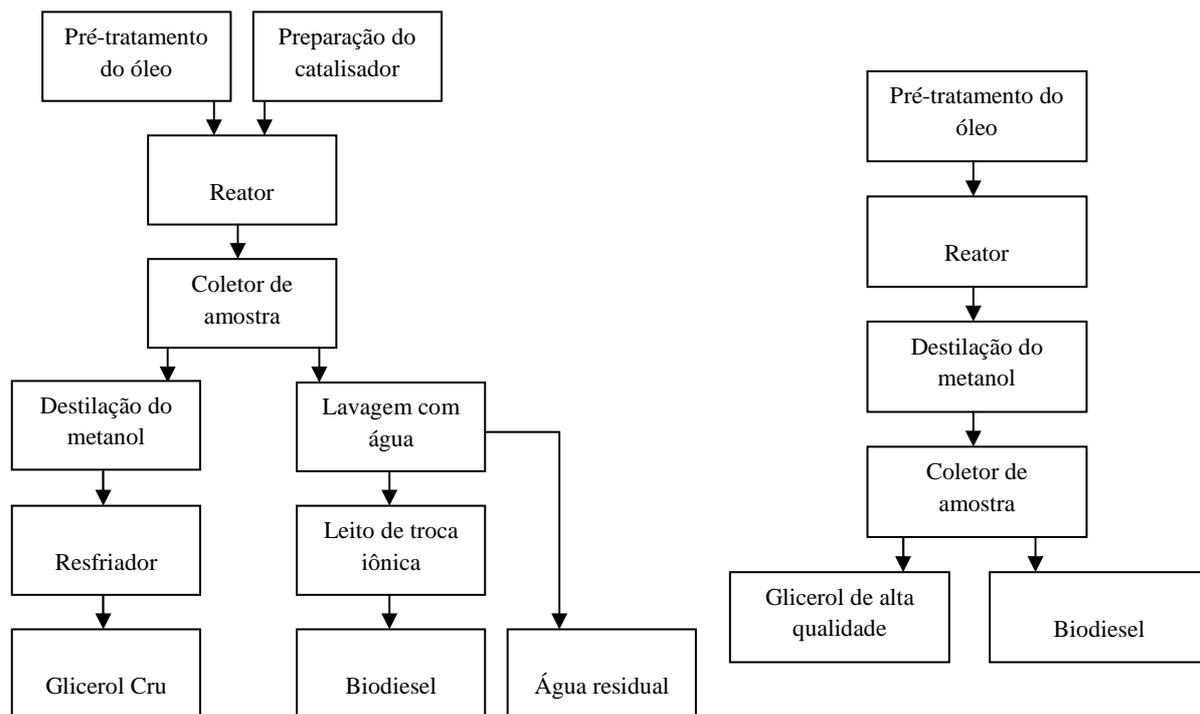


Figura 4. Esquerda: esquema convencional para a produção de biodiesel; direita: esquema modificado para o processo catalisado heterogeneamente.<sup>70</sup>

Os catalisadores heterogêneos poderiam melhorar, dessa maneira, os métodos de síntese para o desenvolvimento de um processo ambientalmente benigno, promovendo a redução do custo de produção.<sup>56</sup> No entanto, na maioria dos experimentos usando catalisadores heterogêneos, a reação se procede a uma velocidade relativamente baixa.

Vários catalisadores têm sido avaliados com variados graus de sucesso, com bases sólidas geralmente sendo mais ativas que compostos metálicos. Ácidos sólidos tendem a requerer condições reacionais mais extremas que as bases sólidas.<sup>71</sup> Assim, bases sólidas são a classe de catalisadores mais estudada. Muitos estudos concluíram que a atividade aumenta com a força da base e o tamanho de poro, relacionando-se diretamente com a força e número de sítios e com as propriedades texturais do suporte.<sup>72</sup> Além disso, na catálise heterogênea, um número de parâmetros operacionais tais como temperatura, a medida da carga do catalisador, o modo de mistura, a razão molar álcool/óleo, a presença/ausência de impurezas na matéria-prima e o tempo de reação são importantes.<sup>73</sup>

Muitos tipos de bases sólidas têm sido investigados para catalisar a transesterificação de óleos vegetais, incluindo zeólitas<sup>74</sup>, óxidos de metais alcalinos-terrosos<sup>75</sup>, hidrotalcitas

calcinadas<sup>76</sup>, sais de metais alcalinos em suportes porosos<sup>77</sup> e bases orgânicas ancoradas em superfícies porosas<sup>78</sup>.

#### 2.4.1 Zeólitas

Zeólitas que têm sido modificadas por trocas de íons de cátions alcalinos ou por decomposição de um sal de metal alcalino ocluído têm emergido como interessantes bases sólidas.<sup>79,80</sup> A basicidade da zeólita carregada com íon alcalino aumenta com o aumento da eletropositividade do cátion de troca. A oclusão de aglomerados de óxidos de metais alcalinos em poros da zeólita através da decomposição de sais de metais alcalinos impregnados resulta em um aumento na basicidade desses materiais.<sup>81</sup>

Suppes et al.<sup>82</sup> empregaram as zeólitas faujasita NaX ocluída com NaO<sub>x</sub> e Estrutura Titanosilicato-10 (ETS-10) na metanólise de óleo de soja à temperatura de 150°C e com razão molar metanol/óleo igual a 6:1. Conversões máximas de 96,5% e 95,8% foram obtidas, respectivamente, com tempo de residência de 24 horas, sendo que os autores não atestaram a reciclagem do catalisador.

Xie et al.<sup>64</sup>, por sua vez, fizeram a transesterificação de óleo de soja com metanol a ésteres metílicos usando zeólitas NaX carregadas com KOH como catalisador sólido. Os melhores resultados obtidos foram com a zeólita NaX carregada com 10% de KOH, seguido por aquecimento a 120°C por três horas. Quando a transesterificação foi feita na temperatura de refluxo do metanol (65°C), com uma razão molar metanol/óleo de 10:1, um tempo de reação de 8 horas e uma quantidade de catalisador de 3% em massa (em relação à massa total de reagentes), a conversão obtida foi de 85,6%. Em ordem para estudar a estabilidade do catalisador, os autores reutilizaram-no após separá-lo do meio reacional, lavá-lo com ciclohexano e aquecê-lo em um forno a 120°C por duas horas. Um declínio foi observado na conversão a ésteres metílicos de 85,6% para 48,7%, indicando assim a redução da atividade catalítica, caracterizada provavelmente pelo lixiviamento de espécies de KOH do suporte.

## 2.4.2 Óxidos de metais alcalinos-terrosos

Óxidos de metais alcalinos-terrosos são catalisadores básicos potenciais para uso em transesterificação de triglicerídeos. A origem dos sítios básicos nestes sólidos tem sido objeto de revisão, e é geralmente atribuída à presença do par iônico  $M^{2+}-O^{2-}$  em diferentes ambientes de coordenação. A força básica dos óxidos e hidróxidos do grupo II aumenta na ordem  $Mg > Ca > Sr > Ba$ . Destes, bases derivadas de cálcio são as mais promissoras por serem baratas, menos tóxicas e exibirem baixa solubilidade em metanol.<sup>70,83</sup>

Antunes et al.<sup>8</sup> estudaram a transesterificação de óleo de soja com metanol catalisada por MgO, empregando 5% em massa do catalisador, tendo obtido conversão máxima de 82% para reação a 130°C de temperatura, razão molar metanol/óleo de soja igual a 55:1 e 7h sob agitação, sendo tais condições inapropriadas para a aplicação do sólido em escala comercial.

Liang et al.<sup>84</sup>, seguindo a mesma linha, empregaram  $K_2CO_3$  suportado em MgO como catalisador na metanólise de óleo de soja, atingindo conversão de 99,5% à temperatura de 70°C, razão molar metanol/óleo de 6:1, razão  $K_2CO_3/MgO$  igual a 0,7 e 2h de reação com 1% em massa de catalisador. Quanto à reciclagem do sólido, os autores recuperaram-no por filtração seguida de calcinação a 400°C por quatro horas. A atividade catalítica diminuiu muito pouco mesmo após o catalisador ter sido reciclado por seis vezes, tendo-se obtido conversão acima de 95% em todos os ciclos testados.

Kouzu et al.<sup>85</sup> conseguiram 99% de conversão do óleo de soja com metanol empregando CaO como catalisador na transesterificação realizada a 65°C, pelo período de duas horas com razão molar metanol/óleo igual a 6:1 e 0,8% em massa de catalisador. Aqui, os autores estudaram a reciclagem do catalisador após recuperá-lo por filtração, tendo-se verificada a redução de 10% na atividade catalítica a partir do segundo ciclo, que foi atribuída ao lixiviamento de íons cálcio na forma de digliceróxido de cálcio para a solução no primeiro ciclo, o que explicaria ainda a alta conversão obtida neste ante a contribuição também homogênea.

Wang et al.<sup>86</sup>, por sua vez, empregaram óxido misto de cálcio e magnésio na transesterificação de óleo de colza com metanol com razão molar metanol/óleo de 12:1, 3% em massa de catalisador, 70°C de temperatura e 3h de reação. Conversão de 95% foi obtida

para sólido CaO/MgO com razão 8:2 e a reciclagem e reutilização do catalisador por seis ciclos consecutivos mostraram a perda de apenas 5% na atividade catalítica, sendo que a adição de MgO bloqueia o lixiviamento de íons Ca na transesterificação.

### 2.4.3 Hidrotalcitas calcinadas

Hidrotalcitas (HT) são uma classe de argilas básicas e iônicas conhecidas como hidróxidos duplo lamelares (LDH) com a fórmula  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Apresentam uma camada do tipo brucita ( $Mg(OH)_2$ ) carregada positivamente em que alguns dos íons  $Mg^{2+}$  são substituídos principalmente por  $Al^{3+}$  nos sítios octaédricos. Camadas intersticiais formadas por ânions  $CO_3^{2-}$  e moléculas de água compensam a carga positiva resultante desta substituição.<sup>87</sup> Estes sólidos têm atraído crescente interesse para a transesterificação de óleos vegetais por possuírem um número de propriedades que poderiam caracterizá-los como eficientes catalisadores para este propósito, incluindo basicidade variável e alta área superficial.<sup>88</sup>

Shumaker et al.<sup>89</sup> estudaram a transesterificação de óleo de soja a ésteres metílicos de ácidos graxos usando um hidróxido duplo lamelar de Li-Al calcinado a 400°C como catalisador. O sólido apresentou alta atividade, com conversão próxima a 95% obtida sob condições médias de 65°C de temperatura, 4h de reação, razão molar metanol/óleo de 15:1 e 2% em massa de catalisador. Estudos de reciclagem do catalisador mostraram que ele manteve uma alta atividade por vários ciclos reacionais, sendo que análises do produto indicaram que uma pequena quantidade de lítio é lixiviada da estrutura.

Li et al.<sup>90</sup> relataram o hidróxido duplo lamelar de Mg-Co-Al como catalisador eficiente para a transesterificação de óleo de canola com etanol, em que uma conversão próxima a 99% foi obtida quando o catalisador foi calcinado a 600°C e a reação foi conduzida à razão molar etanol/óleo de 16:1, pelo período de cinco horas com 2% em massa de catalisador na temperatura de 200°C. Findada a reação, o catalisador foi recuperado por filtração, drenado em forno a 110°C durante a noite e reutilizado, tendo sido verificada a manutenção da atividade catalítica nos sete ciclos reacionais testados, atingindo conversões próximas a 95% em todos eles.

Brito et al.<sup>91</sup>, em seu trabalho, reportaram o uso de hidróxido duplo lamelar de Mg-Al na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol para a produção de biodiesel. A hidrotalcita calcinada a 450°C por 20h mostrou uma alta atividade na transesterificação, sendo que conversão próxima a 100% foi atingida com razão molar metanol/óleo de 24:1, temperatura de 120°C, 6% em massa de catalisador e 6h de reação. Após, o catalisador foi isolado por filtração, lavado, drenado, recalcinado e usado novamente para a reação de transesterificação, havendo um pequeno grau de desativação a cada ciclo.

#### 2.4.4 Sais de metais alcalinos em suportes porosos

Entre as bases heterogêneas constituídas de sais de metais alcalinos em suportes porosos, fluoreto de potássio suportado em alumina (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um catalisador mais comumente usado por causa de sua eficiência e conveniência. Pode ser aplicado em muitas sínteses orgânicas, sendo que sua reatividade eficiente e versátil tem sido demonstrada na literatura.<sup>92</sup> Assim, enquanto as aplicações e vantagens de KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como base heterogênea para síntese orgânica continuam a aumentar, sua aplicação para a transesterificação de óleos vegetais para produzir biodiesel tem sido também investigada.<sup>93</sup>

Bo et al.<sup>94</sup> avaliaram a atividade de KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na transesterificação de óleo de palma com metanol. Nas condições ótimas, quando a razão de KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi 0,331 em massa, a razão molar metanol/óleo foi de 12:1, a quantidade de catalisador foi de 4% em massa, a temperatura de reação de 65°C e o tempo de 3h, a conversão atingiu seu valor máximo acima de 90%. Lo et al.<sup>95</sup>, empregando o mesmo catalisador para a transesterificação de óleo de colza, conseguiram uma conversão de 95% sob as mesmas condições reacionais.

Teng et al.<sup>96</sup>, por sua vez, empregaram o catalisador KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na transesterificação metanólica de óleo de soja, sendo que conversão próxima a 99% foi obtida nas condições reacionais otimizadas: razão KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 0,73 em massa, razão molar metanol/óleo de 12:1, 2% em massa de catalisador, 65°C de temperatura e 3h de reação.

Xie & Li<sup>97</sup> utilizaram catalisador KI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35% em massa de sal, na metanólise de óleo de soja a ésteres metílicos de ácidos graxos. Quando a reação foi realizada na temperatura de refluxo do metanol (65°C), com uma razão molar álcool/óleo de 15:1, um

tempo de reação de 8h, e uma quantidade de catalisador de 2,5% em massa, a mais alta conversão do óleo de soja atingiu 96%.

Samart et al.<sup>98</sup>, em seu trabalho, usaram KI/sílica mesoporosa como catalisador para produzir biodiesel de óleo de soja com metanol. As condições ótimas de 70°C de temperatura, 15% em massa de KI, um tempo de reação de 8h e uma quantidade de catalisador de 5% em massa levaram a uma conversão de 90,1%. A reusabilidade do catalisador foi estudada após filtrá-lo do óleo e lavá-lo com várias porções da mistura metanol-amônia em diferentes proporções. A porcentagem de conversão foi reduzida, variando de 13%-44% quando o catalisador reciclado foi empregado.

#### **2.4.5 Bases orgânicas em suportes porosos**

O uso de bases orgânicas sólidas como catalisadores na produção de biodiesel é muito menos difundido, apesar de sua comprovada eficiência catalítica em uma variedade de outras reações orgânicas onde bases orgânicas agem como capturadoras de próton.<sup>99,100</sup> Bases orgânicas agindo como catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos vegetais, incluindo guanidinas ancoradas em polímeros ou suportes porosos, têm sido reportadas.<sup>40</sup>

Schuchardt et al.<sup>6</sup> empregaram 1,5,7-Triazobicyclo[4,4,0]dec-5-eno e 1,1,3,3-tetrametilguanidina heterogeneizados em diferentes poli(estireno/divinilbenzeno) clorometilados como catalisadores na transesterificação de óleo de soja com metanol, sendo que conversões superiores a 90% foram obtidas nas condições reacionais de 70°C de temperatura, razão molar álcool/óleo de 6,8:1, 6h de reação e 5% em mol de guanidina suportada. As guanidinas heterogeneizadas no poli(estireno/divinilbenzeno) tipo gel com 1 meq Cl/g mostraram uma atividade mais baixa que seus análogos homogêneos, mas atingiram as mesmas altas conversões após prolongados tempos de reação. Por outro lado, sofreram pequenos lixiviamentos dos polímeros, sendo ativos por apenas nove ciclos catalíticos.

Faria et al.<sup>7</sup> sintetizaram um catalisador básico sólido constituído de tetrametilguanidina ancorada em sílica (SiG) que, quando aplicado à transesterificação metanólica do óleo de soja, gerou conversão máxima de 86,73% nas condições otimizadas: razão molar álcool/óleo igual a 3:1, 4% em massa de catalisador, 80°C de temperatura e 3h de

reação. O catalisador foi recuperado e reutilizado nove vezes, mantendo cerca de 62% de sua eficiência catalítica.

Bromberg et al.<sup>101</sup>, por sua vez, relataram o uso de um sistema policatiônico baseado em poli(hexametileno)biguanidina como catalisador heterogêneo para a transesterificação de óleo de girassol com metanol. Conversão próxima a 90% foi obtida com 30min de reação a temperatura de 70°C quando razão molar metanol/óleo de 12:1 foi empregada com 10% em massa de catalisador. Após quinze ciclos de recuperação e reuso do sólido, apenas 10-15% de declínio na atividade foi observado.

## **2.5 DOS OBJETIVOS DESTE TRABALHO**

Assim, tendo-se em vista que a maioria dos trabalhos citados na literatura empregando catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos vegetais reporta a desativação do catalisador após a reutilização por ciclos consecutivos, além de realizarem, em geral, os ensaios de alcoólise unicamente em sistema de batelada, estabeleceram-se os seguintes objetivos no presente trabalho:

### **2.5.1 Objetivo geral**

Sintetizar uma nova guanidina que, quando ancorada em uma matriz sólida, constitua um sistema catalítico heterogêneo eficiente e reciclável para a transesterificação do óleo de soja com metanol em ambos os sistemas, batelada e fluxo contínuo.

### **2.5.2 Objetivos específicos**

- ✓ Sintetizar um novo silanizante constituído do grupo dicitclohexilguanidina e suportá-lo na superfície de sílica mesoporosa;
- ✓ Caracterizar físico-quimicamente o material catalítico sintetizado para se verificar as alterações estruturais e texturais sofridas pelo suporte decorrentes do ancoramento da guanidina;
- ✓ Empregar o sólido obtido como catalisador na transesterificação de óleo de soja com metanol em sistema de batelada;
- ✓ Otimizar os parâmetros reacionais que ofereçam maior atividade, seletividade e tempo de vida mais longo ao catalisador;
- ✓ Transpor a aplicação do sólido para a transesterificação em sistema de fluxo contínuo;
- ✓ Calcular a energia de ativação da reação nesse sistema e propor um mecanismo de reação para o processo catalítico.

## **3 PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 SOLVENTES E REAGENTES**

Os reagentes 3-aminopropiltrimetoxissilano (APMS) e dicitclohexilcarbodiimida (DCC) empregados na síntese do silanizante e obtidos da Alfa Aesar e Acros, respectivamente, foram utilizados sem purificação. O tolueno (Vetec), utilizado como solvente nas reações de síntese do silanizante e de ancoramento deste à superfície do suporte, foi previamente purificado por destilação. Sílica mesoporosa (Merck) com tamanho de partícula de 0,2-0,5 mm foi usada como suporte para o catalisador orgânico. Óleo de soja comercial e metanol com grau p.a., obtido da Vetec, foram usados nas reações de transesterificação.

### **3.2 SÍNTESE DE 3-(N,N'-DICICLOHEXILGUANIDINA)-PROPILTRIMETOXISILANO**

Dicitclohexilcarbodiimida (DCC) (10,70 g; 51,9 mmol) e 3-aminopropiltrimetoxissilano (APMS) (9,30 g; 51,9 mmol) foram misturadas em tolueno anidro (50 mL) e a solução, mantida a 100°C sob agitação por 24 horas. O tolueno foi removido sob pressão reduzida, rendendo o produto desejado com pureza suficiente (~90%) para trabalho subsequente, conforme indicado pela espectroscopia de  $^1\text{H}$  NMR.

### **3.3 HETEROGENIZAÇÃO DO SILANIZANTE EM SÍLICA MESOPOROSA**

Uma amostra de 40,0g de sílica mesoporosa, previamente seca à 150°C sob pressão reduzida por três horas, foi suspensa em tolueno anidro e 20,0g do agente silanizante adicionados à suspensão, de acordo com metodologias empregadas por Faria et al.<sup>7</sup> e Sales et al.<sup>102</sup>. A mistura foi mantida sob refluxo a 110°C por 48 horas.

Vale ressaltar que a sílica mesoporosa foi escolhida como suporte uma vez que, o agente silanizante ligando-se à sua superfície, espera-se que haja uma redução do volume e do tamanho de poros, o que limita o tamanho da molécula reagente que pode penetrar no interior destes sítios por difusão, sendo este um fator limitante da reação de transesterificação. Dessa maneira, um suporte microporoso poderia dificultar a reação mesmo com as moléculas de metanol, sendo que as moléculas orgânicas suportadas oferecem barreiras à penetração das moléculas de álcool no interior dos sítios catalíticos.

### **3.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR**

#### **3.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (NMR)**

O espectro de  $^1\text{H}$  NMR do agente silanizante (GPMS) foi obtido em um espectrômetro Varian de 300 MHz à temperatura ambiente e o espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, em um espectrômetro Anasazi Instruments operando em 15 MHz. Em ambos os casos, empregou-se clorofórmio ( $\text{CDCl}_3$ ) deuterado como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

#### **3.4.2 Análise de Infravermelho (IR)**

Os espectros de absorção de infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR), do suporte e do sólido catalisador foram obtidos em espectrômetro Bruker, modelo Alpha, à temperatura ambiente, com 38 scans cumulativos na faixa de número de ondas de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.4.3 Análise de Difração de Raios-X (XRD)**

A estrutura do catalisador (SiGPMS), bem como a do suporte (SiO<sub>2</sub>), foi estudada por análise de difração de Raios-X do pó em um Difratorômetro Siemens, modelo D500, usando fonte de radiação Cu K $\alpha$  no intervalo de 2° a 70°.

### **3.4.4 Análise Térmica**

As análises termogravimétrica/térmica diferencial dos sólidos foram investigadas em um instrumento TGA-DTA SDT, modelo Q600, com uma taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 700°C, sob atmosfera de ar.

### **3.4.5 Isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub>**

As isotermas de adsorção-desorção de gás N<sub>2</sub> das amostras sólidas previamente desgaseificadas a 150°C de temperatura e 0,01Pa de pressão foram determinadas na temperatura de ebulição de nitrogênio líquido em um equipamento Micromeritics, modelo Tristar II. A área superficial específica foi determinada pelo método BET (Brunauer Emmett e Teller)<sup>103</sup> e o diâmetro e o volume de poros foram determinados pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda)<sup>104</sup>.

### **3.4.6 Análise Elementar**

A análise elementar das amostras acerca das porcentagens centesimais dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas estruturas foi realizada em analisador CHN Perkim Elmer M, modelo 2400.

## 3.5 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

### 3.5.1 Sistema em Batelada

Inicialmente, aplicou-se o novo silanizante como catalisador homogêneo na transesterificação do óleo de soja com metanol, em balão volumétrico sob agitação e aquecimento em banho, tendo-se obtido conversão total a ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) nas condições reacionais experimentadas: 60°C de temperatura, razão molar metanol/óleo igual a 6:1, 2h de reação com 2% em massa de catalisador, valor calculado em relação à massa de óleo utilizada. Assim, o sólido obtido do ancoramento do novo silanizante à superfície da sílica mesoporosa foi empregado na transesterificação em sistema de batelada sob diferentes condições reacionais de temperatura, razão molar metanol/óleo de soja e quantidade de catalisador, com o objetivo de verificar as condições ótimas que geram maior seletividade, atividade e tempo de vida mais longo do catalisador.

Os testes foram feitos em um sistema de aquecimento em banho, usando um reator de aço inoxidável com agitação mecânica e temperatura controlada, conforme ilustrado na Figura 5. O reator foi preenchido com as quantidades dos reagentes e catalisador e pressurizado com gás nitrogênio. Em todos os casos, o tempo de reação foi de 3h e a pressão de 50 kgf.cm<sup>-2</sup>.

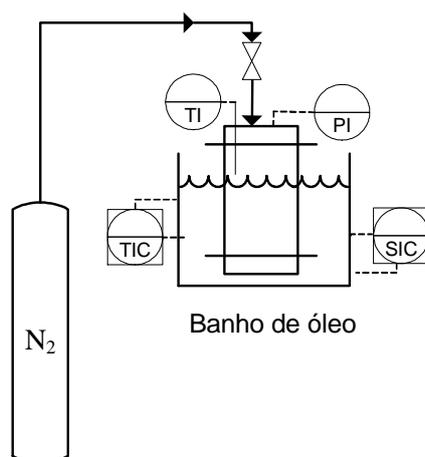


Figura 5. Sistema de reação em batelada para a produção de biodiesel. TIC: controlador e indicador de temperatura; SIC: controlador e indicador de agitação; TI: indicador de temperatura; PI: indicador de pressão.

O produto líquido obtido, após a separação do catalisador por filtração, foi colocado em um funil de separação e lavado com água destilada. A fase inferior, constituída de água e glicerol, foi descartada e a fase superior, composta de biodiesel e/ou óleo não convertido, foi seca em uma coluna com sulfato de magnésio anidro e analisada em triplicata por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo marca Shimadzu LC-20A equipado com detector de espalhamento de luz evaporativo (ELSD) e coluna Shim-Pack (C-18, 250 mm, 4,6 mm i.d.) cuja temperatura foi mantida à 35°C. O volume de injeção de amostra foi de 20 µL e o fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>. As amostras foram diluídas em 2-propanol:hexano (5:4, v/v). A identificação dos picos foi feita por comparação dos tempos de retenção das amostras e dos compostos padrões (triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo e biodiesel metílico). As fases líquidas empregadas foram água (reservatório A), acetonitrila (reservatório B) e 2-propanol:hexano (5:4, v/v, reservatório C), com um gradiente ternário de 57 min com duas etapas lineares: 30% A + 70% B em 0 min, 100% B em 15 min, 50%B + 50% C em 30 min, seguido de eluição isocrática pelos outros 27 min, conforme método desenvolvido por Holcapeck et al.<sup>105</sup>

### **3.5.2 Reciclagem do catalisador**

Feita a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol nas condições ótimas determinadas, o catalisador foi separado por filtração, lavado com metanol e seco em estufa à 100°C por 2h. Após, o sólido foi empregado novamente na transesterificação sob as mesmas condições reacionais, tendo sido reciclado por seis vezes.

### **3.5.3 Sistema em fluxo contínuo**

Verificada a eficiência do catalisador proposto na transesterificação do óleo de soja com metanol para sistema em batelada, o sólido foi transposto para a aplicação em escala semi-piloto de fluxo contínuo.

Este processo utilizou controladores de fluxo para os reagentes: metanol e óleo vegetal. Para o ajuste do fluxo dos reagentes para o sistema reacional fizeram-se curvas analíticas de calibração. O ajuste da pressão, para que a reação ocorresse em fase líquida, foi efetuado com o auxílio de uma válvula de contra-pressão. Uma vez que os reagentes, metanol e óleo de soja, são imiscíveis, eles foram pré-aquecidos em uma serpentina de pequeno diâmetro na temperatura de reação de modo a possibilitar a homogeneização e evitar a separação de fases durante a passagem do sistema pelo reator. Após esta etapa, a mistura reativa foi enviada para um reator isotérmico diferencial contendo o catalisador. Com a mistura emergida do reator, sucederam-se as mesmas etapas descritas anteriormente para análise da conversão por HPLC-ELSD. O esquema representativo do processo se encontra ilustrado na Figura 6.

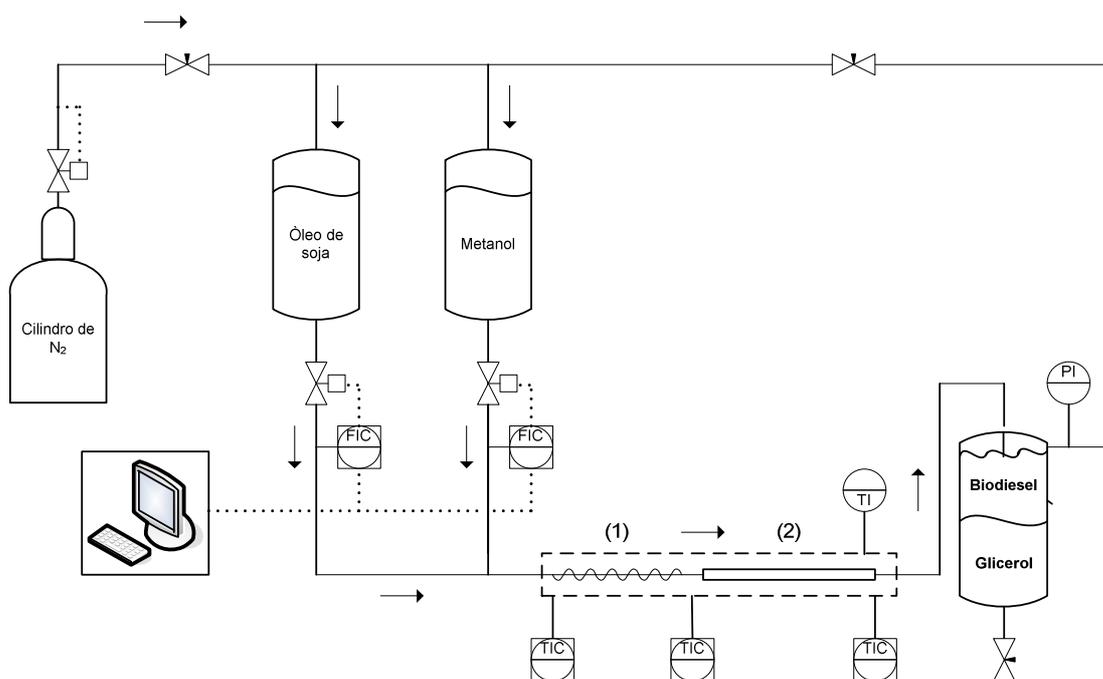


Figura 6. Sistema de reação em escala semi-piloto em fluxo para síntese do biodiesel. (1) Serpentina, (2) Reator diferencial isotérmico com capacidade de 10mL, (→) Sentido do fluxo. FIC: controlador e indicador de fluxo; TIC: controlador e indicador de temperatura; TI: indicador de temperatura; PI: indicador de pressão.

### 3.5.4 Energia de ativação

A energia de ativação para a transesterificação do óleo de soja com metanol em sistema de fluxo contínuo foi estimada a partir da expressão da equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1),$$

onde  $k$  é a constante de velocidade da reação,  $E_a$  é a energia de ativação do processo,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura de reação e  $A$  é uma constante pré-exponencial.

A velocidade da reação direta pode ser expressa em função da constante da velocidade e das concentrações dos reagentes como:

$$V_d = k \cdot [TG]^\alpha \cdot [MeOH]^\beta \quad (2),$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são as ordens da reação em relação aos reagentes triglicerídeos e metanol, respectivamente.

A velocidade pode, ainda, ser expressa como a variação da concentração dos reagentes ou produtos em função do tempo de reação, sendo essa variação proporcional à porcentagem de conversão gerada do processo, conforme:

$$V_d = -d[TG]/dt = d[FAME]/dt \quad (3),$$

$$d[FAME]/dt \sim \% \text{ conversão} \quad (4).$$

Assim, tem-se que a velocidade da reação pode ser expressa, igualando-se as expressões (3) e (4), como o percentual de conversão a ésteres metílicos:

$$V_d \sim \% \text{ conversão} \quad (5).$$

Igualando-se as expressões (2) e (5), chegamos à equação que mostra a dependência do percentual de conversão com a constante de velocidade:

$$\% \text{ conversão} = k \cdot [TG]^\alpha \cdot [MeOH]^\beta \quad (6).$$

Sabendo-se que no reator diferencial o tempo de residência e o percentual de conversão são pequenos, distantes das condições de equilíbrio, faz-se possível determinar as constantes cinéticas em função da temperatura. Assim, nas diferentes temperaturas de reação

testadas, tem-se que uma elevação do percentual de conversão corresponde também a um aumento do valor da constante de velocidade, mantendo-se válida a igualdade da equação (6):

$$\% \text{conversão} \sim k \quad (7).$$

Dessa maneira, igualando-se as equações (1) e (7) e aplicando-se o logaritmo de base natural a ambos os lados da expressão obtida, chega-se à equação que mostra a dependência linear do logaritmo de base natural do percentual de conversão com o inverso da temperatura de reação:

$$\% \text{conversão} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (8),$$

$$\ln(\% \text{conversão}) = -E_a/R \cdot T^{-1} + \ln A \quad (9).$$

Realizando-se as reações de transesterificação sob diferentes temperaturas e calculando-se os percentuais de conversão obtidos em cada reação, faz-se possível calcular a energia de ativação do processo pela inclinação da reta obtida da plotagem dos dados  $\ln(\% \text{conversão}) \times T^{-1}$ , conforme equação:

$$E_a = -a \cdot R \quad (10),$$

onde  $a$  é o valor da inclinação da reta obtida da equação (9) e  $R$  é a constante dos gases ideais de valor  $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE DE 3-(N,N'-DICICLOHEXILGUANIDINA)-PROPILTRIMETOXISILANO

O novo silanizante, 3-(N,N'-diciclohexilguanidina)-propiltrimetoxissilano (GPMS), foi sintetizado a partir da reação de quantidades equivalentes de diciclohexilcarbodiimida e 3-aminopropiltrimetoxissilano conforme esquema da Figura 7.

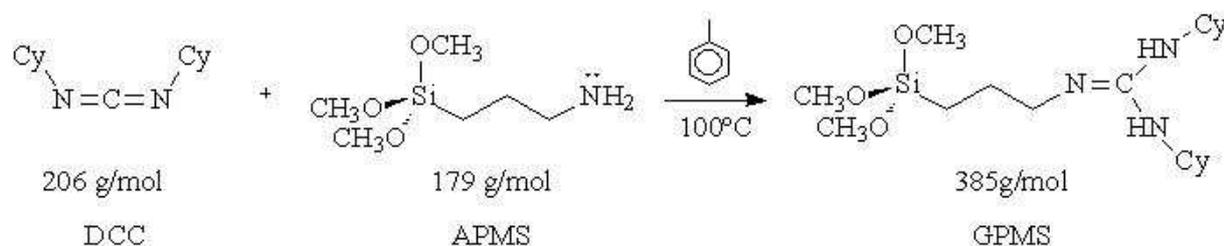


Figura 7. Reação entre diciclohexilcarbodiimida e 3-aminopropiltrimetoxissilano para obtenção do novo agente silanizante. (Cy= ciclohexil)

O mecanismo da reação ilustrada acima, pensado a partir do ataque nucleofílico do par de elétrons do nitrogênio da amina ao carbono linear da carbodiimida, encontra-se desenvolvido na Figura 8.

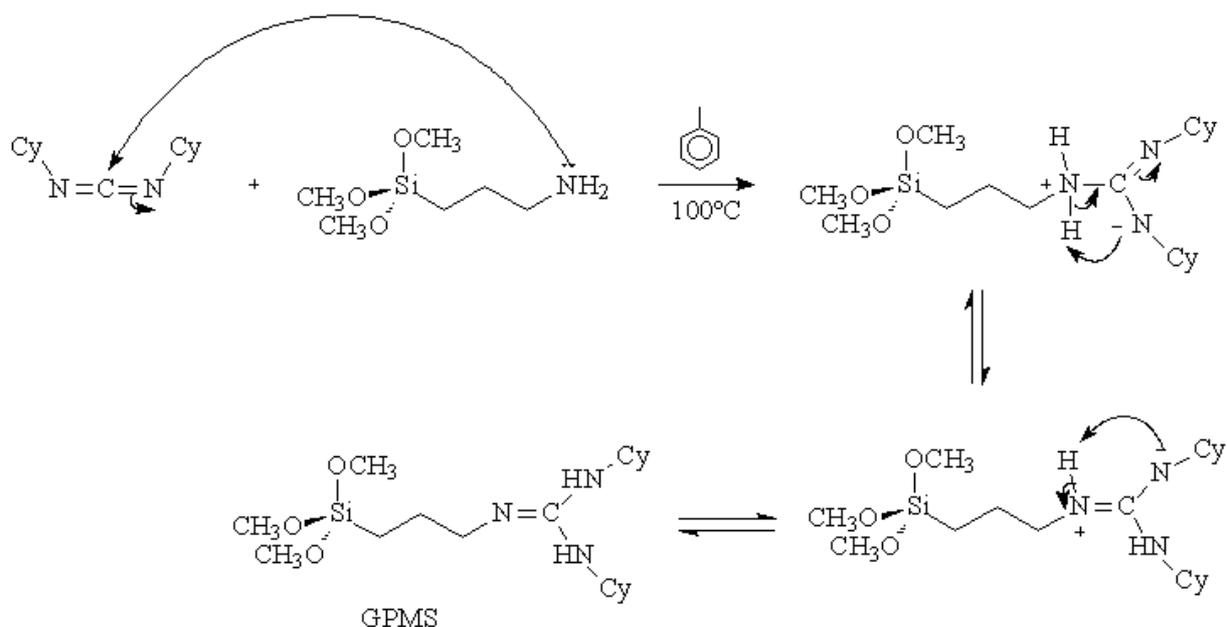


Figura 8. Mecanismo reacional de obtenção do agente silanzante.

O novo silanzante (GPMS) sintetizado, dessa maneira, teve sua estrutura confirmada por espectroscopia de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR. O espectro de  $^1\text{H}$  NMR apresenta grande concentração de picos, principalmente na região de 4,0-0,5 ppm, destacando-se o singlete em 3,50 ppm característico dos prótons dos grupos metílicos ligados aos átomos de oxigênio. Destaca-se ainda o singlete em 7,23 ppm característico dos prótons ligados aos átomos de nitrogênio da guanidina, conforme apresentado na Figura 9.

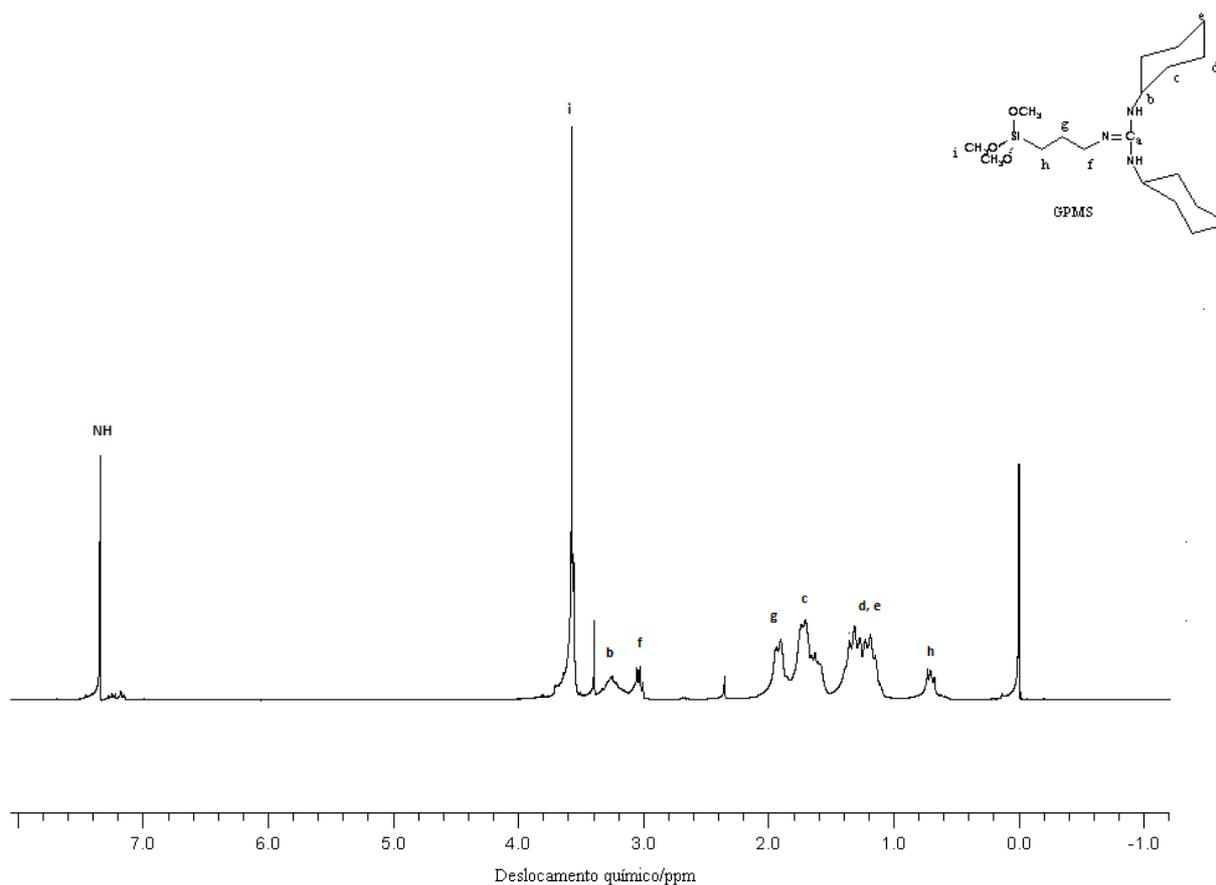


Figura 9. Espectro de  $^1\text{H}$  NMR do silanizante GPMS.

Com relação ao espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, este apresenta picos bem definidos distribuídos por todo o espectro, destacando-se os picos em 150,4 ppm e em 77,2 ppm característicos dos carbonos do grupo guanidina e dos radicais metílicos, respectivamente, conforme exibido na Figura 10. Verificam-se ainda picos importantes em 50,7 ppm e 50,0 ppm que caracterizam os átomos de carbono ligados ao grupo guanidínico.

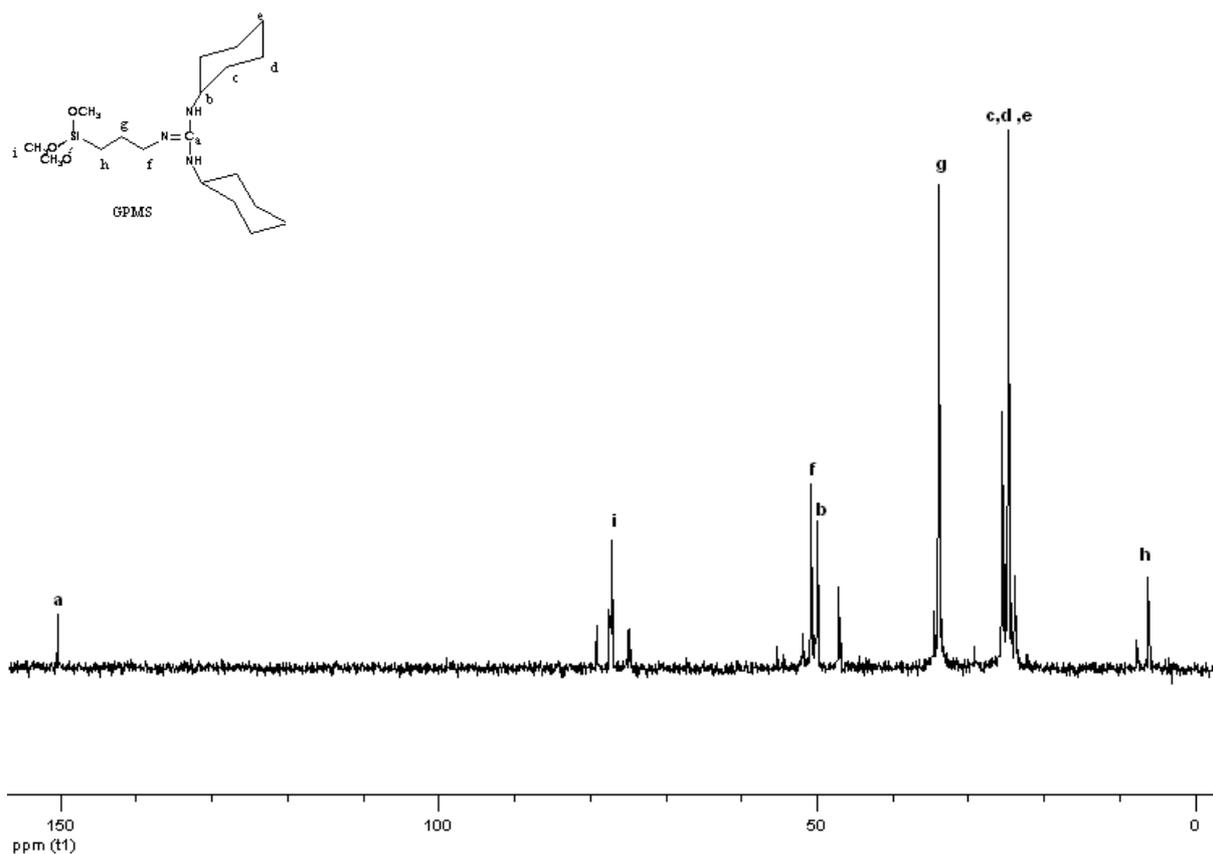


Figura 10. Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do silanizante GPMS.

A identificação completa dos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR encontra-se em anexo.

#### 4.2 HETEROGENIZAÇÃO DO SILANIZANTE EM SÍLICA MESOPOROSA

O novo silanizante GPMS obtido foi ancorado na superfície de sílica mesoporosa para obtenção de um material híbrido que atuasse como catalisador heterogêneo nas reações de transesterificação. O ataque do composto orgânico à superfície porosa da sílica é esquematizado na Figura 11.

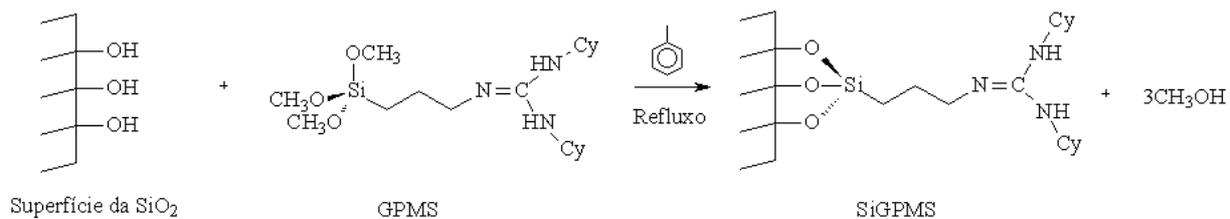


Figura 11. Ataque do agente silanizante GPMS à superfície da sílica para formar o catalisador SiGPMS.

Este sólido (SiGPMS), com o objetivo de confirmar a modificação da superfície do suporte pelo ancoramento das moléculas orgânicas, foi caracterizado por técnicas físico-químicas, cujos resultados encontram-se a seguir.

#### 4.2.1 Espectroscopia de Absorção de Infravermelho

O catalisador heterogêneo obtido, SiGPMS, foi inicialmente caracterizado por espectroscopia de infravermelho. Nos espectros de infravermelho obtidos das amostras de sílica e sílica silanizada, Figura 12, as bandas intensas em  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $480\text{ cm}^{-1}$  caracterizam o estiramento fora do plano e a flexão da ligação Si-O, respectivamente<sup>106,107</sup>. A banda que aparece em  $820\text{ cm}^{-1}$  deve-se à absorção de camadas octaédricas. As bandas pouco intensas em  $2950\text{ cm}^{-1}$  e  $1615\text{ cm}^{-1}$  caracterizam, nessa ordem, o estiramento de ligação C-H de grupo orgânico ligado à superfície e o estiramento da ligação C=N, o que evidencia a modificação do suporte com o agente silanizante. Vale ressaltar aqui que o aparelho empregado na análise possibilita a leitura da absorbância dos grupos superficiais da amostra, o que justifica a ausência de bandas referentes às ligações das moléculas de água, estas adsorvidas em camadas mais internas do sólido.

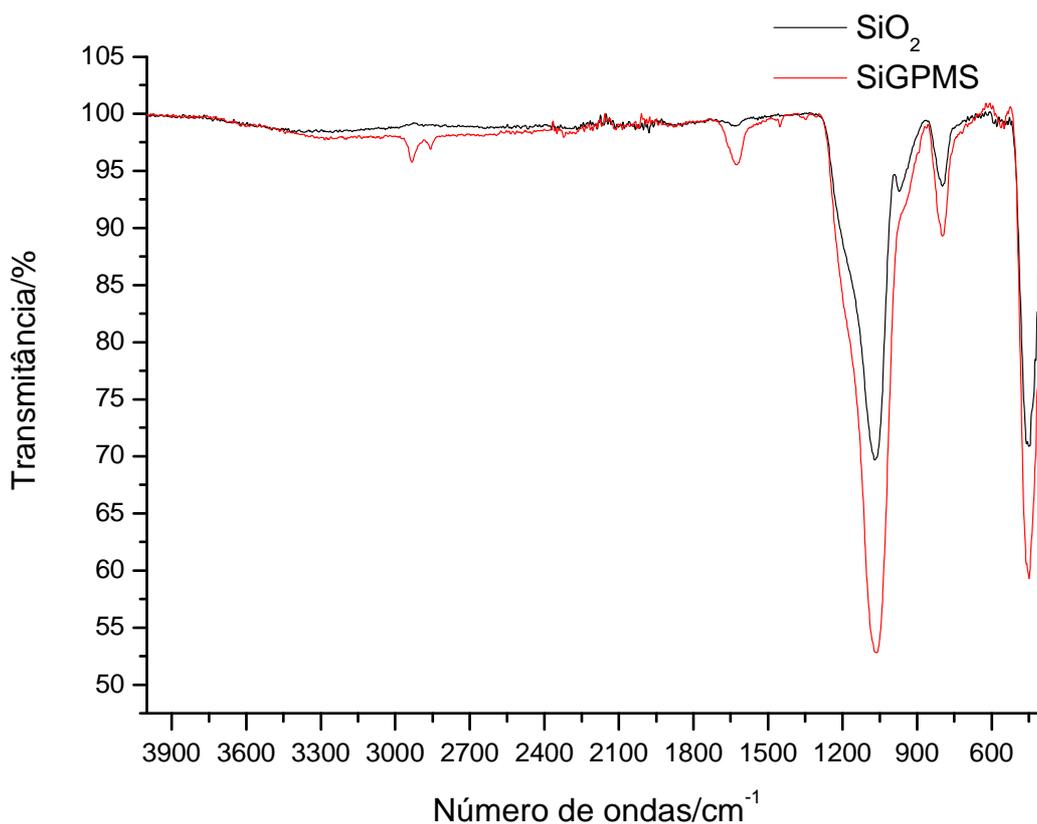


Figura 12. Espectros IV das amostras SiO<sub>2</sub> e SiGPMS.

#### 4.2.2 Espectroscopia de Difração de Raios-X

As possíveis alterações texturais promovidas pelo ancoramento das moléculas de silanizante à estrutura do suporte foram analisadas por difração de raios-X, Figura 13. Tendo-se obtido o mesmo perfil difratométrico para ambas as amostras, SiGPMS e SiO<sub>2</sub>, concluiu-se que esta última não tem sua estrutura modificada pela incorporação do agente orgânico à sua superfície, o que era esperado em face da modificação da estrutura da sílica ser possível apenas a partir do seu aquecimento à temperaturas superiores a 350°C, sendo que a reação de silanização da superfície foi realizada na temperatura constante de 110°C. Verifica-se nos espectros um único pico a  $2\theta = 21,8^\circ$  característico da fase hidrato de silicato (SiO<sub>2</sub> X H<sub>2</sub>O)<sup>98</sup>.

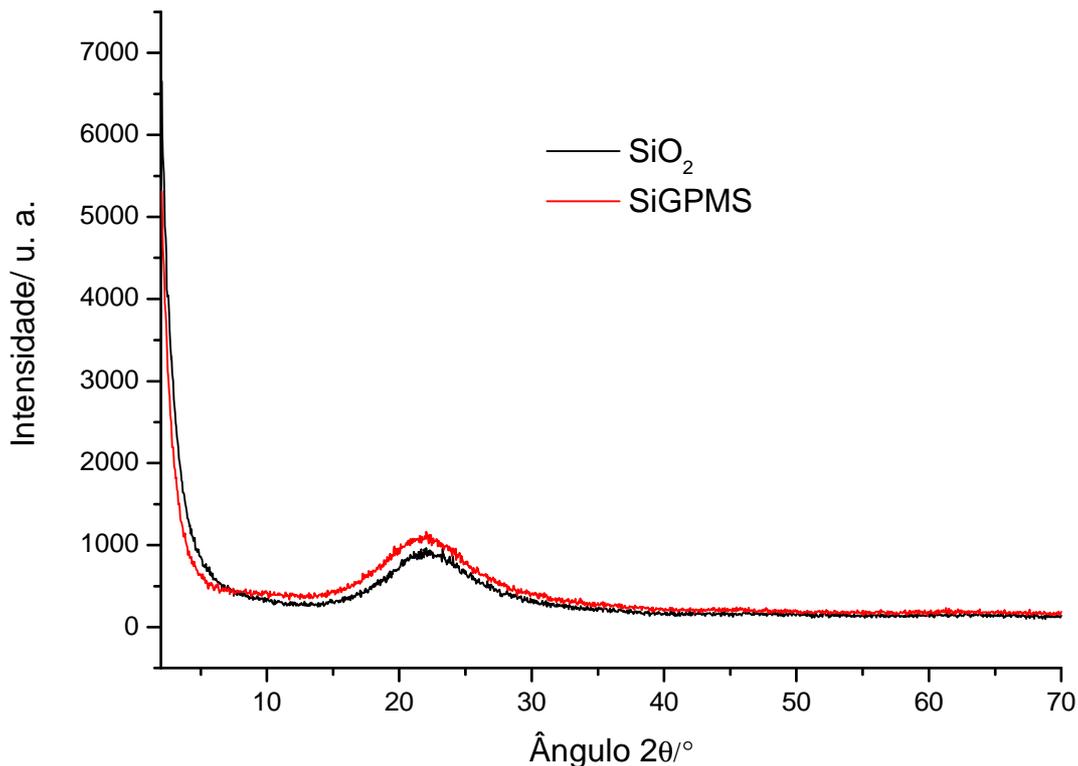


Figura 13. Espectros de XRD das amostras SiO<sub>2</sub> e SiGPMS.

#### 4.2.3 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas dos sólidos nos permitem estabelecer informações sobre a estabilidade térmica destes e a quantidade de agente orgânico efetivamente imobilizado na superfície da sílica.

As curvas de TGA e DTA da sílica de partida e do catalisador SiGPMS apresentadas nas Figuras 14 (a) e (b) exibem uma perda comum da temperatura ambiente a 140°C referente à desorção de moléculas de água. No caso da amostra silanizada, tem-se ainda a perda de massa de 140°C a 350°C caracterizada como a degradação do compotos orgânico atacado à superfície, cuja taxa de incorporação, calculada por integração dos picos, foi de aproximadamente 12,0% (m/m). Verifica-se ainda, em ambos os casos, a perda de pequena quantidade de massa a partir da temperatura de 350°C, característica da evaporação de moléculas de água ligadas às camadas mais internas da sílica.

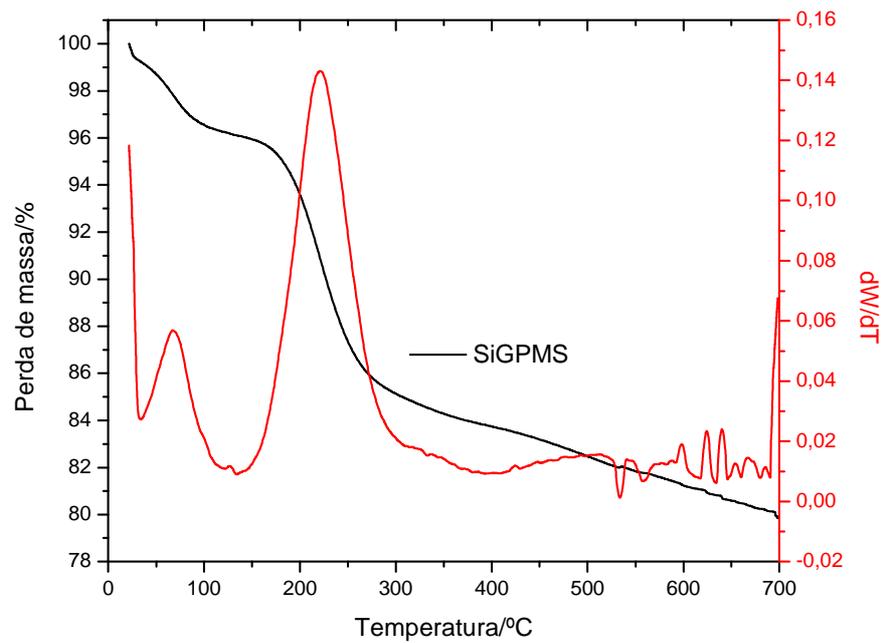
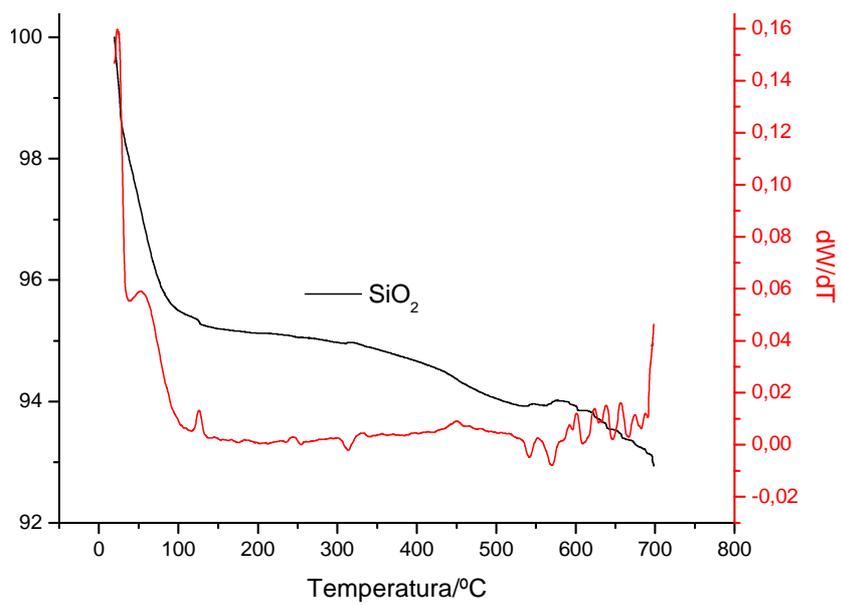


Figura 14. Curvas de TGA e DTA da (a) Sílica de partida e do (b) catalisador SiGPMS.

#### 4.2.4 Isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub>

A quantidade de silanizante GPMS que pode ser imobilizado na superfície do suporte está diretamente relacionada à área superficial e ao volume de poro deste. De acordo com os dados da Tabela IV, tem-se a redução da área superficial específica e do volume de poro da amostra SiGPMS comparada à SiO<sub>2</sub>, o que se deve à ocupação dos sítios ativos pelo composto orgânico adsorvido, que bloqueia a absorção de moléculas de nitrogênio na superfície<sup>102</sup>. Além disso, o tamanho de poros diminuiu cerca de 1,4nm, o que se deve à mobilização de forma dispersa do agente silanizante à superfície da sílica e à provável formação de multicamadas, o que levou à redução de 14Å no tamanhos desses poros.

Tabela IV. Características texturais do suporte e catalisador.

<i>Amostra</i>	<i>Área Superficial BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Volume de poro BJH (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Tamanho de poro BJH (Å)</i>
SiO <sub>2</sub> *	340-350	0,90-1,00	95,0-100,0
SiO <sub>2</sub>	343	0,93	97,5
SiGPMS	301	0,71	83,7

\*Dados obtidos da Merck, empresa fornecedora da sílica.

#### 4.2.5 Análise Elementar

Pode ser visto, pelos dados mostrados na Tabela V, que até mesmo o suporte (SiO<sub>2</sub>) apresenta um baixo conteúdo orgânico, que foi considerado como impureza. No entanto, a amostra de catalisador SiGPMS mostrou acentuado aumento no teor de matéria orgânica em relação ao suporte. Assim, calculou-se a quantidade de silanizante GPMS imobilizado na superfície da sílica pela diferença entre a soma C+H+N para esta e a soma C+H+N para SiGPMS, sendo o valor encontrado pouco superior àquele obtido por TGA.

Tabela V. Conteúdo orgânico do suporte e catalisador.

<i>Amostra</i>	<i>C (% m/m)</i>	<i>H (% m/m)</i>	<i>N (% m/m)</i>	<i>Conteúdo Orgânico Total (% m/m)</i>
SiGPMS	11,93	1,99	2,42	16,34
SiO <sub>2</sub>	0,15	0,74	0,04	0,93
Diferença	11,78	1,25	2,38	15,41

### 4.3 TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR SiGPMS

#### 4.3.1 Sistema em Batelada

Inicialmente, calculou-se a massa necessária de catalisador SiGPMS para que se tivesse em reação 3,4% em massa de composto orgânico heterogeneizado, em comparação à massa de óleo de soja, cuja efetivação de incorporação ao suporte foi verificada anteriormente pelos dados de análise elementar. Então, a metanólise do óleo de soja foi feita por um período de três horas, sob agitação e a 50 kgf.cm<sup>-2</sup> de pressão. Inicialmente, avaliou-se a variação da conversão com a temperatura, cujo resultado pode ser observado na Figura 15.

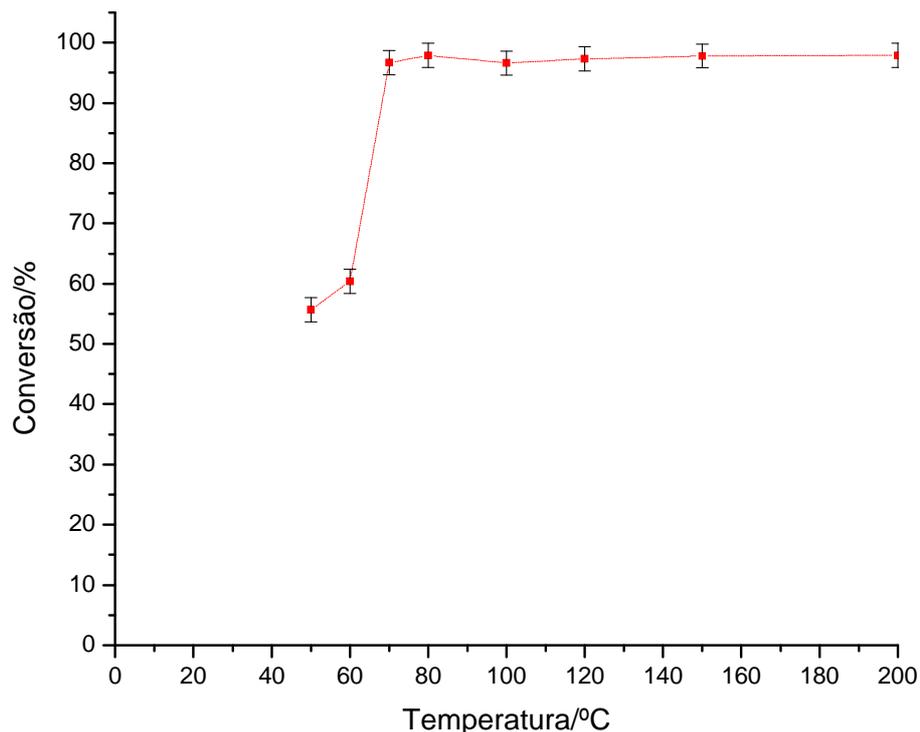


Figura 15. Conversão do óleo de soja como uma função da temperatura. (Condições reacionais:  $50 \text{ kgf.cm}^{-2}$  de pressão; razão molar metanol/óleo=30:1; agitação; 3h)

Tem-se uma conversão do óleo de soja próxima a 100% à temperatura de 80°C, sendo que a 50°C esse rendimento se reduz a 72%. Neste caso, com o aumento da temperatura, tem-se maior agitação das moléculas no meio e, conseqüentemente, o aumento do número de colisões efetivas entre estas, resultando em maiores conversões.

A transesterificação consiste de uma sequência de três reações reversíveis consecutivas onde o triglicerídeo é sucessivamente transformado em diglicerídeo, monoglicerídeo e, finalmente, na glicerina e éster metílico de ácido graxo<sup>64</sup>. A razão molar entre o metanol e o óleo de soja, dessa maneira, é um dos fatores importantes que interferem na conversão ao éster metílico. De acordo com a estequiometria reacional, Figura 16, três moles de álcool são necessários a cada mol de triglicerídeo; entretanto, na prática, uma maior quantidade daquele é requerida de modo a se produzir maior quantidade de ésteres metílicos. Assim, avaliou-se a razão molar entre os reagentes metanol/óleo de soja como parâmetro para a conversão, cujo resultado encontra-se na Figura 17.

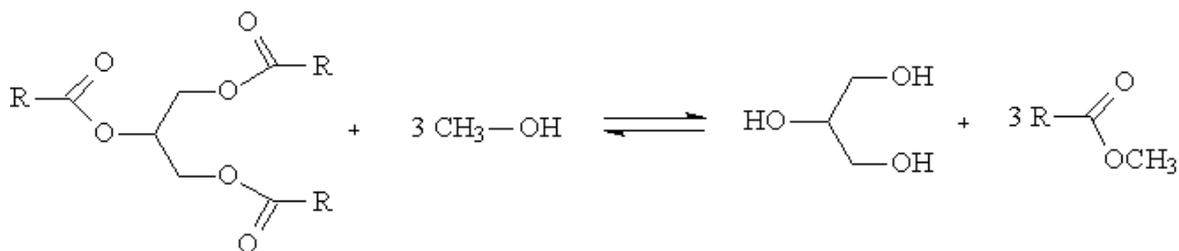


Figura 16. Ilustração da reação de transesterificação com metanol.

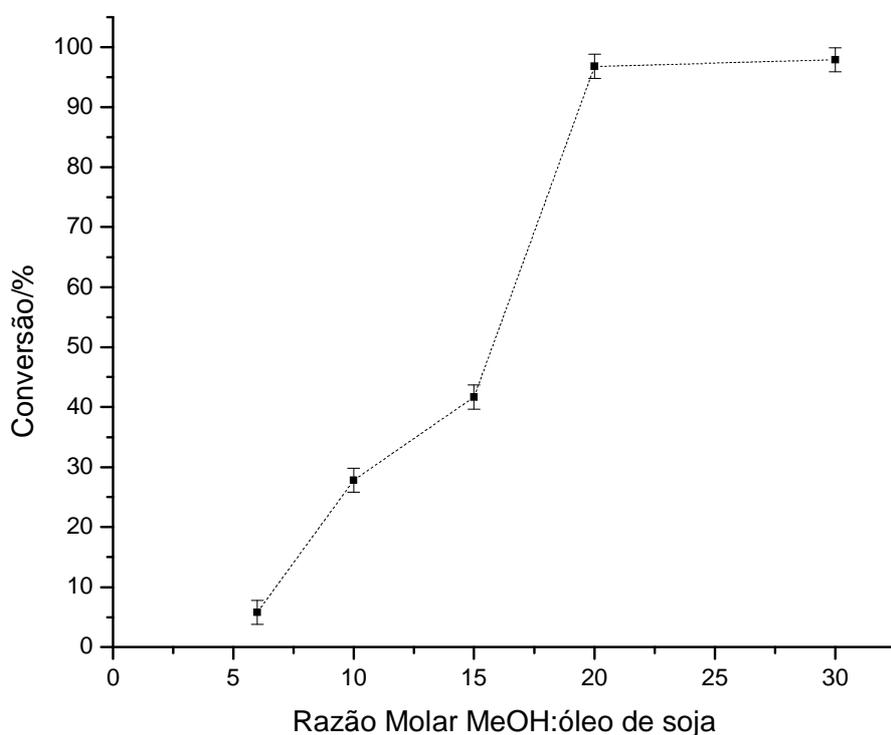


Figura 17. Conversão do óleo de soja como uma função da razão molar metanol/óleo. (Condições reacionais: 80°C de temperatura; 50 kgf.cm<sup>-2</sup> de pressão; agitação; 3h)

Pelos resultados acima ilustrados, verifica-se uma alta sensibilidade da reação face à quantidade de metanol em meio reacional, visto que a conversão do óleo de soja a ésteres metílicos de ácidos graxos aumenta de 62% quando se eleva a razão molar metanol/óleo de soja de 15:1 para 20:1. Isso se justifica pela dependência da velocidade da reação direta com a concentração inicial de álcool, a qual é expressa pela equação (2):

$$V_d = k \cdot [TG]^\alpha \cdot [MeOH]^\beta \quad (2),$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são as ordens da reação em relação aos reagentes triglicerídeos e metanol, respectivamente.

A quantidade de catalisador SiGPMS presente em meio reacional é outro parâmetro que promove variação na conversão em face da dependência do mecanismo com a disponibilidade de sítios ativos catalíticos que promovam a desprotonação das moléculas de álcool, conforme será discutido posteriormente. Assim, verificou-se a dependência da formação de ésteres metílicos com a massa de catalisador em meio reacional, Figura 18, tendo-se uma conversão próxima a 100% quando se empregou 0,50g SiGPMS/4,5 g de óleo (1,75% m GPMS/m de óleo).

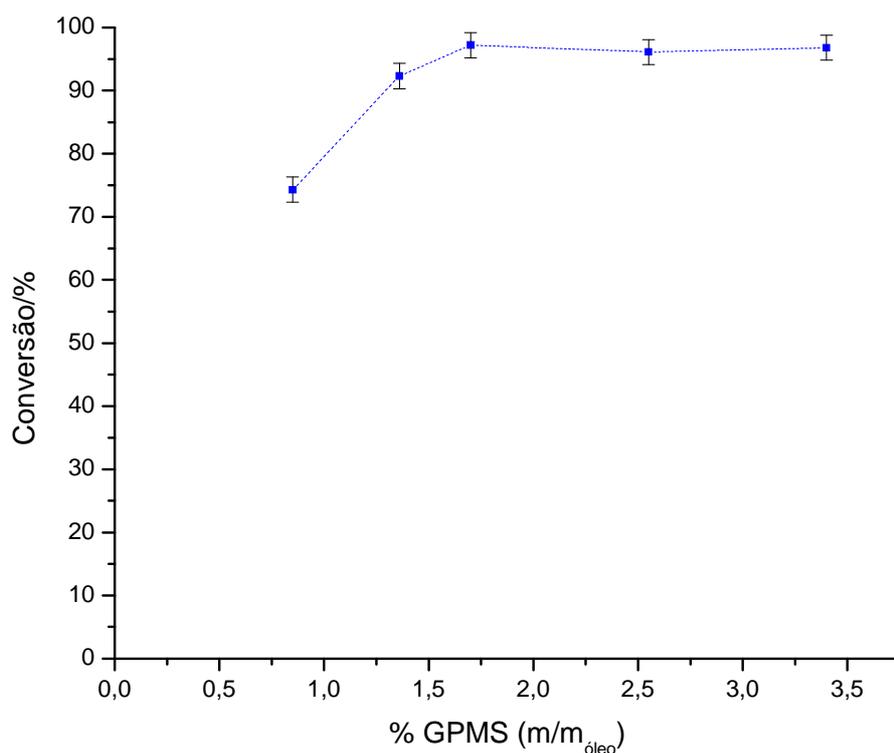


Figura 18. Conversão do óleo de soja como uma função da quantidade de catalisador. (Condições reacionais: 80°C de temperatura; 50 kgf.cm<sup>-2</sup> de pressão; razão molar metanol/óleo= 20:1; agitação; 3h)

Os resultados apresentados na literatura sobre o uso de guanidinas como catalisadores para a metanólise de óleo de soja descrevem altas conversões em sistemas catalíticos homogêneos ou heterogêneos, mas, em sua maioria, estes últimos tiveram seus grupos ativos lixiviados do suporte, reduzindo a conversão obtida<sup>108</sup>. No caso aqui descrito, a dicitlohexilguanidina foi covalentemente ligada na superfície da sílica, sugerindo que o problema de lixiviamento dos grupos orgânicos estaria resolvido. Para confirmá-lo, então, decidimos reciclar e reutilizar o catalisador por seis ciclos reacionais, após lavá-lo, ao final de cada reação, com metanol e deixá-lo secar a 100°C por 2h. Assim, o catalisador SiGPMS foi reutilizado empregando-se as mesmas condições reacionais, verificando-se a manutenção da atividade catalítica deste, conforme mostrado na Figura 19.

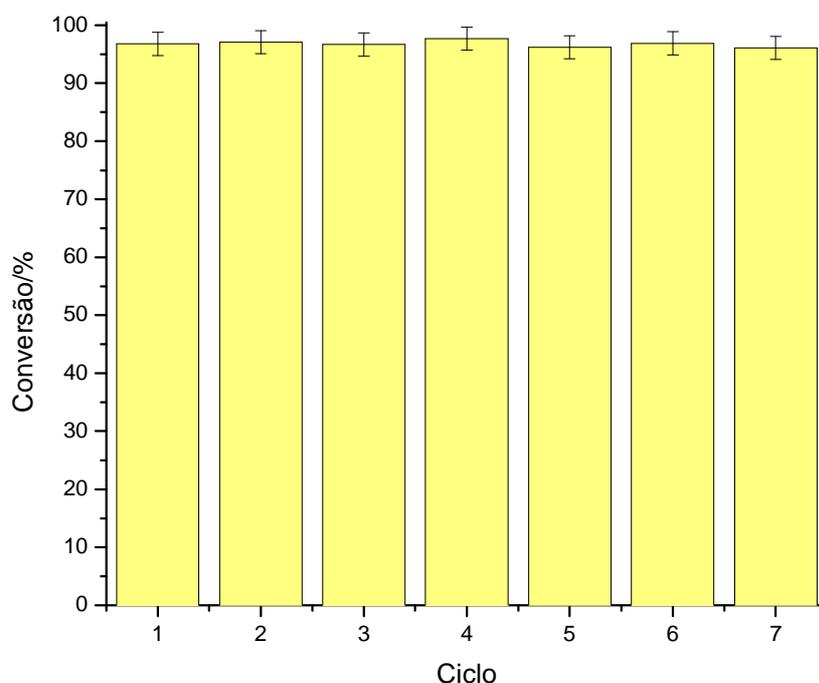


Figura 19. Conversão do óleo de soja com a reciclagem do catalisador. (Condições reacionais: 80°C de temperatura; 50 kgf.cm<sup>-2</sup> de pressão; razão molar metanol/óleo=20; agitação; 3h)

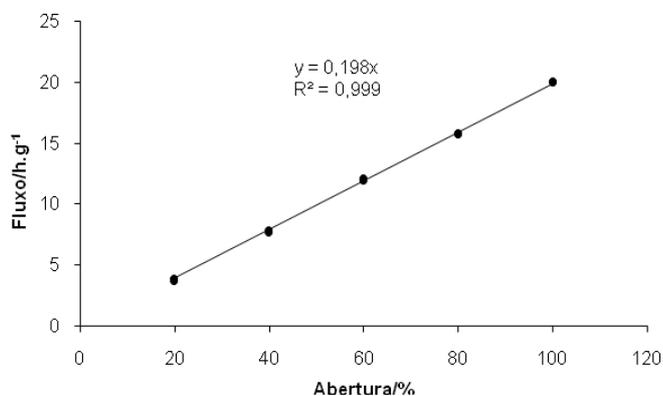
Tendo-se feito todas as reações até aqui em reator de batelada pressurizado a 50 kgf.cm<sup>-2</sup> com gás nitrogênio, sendo esta uma condição que encarece e limita a aplicação do processo em face do uso de grande quantidade do gás para se atingir a pressão desejada,

fizeram-se três reações de transesterificação à pressão ambiente ( $1,046 \text{ kgf.cm}^{-2}$  no dia de realização do experimento, conforme dados do Climatempo) nas condições ótimas determinadas anteriormente, obtendo-se  $98,1 \pm 1,6\%$  de conversão do óleo de soja, demonstrando que a pressurização do sistema não se faz necessária nestas condições.

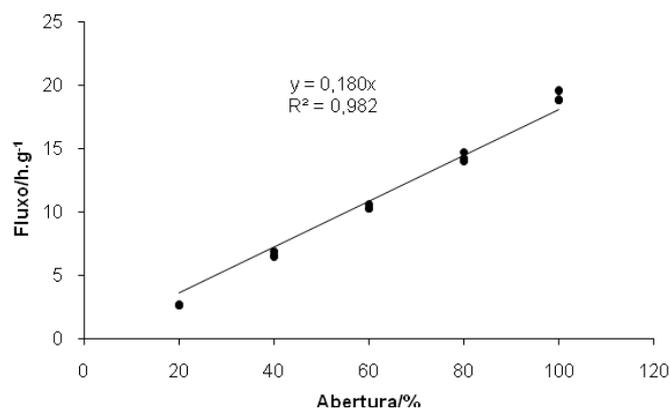
#### 4.3.2 Sistema em Fluxo Contínuo

Verificada a eficiência catalítica do sólido SiGPMS, em termos da atividade e reciclagem, para a transesterificação do óleo de soja com metanol em sistema de batelada, estipuladas as melhores condições reacionais, fez-se a transposição do sólido para aplicação em escala semi-piloto de fluxo contínuo com o objetivo de se verificar a variação da conversão com a temperatura a diferentes fluxos dos reagentes.

Inicialmente, calibraram-se os reguladores de fluxo dos reagentes, óleo de soja e metanol, para se calcular o valor de abertura necessário a cada um para gerar a razão molar desejada ao experimento. As curvas de calibração encontram-se na Figura 20.



(a)



(b)

Figura 20. Curvas de calibração para os controladores de fluxo de (a) óleo de soja e (b) metanol.

O reator, com volume total de 10,0 mL, foi carregado com 6,0 g do catalisador. As reações de transesterificação foram realizadas mantendo-se o fluxo de óleo de soja constante igual a  $2,0\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$  e variando-se o fluxo de metanol para gerar razões molares metanol/óleo de soja de 20:1 e 30:1, verificando-se em cada caso a dependência da conversão a ésteres metílicos com a temperatura. A pressão de gás nitrogênio para a circulação do sistema foi mantida a  $50\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$  e a pressurização dos produtos no frasco de coleta foi feita a  $30\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sendo que essa pressão deve ser sempre inferior à pressão de circulação de modo a manter o sistema em funcionamento. As frações de produtos foram recolhidas com intervalo mínimo de 60 minutos após a estabilização da temperatura de reação em cada experimento. Os resultados de conversão, bem como as condições reacionais responsáveis por gerá-las, são mostrados na Tabela VI.

Tabela VI. Condições e rendimentos reacionais obtidos em reações de metanólise do óleo de soja em sistema de fluxo contínuo empregando como catalisador o sólido SiGPMS.\*

<i>FM (g.h<sup>-1</sup>)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tr (°C)</i>	<i>M (%)</i>	<i>D (%)</i>	<i>T (%)</i>	<i>B (%)</i>	<i>C (%)</i>
	80	84	0,3 ± 0,2	1,4 ± 0,3	88,7 ± 0,6	9,8 ± 0,2	11,3 ± 0,6
	90	94	2,0 ± 0,2	1,3 ± 0,2	82,7 ± 1,3	14,0 ± 0,8	17,3 ± 1,3
	95	100	1,4 ± 0,4	1,9 ± 0,2	79,8 ± 0,5	16,9 ± 0,1	20,2 ± 0,5
1,47 <sup>a</sup>	100	105	1,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	76,7 ± 1,5	20,3 ± 1,4	23,8 ± 0,8
	110	116	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,4	68,2 ± 1,7	28,6 ± 1,3	31,8 ± 1,7
	115	121	1,2 ± 0,3	2,8 ± 0,7	61,7 ± 1,1	34,3 ± 0,9	38,3 ± 1,2
	120	126	0,7 ± 0,2	1,0 ± 0,1	56,4 ± 0,3	41,9 ± 0,6	43,6 ± 0,7
	80	84	0,4 ± 0,4	1,0 ± 0,5	83,3 ± 1,7	15,3 ± 1,8	16,7 ± 1,7
	90	94	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	78,6 ± 0,3	21,0 ± 0,2	21,4 ± 0,3
	95	100	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,2	76,7 ± 0,5	22,0 ± 0,5	23,3 ± 0,3
2,20 <sup>b</sup>	100	105	0,4 ± 0,6	1,9 ± 0,8	75,3 ± 1,5	22,3 ± 0,7	24,7 ± 1,2
	110	116	1,8 ± 0,5	1,7 ± 0,2	70,4 ± 3,4	26,1 ± 3,1	29,6 ± 3,4
	120	126	0,2 ± 0,1	1,4 ± 0,3	72,9 ± 0,1	25,5 ± 0,3	27,1 ± 0,1
	130	136	1,1 ± 0,8	1,2 ± 0,1	67,0 ± 0,1	30,7 ± 0,8	33,0 ± 0,1

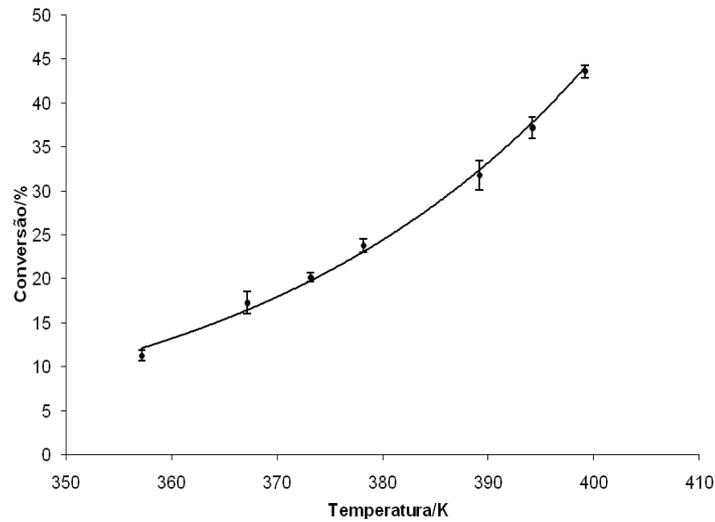
\*FM: fluxo de metanol (razão molar metanol/óleo de <sup>a</sup>20:1 e <sup>b</sup>30:1); T: temperatura de reação empregada nos pontos de aquecimento do forno; Tr: temperatura real de reação medida por elemento indicador de temperatura localizado à saída do reator; Produtos: M-monoglicerídeos, D-diglicerídeos, T-triglicerídeos e B-biodiesel; C: conversão total, resultado da soma de monoglicerídeos, diglicerídeos e biodiesel.

Em todos os casos, a temperatura medida na saída do reator foi maior que aquela indicada e controlada pelos elementos de TIC presentes no forno, o que sugere que a reação

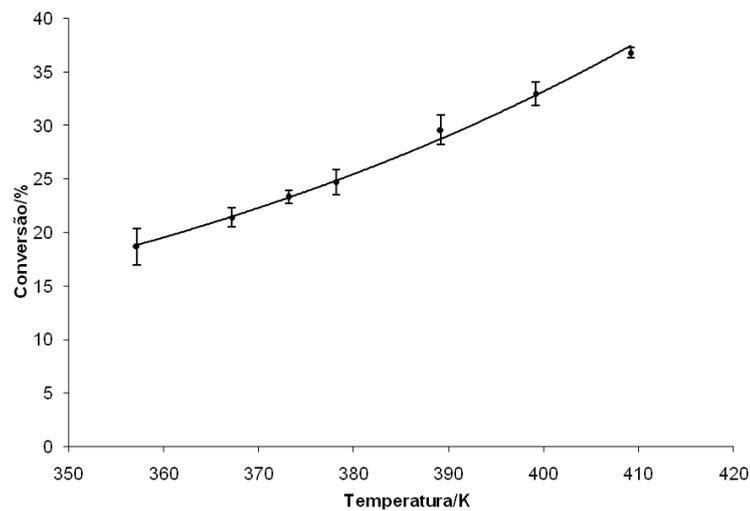
de transesterificação no sistema de fluxo contínuo seja exotérmica, e a energia liberada, dessa maneira, promova um aquecimento do sistema, causando essa diferença de temperatura.

Destaca-se que a maior conversão obtida, 43,6%, quando do aquecimento do sistema à temperatura de 120°C, foi para o experimento realizado com o menor fluxo de metanol. Isso se justifica pelo fato de que, no sistema de fluxo contínuo, diferente do sistema de batelada, a reação não depende do equilíbrio, mas sim da transferência de massa dos reagentes entre as fases sólida (catalisador) e líquida (metanol + óleo de soja). Dessa maneira, o menor número de moléculas de álcool privilegiaria a transferência de massa face à redução do número de moléculas que permeiam o caminho difusional para a superfície catalítica, permitindo a maior eficiência da reação e gerando, conseqüentemente, uma conversão superior.

A energia de ativação da transesterificação em fluxo contínuo com catalisador SiGPMS pode ser calculada, com base nos resultados de variação da conversão a ésteres metílicos com a temperatura, sob os diferentes fluxos de metanol, pela equação (9) conforme desenvolvida anteriormente: Primeiramente, construíram-se curvas representativas da variação da conversão com a temperatura, para os dois fluxos de metanol testados, as quais são mostradas na Figura 21, com os valores de temperatura na escala kelvin, onde  $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$ .



(a)



(b)

Figura 21. Conversão do óleo de soja como uma função da temperatura para sistema de fluxo contínuo com razão molar metanol/óleo de soja igual a (a) 20:1 e (b) 30:1.

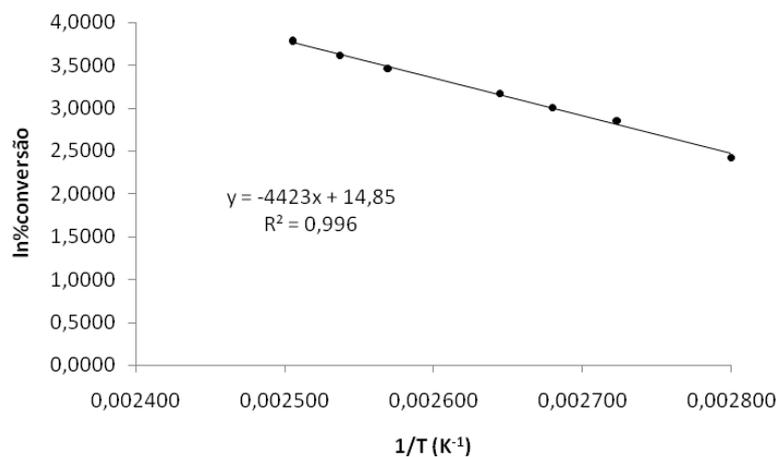
Após, objetivando chegar à equação de Arrhenius, obtiveram-se os dados necessários à construção da reta que mostra a dependência linear do logaritmo natural da porcentagem de conversão com o inverso da temperatura de reação, conforme dados apresentados na tabela VII.

Tabela VII. Dados experimentais necessários á obtenção da equação de Arrhenius para a transesterificação do óleo de soja com catalisador SiGPMS em sistema de fluxo contínuo.\*

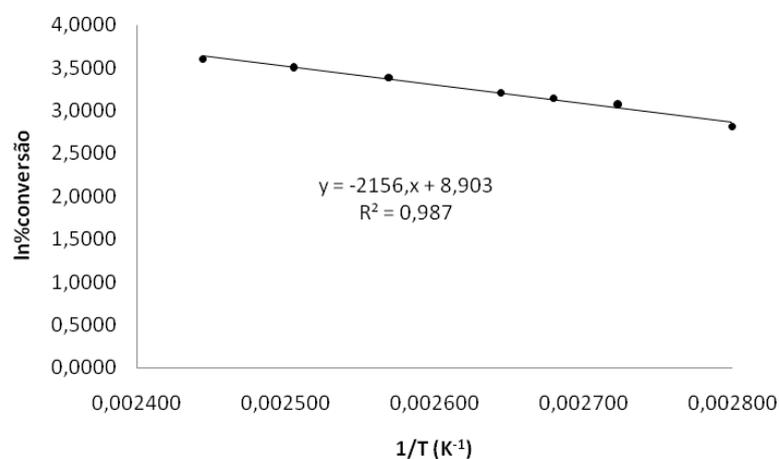
<i>RM</i>	<i>T (K)</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>1/T (K<sup>-1</sup>)</i>	<i>ln(%conversão)</i>
20:1	357,15	11,3	0,002800	2,4248
	367,15	17,3	0,002724	2,8507
	373,15	20,2	0,002680	3,0057
	378,15	23,8	0,002644	3,1697
	389,15	31,8	0,002570	3,4595
	394,15	37,2	0,002537	3,6163
	399,15	43,6	0,002505	3,7751
30:1	357,15	16,7	0,002800	2,8154
	378,15	24,7	0,002644	3,2068
	389,15	29,6	0,002570	3,3878
	399,15	33,0	0,002505	3,4965
	409,15	36,8	0,002444	3,6055
	373,15	23,3	0,002680	3,1485
	367,15	21,4	0,002724	3,0634

\*RM: razão molar metanol/óleo de soja; T: temperatura de reação.

Estes dados, por sua vez, foram empregados na obtenção das curvas analíticas que representam a equação de Arrhenius para a transesterificação do óleo de soja em sistema de fluxo contínuo empregando o sólido SiGPMS como catalisador, nas diferentes razões molares, conforme Figura 22.



(a)



(b)

Figura 22. Curvas obtidas segundo a equação de Arrhenius para a transesterificação com catalisador SiGPMS do óleo de soja em sistema de fluxo contínuo com razão molar metanol/óleo de soja igual a (a) 20:1 e (b) 30:1.

Aplicando-se a expressão (10) da energia de ativação às equações das retas obtidas na Figura 22, tem-se que as energias de ativação para o processo realizado com razão molar de 20:1 e 30:1 valem, respectivamente,  $36,77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $17,92\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Normalmente, a energia de ativação para a transesterificação de óleos vegetais com catalisador básico está na faixa de  $33,6\text{-}84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>45</sup> Outros pesquisadores, no entanto, relataram valores de  $E_a$  para a reação de transesterificação fora desse intervalo.<sup>109,110</sup>

Tem-se, de acordo com a literatura, que energias de ativação para processos catalíticos heterogêneos no intervalo de  $15\text{-}30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  indicam mecanismo limitado por transferência de

massa e no intervalo de 30-70 kJ.mol<sup>-1</sup>, mecanismo limitado por transferência de massa e atividade do catalisador.<sup>111</sup> Como o experimento com razão molar metanol/óleo de 30:1 foi realizado primeiro, faz sentido que o experimento com razão molar de 20:1 tenha limitação por ambos, transferência de massa e atividade do catalisador, uma vez que este já havia sido utilizado por longo período de tempo.

Um mecanismo plausível para este processo catalítico foi proposto como mostrado na Figura 23. As moléculas de metanol, em uma etapa inicial, adsorvem-se na superfície do catalisador e sofrem a desprotonação pela guanidina, originando ânions metóxidos (a). Em um segundo momento (b), as moléculas de triglicerídeos em fase líquida penetram, por difusão, no sítio ativo do sólido e reagem com os ânions metóxidos adsorvidos, formando ao fim do ciclo ésteres metílicos e glicerol, sendo que estes produtos desorvem-se da estrutura e retornam à fase líquida. Na terceira etapa (c), sugere-se a regeneração do catalisador pela protonação do ânion metóxido seguida de sua desorção do sítio catalítico. Nesse tipo de mecanismo, a reação ocorre com um dos reagentes (triglicerídeo) em fase líquida, que colide com a outra espécie que se encontra adsorvida na superfície (metanol), seguindo o mecanismo proposto por Eley-Rideal.<sup>112</sup>

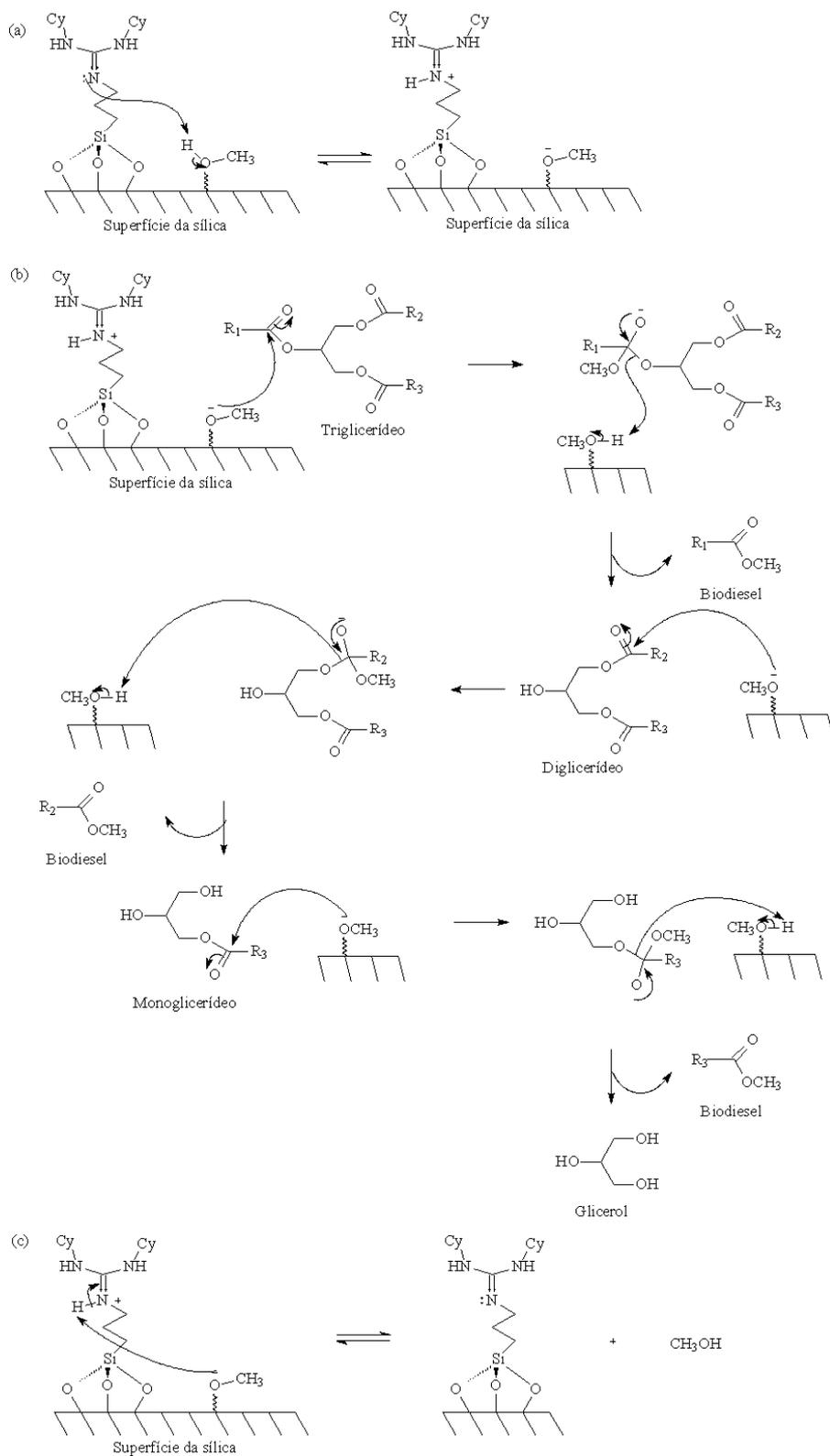


Figura 23. Ciclo catalítico proposto do SiGPMS na transesterificação do óleo de soja: (a) adsorção das moléculas de metanol e formação de grupos metóxido; (b) transesterificação; (c) regeneração do catalisador.

## 5 CONCLUSÃO

O novo agente silanizante GPMS foi obtido com sucesso a partir da reação proposta, tendo sido imobilizado covalentemente na estrutura do suporte, fato confirmado a partir da caracterização do agente orgânico e do sólido SiGPMS por técnicas físico-químicas diversas.

O catalisador SiGPMS, quando aplicado à transesterificação do óleo de soja com metanol em sistema de batelada, apresentou alta eficiência catalítica, tendo culminado em conversão próxima a 100% em condições ótimas de 80°C de temperatura, razão molar metanol/óleo de soja igual a 20:1, 1,7% GPMS (m/m óleo) em meio reacional, pressão ambiente e 3 horas de reação sob agitação. Verificou-se ainda a inexistência de lixiviação dos grupos orgânicos da superfície da sílica face à manutenção de sua atividade catalítica nos sete ciclos reacionais testados, sendo a sua fácil recuperação e reciclagem características importantes que satisfazem princípios da Química Verde.

Em relação à aplicação do sólido para a transesterificação em escala semi-piloto de fluxo contínuo, obteve-se a maior conversão de 43,6% para um baixo fluxo dos reagentes e temperatura de 120°C, sendo possível elevar esse valor a partir de cálculos cinéticos que privilegiem o aumento do tempo de contato entre reagentes e catalisador, sendo uma alternativa a redução do fluxo dos reagentes concomitante ao aumento do reator (aumento do comprimento da coluna de catalisador).

A partir dos cálculos cinéticos da energia de ativação da reação nesse sistema de fluxo contínuo, verificou-se que ambos os valores, para as razões molares metanol/óleo de soja de 30:1 e 20:1, indicam mecanismo limitado por transferência de massa, sendo que no segundo caso é limitado também pela atividade do catalisador.

Assim, objetivamente, o material híbrido constituído de sílica modificada com o novo silanizante contendo o grupo dicitclohexilguanidina demonstrou excelente atividade catalítica para a produção de biodiesel, a partir de óleo de soja e metanol, em condições reacionais brandas tanto em sistema de batelada como em escala semi-piloto de fluxo contínuo.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F.; *Fuel Process Technol* **2008**, 89, 740-748.
2. Carmo, A.C.; Souza, L.K.C.; Costa, C.E.F.; Longo, E.; Zamian, J.R.; Rocha, G.N.F.; *Fuel* **2009**, 88, 461.
3. Cert, A.; Moreda, W.; Pérez, C.M.C.; *J Chromatogr* **2000**, 881, 131.
4. McNeff, C.V.; McNeff, L.C.; Yan, B.; Nowlan, D.; Rasmussen, M.; Gyberg, A.E.; Krohn, B.J.; Fedie, R.L.; Hoye, T.R.; *Appl Catal A: Gen* **2008**, 343, 39.
5. Serio, M.D.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E.; *Energ Fuel* **2008**, 22, 207.
6. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *J Mol Catal A: Chem* **1996**, 109, 37.
7. Faria, E.A.; Ramalho, H.F.; Marques, J.S.; Suarez, P.A.Z.; Prado, A.G.S.; *Appl Catal A: Gen* **2008**, 338, 72.
8. Antunes, W.M.; Veloso, C.O.; Henriques, C.A.; *Catal Today* **2008**, 133, 548.
9. Pinto, A.C.; Guarieiro, L.I.N.; Rezende, M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; Andrade, J.B.; Braz, J.; *J Braz Chem Soc* **2005**, 16, 1313.
10. Castro, I.U.; Stüber, F.; Fabregat, A.; Font, J.; Fortuny, A.; Bengoa, C.; *J Hazard Mater* **2009**, 163, 809.
11. Ciola, R.; *Fundamento de Catálise*; Ed. Moderna: São Paulo, 1981.
12. José, N.M.; Prado, L.A.S.A.; *Quim Nova* **2005**, 28, 281.
13. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *J Mol Catal A: Chem* **1995**, 99, 65.
14. Gelbard, G.; Vielfaure-Joly, F.; *React Funct Polym* **2001**, 48, 65.
15. Leyden, D.E. In *Silanes, Surfaces e Interfaces*; Gordon and Breach Science Publishers: Nova Iorque, 1986.
16. Kusdiana, D.; Saka, S.; *J Chem Eng Jpn* **2001**, 34, 283.

17. Kiss, A.A.; Omota, F.; Dimian, A.C.; Rothenberg, G.; *Top Catal* **2006**, 40, 141.
18. Basha, S.A.; Gopal, K. R.; Jebaraj, S.; *Renew Sust Energ Rev* **2009**, 13, 1628.
19. Kulkarni, M.G.; Dalai, A.K.; *Ind Eng Chem Res* **2006**, 45, 2901.
20. Varese, R.; Varese, M.; *Oils Relat Mater* **1996**, 7, 816.
21. Holbein, B.E.; Stephen, J.D.; Layzell, D.B.; *Canadian Biodiesel Initiative*; Biocap Canada: Canada, 2004.
22. Leung, D.Y.C.; Wu, X.; Leung, M.K.H.; *Appl Energ* **2010**, 87, 1083.
23. Shay, E.G.; *Biomass Bioenerg* **1993**, 4, 227.
24. Klass, L.D.; *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*; Academic Press: New York, 1998, p 1-2.
25. CAST; *Bioenergy: Pointing to the future*; Council for Agricultural Science and Technology: Ames, 2004.
26. FAO; *FAO and bioenergy*; FAO: Rome, 2007.
27. Caldwell, J.; *Fueling a new farm economy: Creating incentives for biofuels in agriculture and trade policy*; Center for American Progress: Washington, 2007.
28. National Biodiesel Board; In: *Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos*; Instituto de Tecnologia do Paraná: Curitiba, 1998, p 42.
29. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; *Quim Nova* **2007**, 30, 667.
30. Lang, X.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; Reaney, M.J.; Hertz, P.B.; *Bioresource Technol* **2001**, 80, 53.
31. Patil, P.D.; Deng, S.; *Fuel* **2009**, 88, 1302.
32. Gui, M.M.; Lee, K.T.; Bhatia, S.; *Energy* **2008**, 33, 1646.
33. Kansedo, J.; Lee, K.T.; Bhatia, S.; *Fuel* **2009**, 88, 1148.
34. Ugarte, D.G.T.; Ray, D.E.; *Biomass Bioenerg* **2000**, 18, 291.

35. Serio, M.D.; Cozzolino, M.; Giordano, M.; Tesser, R.; Patrono, P.; Santacesaria, E.; *Ind Eng Chem Res* **2007**, 46, 6379.
36. Ramos, L.P.; In: *Anais do Congresso Brasileiro de Soja*; Centro Nacional de Pesquisa Agropecuária: Londrina, 1999, p 233.
37. Bondioli, P.; *Topics in Catalysis* **2004**, 27, 77.
38. Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; *Quim Nova* **2007**, 30, 2068.
39. Ma, F.; Hanna, M.A.; *Bioresource Technol* **1999**, 70, 15.
40. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R.M.; *J Braz Chem Soc* **1998**, 9, 199.
41. Meher, L.C.; Vidya, D.S.; Naik, S.N.; *Renew Sust Energ Rev* **2006**, 10, 248.
42. Neto, P.R.C.; Rossi, L.F.S.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P.; *Quim Nova* **2000**, 23, 531.
43. Ma, F.; Clements, L.D.; Hanna, M.A.; *Ind Eng Chem Res* **1998**, 37, 3768.
44. Lang, X.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; Reaney, M.J.; Hertz, P.B.; *Bioresource Technol.* **2001**, 80, 62.
45. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H.; *J Am Oil Chem Soc* **1986**, 63, 1375.
46. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, M.; *J Braz Chem Soc* **1998**, 9, 190.
47. Nascimento, M.G.; Neto, P.R.C.; Mazzuco, L.M.; *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento* **2001**, 19, 28.
48. Encinar, J.M.; González, J.F.; Rodríguez, J.J.; Tejedor, A.; *Energ Fuel* **2002**, 16, 443.
49. Nouredini, H.; Medikonduru, V.; *J Am Oil Chem Soc* **1997**, 74, 419.
50. Fernando, S.; Hanna, M.; *Energ Fuel* **2004**, 18, 1695.
51. Boocock, D.G.B.; Konar, S.K.; Mao, V.; Lee, C.; Buligan, S.; *J Am Oil Chem Soc* **1998**, 75, 1167.
52. Hartman, L.; *J Am Oil Chem Soc* **1956**, 78, 129.
53. Liu, K.S.; *J Am Oil Chem Soc* **1994**, 71, 1179.

54. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.; *J Am Oil Chem Soc* **1984**, 61, 1638.
55. Nye, M.J.; Williamson, T.W.; Deshpande, S.; Schrader, J.H.; Snively, W.H.; Yurkewich, T.P.; *J Am Oil Chem Soc* **1983**, 60, 1598.
56. Xie, W.; Peng, H.; Chen, L.; *Appl Catal A: Gen* **2006**, 300, 67.
57. Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J.A.; *Catal Today* **2005**, 106, 190.
58. Kulkarni, M.G.; Gopinath, R.; Meher, L.C.; Dalai, A.K.; *Green Chem* **2006**, 8, 1056.
59. Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S.; Piao, X.; *Fuel* **2008**, 87- 216.
60. Haas, M.J.; *Fuel Process Technol* **2005**, 86, 1087.
61. Lou, W.; Zong, M.; Duan, Z.; *Bioresource Technol* **2008**, 99, 8752.
62. da Silva, R.B.; Neto, A.F.L.; dos Santos, L.S.S.; Lima, J.R.O.; Chaves, M.H.; dos Santos, Jr.J.R.; *Bioresource Technol* **2008**, 99, 6793.
63. Arzamendi, G.; Campo, I.; Arguiñarena, E.; Sánchez, M.; Montes, M.; Gandía, L.M.; *Chem Eng J* **2007**, 134, 123.
64. Xie, W.; Huang, X.; Li, H.; *Bioresource Technol.* **2007**, 98, 936.
65. Dossin, T.F.; Reyniers, M.F.; Marin, G.B.; *Appl Catal B: Environ.* **2006**, 61, 35.
66. Kim, H.J.; Kang, B.S.; Kim, M.J.; Park, Y.M.; Kim, D.K.; Lee, J.S.; Lee, K.Y.; *Catal Today* **2004**, 93, 315.
67. Suppes, G.J.; Dasari, M.A.; Daskocil, E.J.; Mandiky, P.J.; Goff, M.J.; *Appl Catal A: Gen* **2004**, 257, 213.
68. Cantrell, D.G.; Gillie, L.J.; Lee, A.F.; Wilson, K.; *Appl Catal A: Gen* **2005**, 287, 183.
69. Helwani, Z.; Othman, M.R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W.J.N.; *Appl Catal A: Gen* **2009**, 363, 1.
70. MacLeod, C.S.; Harvey, A.P.; Lee, A.F.; Wilson, K.; *Chem Eng J* **2008**, 135, 63.

71. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.; Suwannkarn, K.; Bruce, D.; Goodwin, J.; *Ind Eng Chem Res* **2005**, 44, 5353.
72. Wilson, K.; Adams, D.J.; Rothenberg, G.; Clark, J.H.; *J Mol Catal. A: Chem* **2000**, 159, 309.
73. Zhang, Y. Dube, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M.; *Bioresource Technol* **2003**, 90, 229.
74. Mbaraka, J.K.; Shanks, B.H.; *J Catal* **2005**, 229, 365.
75. Ebiura, T.; Echizen, T.; Ishikawa, A.; Murai, K.; Baba, T.; *Appl Catal A: Gen* **2005**, 283, 111.
76. Cantrell, D.G.; Gillie, L.J.; Lee, A.F.; Wilson, K.; *Appl Catal A: Gen* **2005**, 287, 183.
77. Lukic, I.; Krstic, J.; Javanovic, D.; Skala, D.; *Bioresource Technol*, **2009**, 100, 4690.
78. Granados, M.L.; Alonso, D.M.; Sadaba, I.; Mariscal, R.; Ocon, P.; *Appl Catal B: Environ* **2009**, 89, 265.
79. Philippou, A.; Anderson, M.W.; *J Catal* **2000**, 189, 395.
80. Philippou, A.; Rocha, J.; Anderson, M.W.; *Catal Lett*. **1999**, 57, 151.
81. Davis, R.J.; Doscocil, E.J.; Bordawekar, S.; *Catal Today* **2000**, 62, 241.
82. Suppes, G.J.; Dasari, M.A.; Doscocil, E.J.; Mankidy, P.J.; Goff, M.J.; *Appl Catal A: Gen* **2004**, 257, 213.
83. Davydov, A.A.; Shepotko, M.L.; Budneva, A.A.; *Catal Today* **1995**, 43, 25.
84. Liang, X.; Gao, S.; Wu, H.; Yang, J.; *Fuel Proces Technol* **2009**, 90, 701.
85. Kouzu, M.; Yamanaka, S.; Hidaka, J.; Tsunomori, M.; *Appl Catal A: Gen* **2009**, 355, 94.
86. Wang, Y.; Hu, S.Y.; Guan, Y.P.; Han, H.; *Catal Lett* **2009**, 131, 574.
87. Othman, M.R.; Kim, J.; *J Sol-Gel Sci Technol* **2008**, 47, 274.
88. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; *Catal Today* **1991**, 11, 173.

89. Shumaker, J.L.; Crofcheck, C.; Tackett, S.A.; Jimenez, E.S.; Crocker, M.; *Catal Lett* **2007**, 115, 56.
90. Li, E.; Xu, Z.P.; Rudolph, V.; *Appl Catal B: Environ* **2009**, 88, 42.
91. Brito, A.; Borges, M.E.; Garín, M.; Hernández, A.; *Energ Fuel* **2009**, 23, 2952.
92. Weinstock, L.M.; Stevenson, J.M.; Tornellini, S.A.; Pan, S.H.; Utne, T.; Jobson, R.B.; Reinhold, D.F.; *Tetrahedron Lett* **1986**, 27, 3845.
93. Cheng, S.S.; Zhang, Z.G.; Liu, X.S.; Huang, T.; *Jiangxi Chem* **2003**, 2, 1.
94. Bo, X.; Guomin, X.; Lingfeng, C.; Ruiping, W.; Lijing, G.; *Energ Fuel* **2007**, 21, 3109.
95. Lingfeng, C.; Guomin, X.; Bo, X.; Guangyuan, T.; *Energ Fuel* **2007**, 21, 3740.
96. Teng, G.; Gao, L.; Xiao, G.; Liu, H.; *Energ Fuel* **2009**, 23, 4630.
97. Xie, W.; Li, H.; *J Mol Catal A: Chem* **2006**, 255, 1.
98. Samart, C.; Sreetongkittikul, P.; Sookman, C.; *Fuel Process Technol* **2009**, 90, 922.
99. Raab, V. Harms, K.; Sundermeyer, J.; Kovacevic, B.; Maksic, Z.B.; *J Org Chem* **2003**, 68, 8790.
100. Raab, V.; Kipke, J.; Gschwind, R.M.; Sundermeyer, J.; *Chemistry* **2002**, 8, 1682.
101. Bromberg, J.; Fasoli, E.; Alvarez, M.; Hatton, T.A.; Barletta, G.L.; *React Funct Polym* **2010**, 70, 433.
102. Sales, J.A.A.; Prado, A.G.S.; Airoidi, C.; *Polyhedron* **2002**, 21, 2647.
103. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J Am Chem Soc* **1938**, 60, 309.
104. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J Am Chem Soc* **1951**, 73, 373.
105. Holcapek, M.; Jandera, P.; Fischer, J.; Proles, B.; *J Chromatogr A* **1999**, 858, 13.
106. Lin, R. Y.; Chen, B. S.; Chen, G. L.; Wu, J. Y.; Chiu, H. C.; Suen, S. Y.; *J Membrane Sci* **2009**, 326, 117.
107. Joshi, G. V.; Patel, H. A.; Kevadiya, B. D.; Bajaj, H. C.; *Appl Clay Sci* **2009**, 45, 248.

108. Sercheli, R.; Vargas, R. M.; Schuchardt, U.; *J Am Oil Chem Soc* **1999**, 76, 1207.
109. Tomita, K.; Ida, H.; *Polymer* **1973**, 14, 55.
110. Ravindranath, K.; Mashelkar, R.A.; *J Polym Sci: Polym Chem Ed* **1982**, 20, 3447.
111. Altiokka, M.R.; Odes, E.; *Appl Catal A: Gen* **2009**, 362, 115.
112. Sim, W.S.; Gardner, P.; King, D.A.; *J Phys Chem* **1995**, 99, 1602.

## PROPOSTAS DE ATIVIDADE FUTURAS

A partir dos resultados apresentados e discutidos aqui, podem-se propor como continuação ao presente trabalho as seguintes atividades:

- Sintetizar novos silanizantes a partir de carbodiimidas contendo diferentes cadeias carbônicas e reagentes contendo os grupos amina e trimetoxisilano ligados a radical com diferentes comprimentos de cadeia carbônica;
- Atestar a atividade catalítica destes compostos orgânicos em meio homogêneo para a transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol;
- Suportar estes silanizantes na superfície de diferentes estruturas porosas;
- Caracterizar os sólidos híbridos obtidos por técnicas físico-químicas indicativas dos aspectos texturais e estruturais;
- Aplicar estes sólidos como catalisadores heterogêneos para a transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol em sistemas de batelada e escala semi-piloto de fluxo contínuo;
- Melhorar o sistema reacional em escala semi-piloto de fluxo contínuo para aumentar a conversão do óleo a ésteres metílicos/etílicos nesse sistema.

## ANEXOS

### 1 COMPLEMENTAÇÃO DOS RESULTADOS

A identificação completa dos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR do novo silanizante 3-(N,N'-díciclohexilguanidina)-propiltrimetoxissilano encontra-se a seguir:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,23 (singleto, 2H, NH); 3,50 (singleto, 9H,  $\text{OCH}_3$ ); 3,20-3,09 (multiplete, 2H, NCH anel); 2,93 (triplete, 2H,  $J= 7.2$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ); 1,92-1,76 (multiplete, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1,74-1,44 (multiplete, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 1,36-1,00 (multiplete, 10H,  $\text{CH}_2$ ); 0,65-0,55 (multiplete, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 150,4 ( $\text{NNC}=\text{N}$ ); 77,2 ( $\text{OCH}_3$ ); 50,7 and 50,0 ( $\text{NCH}_2$  e NCH anel); 33,9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 25,5; 24,7 e 23,8 ( $\text{CH}_2$  anel); 6,1 ( $\text{SiCH}_2$ ).

### 2 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

#### 2.1 DEPÓSITO DE PATENTE

Pedido de Depósito junto ao INPI em Novembro de 2010: "CATALISADORES BASEADOS EM GUANIDINAS, HOMOGÊNEOS OU HETEROGÊNEOS SUPORTADOS": Balbino, J.M.; Menezes, E.; Cataluna, R.; Ebeling, G.; Dupont, J.

#### 2.2 ARTIGO ENVIADO PARA PUBLICAÇÃO

Balbino, J.M.; Menezes, E.W.; Cataluña, R.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Silica-Supported Guanidine Catalyst for Continuous Flow Biodiesel Production, Green Chemistry, 2010, 07.12.2010, Submetido.