



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***SÍNTESE DE CATALISADORES UTILIZANDO  
GARRAFA PET PARA A PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL***

JULIANA KELLY DIONÍZIO DE SOUZA

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB

Setembro/2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***SÍNTESE DE CATALISADORES UTILIZANDO  
GARRAFA PET PARA A PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL***

**JULIANA KELLY DIONÍZIO DE SOUZA\***

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Orgânica.

1º Orientador: Prof. Dr. Petrônio Filgueiras Athayde Filho

2º Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iêda Maria Garcia dos Santos

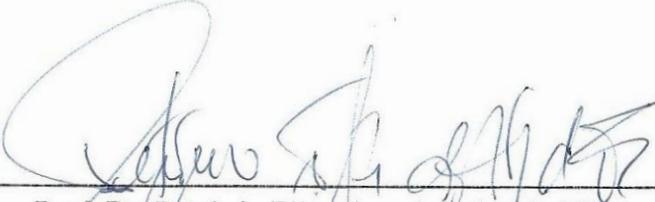
\*Bolsista CAPES

João Pessoa – PB

Setembro/2012

# “Síntese de Catalisadores Utilizando Garrafa PET para a Produção de Biodiesel”.

Dissertação de Mestrado de Juliana Kelly Dionizio de Souza aprovada pela banca examinadora em 17 de setembro de 2012:



---

Prof. Dr. Petrónio Filgueiras de Athayde Filho  
Orientador/Presidente



---

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos  
2ª. Orientadora



---

Profa. Dra. Adriana Almeida Cutrim  
Examinadora



---

Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Examinador

## **Dedicatória**

Dedico esta dissertação a Danilo da Nobrega Santos, por sempre estar ao meu lado nos momentos mais difíceis e a minha querida filha Kemelly.

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus, por ter concebido a minha vida, juntamente com minha mãe, Dalva Lúcia de Sousa e com meu Pai José Dionízio Filho.
- Aos meus pais de coração, Zenildo Henrique da Silva e Francisca Lucineide Fernandes da Silva, pelo o apoio, a ajuda e sobre tudo a confiança que depositaram em mim, pois sem vocês não estaria onde estou.
- Ao inesquecível Prof. Abdoral (*in memorian*) do departamento de matemática da Universidade Federal da Paraíba-UEPB, pela sua amizade e os seus eternos ensinamentos os quais nunca vou esquecer.
- Ao meu noivo Danilo da Nóbrega Santos, pela enorme paciência e carinho.
- Ao Prof. Dr. Petrônio Filgueiras Athayde Filho, pela sua orientação, incentivo e toda confiança em mim depositada para o desenvolvimento desse trabalho.
- A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iêda Maria Garcia dos Santos, pelos ensinamentos e orientações no desenvolvimento desse trabalho.
- Ao Prof. Dr. Bruno de Freitas Lira, pela atenção nos momentos de dúvidas.
- Aos Prof. Dr. Jakcson do Laboratório de Solidificação Rápida do Centro de Tecnologia da UEPB, por ter cedido as análise de Microscopia Eletrônica de Varedura-MEV. Prof. Tibério, por sua enorme paciência ao operar o MEV para as análises morfológicas dos catalisadores.
- A todos os professores do Departamento de Química-DQ e do Programa de Pós Graduação em Química-PPGQ em especial a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Vale, Prof. Dr. Júlio Rebouças, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ilda Toscano, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Regiane, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bichinho, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elizete,

Prof. Dr. Edvan pelos ensinamentos no decorrer de todos esses anos.

- Aos membros da Banca de qualificação, Prof. Dr. Ary da Silva Maya e Prof. Dr. José Rodrigues, pelas as críticas construtivas e pela compreensão;
- Ao Laboratório de Tecnologia Farmacêutica-LTF e ao Laboratório de Combustíveis e Materiais-LACOM, por sempre estarem de prontidão na realização dos testes e concessão dos materiais solicitados.
- Agradeço em especial a Helivaldo Diogenes da Silva e Helton Jader, por proporcionado anos de amizade e fidelidade. Amo muito vocês!
- Agradeço aos amigos do Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica-LPBS e agregados que sempre estiveram ao meu lado: Alexsandro, Cleinaldo, Maria Cláudia (Milk), Daniela Iris, Juliana Figueiroa (Maga), Marília Gabriela, Matheus Holanda (Chuchu), Normando, Paulo Henrique (PH), Rafael, Rogério, Severino, Yuri, Clarissa Maia, Isabelle Peixoto e Higo Lima pela ajuda, incentivo, parceria, companheirismo nos momentos mais estressantes, pois sem vocês, este trabalho não teria sido da forma que foi.
- Aos meus amigos do LACOM: Ana Rosa, Augustos, Gerlane (Lane), Ana Rita Ferreira, Andrea Suame, Diego, Iago, Alex, Arnayra, Dani, Fátima, Kleber, Laís, Suelen, Yolanda, pela amizade.
- Aos meus amigos: Luana, Ana Valesca, Naiara Misa, Daniel da Nóbrega, Darlan Patrício, Saloana, Wagner André, Renner, Anabel, Danielle, Karla, Isabel, Ana Paula, Maria, Tâmara, Marcos Pequeno pelo companheirismo e amizade.
- A CAPES/REUNI, pelo o apoio financeiro.
- A Universidade Federal da Paraíba-UFPB.

A todos, muito obrigada!!!

*"Quando tudo está perdido, sempre existe um caminho  
Quando tudo está perdido, sempre existe uma luz..."*

*(A Via Láctea - Renato Russo)*

**Título:** Síntese de catalisadores utilizando garrafa PET para a produção de biodiesel.

## RESUMO

A catálise heterogênea é uma alternativa promissora para resolver os problemas ambientais encontrados na catálise homogênea, pois permite o uso contínuo do catalisador até sua desativação e minimiza a geração de efluentes. Neste sentido, este trabalho visa em sintetizar, otimizar e avaliar a atividade de catalisadores heterogêneos, utilizando a garrafa PET pós-consumo como matéria prima na síntese da fase ativa e  $\text{SiO}_2$  como suporte catalítico para a reação de transesterificação com óleo de soja. Os catalisadores foram obtidos pelo método de impregnação utilizando o metanol como solvente. A fase ativa, os catalisadores e o suporte catalítico foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS, análise térmica (TG), e medida de área superficial (BET). Os biodieseis foram sintetizados utilizando uma razão molar de 1:9 (óleo de soja: metanol), 0,1 g da fase ativa como catalisador a temperatura ambiente e 1,2 g dos catalisadores sintetizados a 75 °C, onde suas viscosidades cinemáticas foram medidas. Todos os catalisadores foram efetivos na síntese do biodiesel, pois promoveu a redução de viscosidade do óleo de soja utilizado, no qual mostrou um indicativo que a reação de transesterificação ocorreu, dentre todos os biodieseis sintetizados o catalisador que mais se destacou foi o 30%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /70%- $\text{SiO}_2$ , onde obteve-se a maior redução de viscosidade com um menor tempo reacional. Os testes de qualidade foram feitos para o Bio 1h-30%, o qual mostrou estar dentro dos parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). O experimento de reuso do catalisador utilizado na síntese do Bio 1h-30%, mostrou que a atividade catalítica é reduzida devido ao possível fenômeno de lixiviação, então estudos preliminares foram propostos para estudar a possível lixiviação da fase ativa.

**Palavras-Chave:** Catálise heterogênea, PET, impregnação.

**Title:** Synthesis of PET bottle using catalysts for biodiesel production

### **ABSTRACT**

The heterogeneous catalysis is a promising alternative to solve the environmental problems found in homogeneous catalysis, because it allows the continuous use of the catalyst until its deactivation and minimizes the generation of effluents. Thus, this work aims to synthesize, optimize and evaluate the activity of heterogeneous catalysts, using PET bottles as a starting material in the synthesis of the active phase and SiO<sub>2</sub> as catalyst support for the transesterification reaction of soybean oil. The catalysts were obtained by an impregnating reaction using methanol. The active phase, the catalysts and catalyst support were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared (IR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and EDS, thermal analysis (TG) and measurement surface area (BET). The biodiesels have been synthesized using a molar ratio of 1:9 (soybean oil: methanol), 0,1 g of active phase as catalyst (room temperature) and 1,2 g of the catalysts synthesized at 75 °C, where its kinematic viscosities were measurements. All catalysts were effective in the synthesis of biodiesel because the viscosity reduction of soybean oil used was very significant, indicating that may have occurred the transesterification process, among all biodiesels synthesized the catalyst that stood out was the 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70% SiO<sub>2</sub>, which was obtained greater viscosity reduction at a lower reaction time. The quality tests were made for 1h Bio-30%, which proved to be inside the parameters established by the Agência Nacional de Patr leo (ANP). The experiment reuse of the catalyst used in the synthesis of Bio-1h 30%, showed that the catalytic activity is reduced due to possible leaching phenomenon, then preliminary studies have been proposed to study the possible leaching of the active phase.

**Keywords:** heterogeneous catalysis, PET, impregnating.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral.....	22
2.2. Objetivos Específicos.....	22
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1. Biodiesel.....	24
3.2. Reação de Transesterificação.....	25
3.2.1. Mecanismo de Reação de Transesterificação em Meio Básico..	27
3.3. Catalisadores.....	27
3.3.1. Politereftalato de Etileno – (PET).....	31
3.3.2. Suporte Catalítico.....	33
3.4. Taxa de Conversão por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	36
4. METODOLOGIA.....	39
4.1. Obtenção do Sistema Catalítico.....	39
4.1.1. Obtenção do Tereftalato de Potássio (TFK) por Despolimerização do PET.....	39
4.1.2. Obtenção do tereftalato de potássio calcinado (TFK calcinado)	40
4.1.3. Obtenção do Suporte Catalítico Ativado.....	40
4.1.4. Obtenção e Otimização dos Catalisadores Impregnados.....	40
4.2. Caracterização do Sistema Catalítico.....	41
4.2.1. Análise Térmica (TG/DTA).....	41
4.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	42
4.2.3. Difração de Raios-X (DRX).....	42
4.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	43
4.2.5. Espectroscopia Raman.....	43
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.....	44
4.2.7. Análise de Área Superficial Utilizando a Equação de BET.....	44
4.3. Síntese dos Biodieseis.....	44

4.3.1. Transesterificação do Óleo de Soja com o TFK Calcinado.....	44
4.3.2. Reação de Transesterificação do Óleo de Soja com os Catalisadores Impregnados.....	45
4.2.3. Reação de Transesterificação do Óleo de Soja com o Suporte Catalítico.....	45
4.4. Técnica e Caracterização do Óleo de soja e dos Biodieseis.....	46
4.4.1. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	46
4.4.2. Viscosidade Cinemática.....	46
4.4.3. Massa Específica.....	47
4.4.4. Teor de água em mg/kg.....	47
4.4.5. Ponto de Entupimento de Filtro à Frio (PEFF).....	47
4.4.6. Estabilidade à Oxidação a 110 °C – Rancimat.....	48
4.4.7. Ponto de Névoa (PN) e Ponto de Fluidez (PF).....	32
4.5. Estudos Preliminares Sobre Lixiviação e o Reuso do Catalisador Utilizado na Síntese do Bio 1h-30%.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1. Caracterização do Sistema Catalítico.....	51
5.1.1. Caracterização do TFK obtido da garrafa PET.....	51
5.1.2. Caracterização do TFK Formado Após Calcinação.....	55
5.1.3. Caracterização do Suporte Catalítico Ativado.....	60
5.1.4. Caracterização dos Catalisadores Impregnados.....	62
5.2. Caracterização do Óleo de Soja e dos Biodieseis.....	75
5.2.1. Caracterização do Óleo de Soja.....	75
5.2.2. Caracterização dos Biodieseis.....	80
5.2.2.1. Reação de Transesterificação com o Suporte Catalítico.....	80
5.2.2.2. Biodiesel Obtido a Partir da Reação de Transesterificação com o K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	81
5.2.2.3. Biodieseis Obtidos a Partir dos Catalisadores Impregnados.....	82

5.2.2.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	86
5.3. Identificação do Melhor Catalisador.....	89
5.3.1. Testes dos Parâmetros de Qualidade.....	89
5.4. Estudos de Pós-Reação Realizados no Catalisador Bio 1h-30%...	90
5.4.1. Estudo de Lixiviação do Catalisador Utilizado na Síntese do Bio 1h-30%.....	90
5.4.2. Experimento de Reuso do Catalisador Utilizado na Síntese do Bio 1h-30%	92
6. CONCLUSÃO.....	95
7. PROPOSTAS FUTURAS.....	97
8. REFERÊNCIAS.....	99
ANEXOS.....	112

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reação de Transesterificação.....	26
Figura 3.2. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo.....	28
Figura 3.3. Esquema da estrutura da sílica gel destacando os grupos silanol germinal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3).....	35
Figura 3.4. Desidratação da superfície da sílica na formação do grupo siloxano.....	35
Figura 5.1. Espectro na região do infravermelho do TFK obtido da reação de despolimerização do PET.....	52
Figura 5.2. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do TFK.....	53
Figura 5.3. Fórmula molecular do TFK .....	53
Figura 5.4. Curva da Análise Termogravimétrica (-TGA) e Análise Térmica Diferencial (-DTA) do TFK.....	54
Figura 5.5. Infravermelho do K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (fase ativa) obtido da calcinação do TFK.....	57
Figura 5.6. Espectro Raman da fase ativa na região de a) 550- 1600 cm <sup>-1</sup> , b) 650-730 cm <sup>-1</sup> e c) 1410-1450 cm <sup>-1</sup> .....	58
Figura 5.7. Difratoograma de Raios-X da fase ativa (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	60
Figura 5.8. Espectro na região do infravermelho da sílica gel usada como suporte catalítico.....	61
Figura 5.9. Difratoograma de raios-X da sílica gel utilizada como suporte catalítico.....	62
Figura 5.10. Difratoogramas de raios-X dos materiais.....	63
Figura 5.11. Espectro na região do infravermelho dos materiais.....	65
Figura 5.12. Fotomicrografia do catalisador de 10%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /90%-SiO <sub>2</sub> .	67
Figura 5.13. Fotomicrografia do catalisador de 30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub> .	68
Figura 5.14. Fotomicrografia do catalisador de 50%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%-SiO <sub>2</sub> .	69
Figura 5.15. Área mapeada do catalisador de 20%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /80%-SiO <sub>2</sub> ...	70
Figura 5.16. Mapeamento dos elementos que constitui o catalisador de 20%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /80%-SiO <sub>2</sub> .....	71

Figura 5.17. Área mapeada do catalisador de 30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub> ...	72
Figura 5.18. Mapeamento dos elementos que constitui o catalisador de 30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub> .....	73
Figura 5.19. Espectro obtido do catalisador de 20%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /80%-SiO <sub>2</sub> por microanálise de raios-X.....	74
Figura 5.20. Espectro obtido do catalisador de 30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub> por microanálise de raios-X.....	74
Figura 5.21. Provável estrutura do triacilglicerídeo com prótons em diferentes ambientes químicos.....	76
Figura 5.22. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do Óleo de Soja.....	79
Figura 5.23. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do a) - óleo de soja e b) - reação de 24h com o suporte catalítico.....	81
Figura 5.24. Produto da transesterificação com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	82
Figura 5.25. Comportamento da viscosidade em relação ao tempo de reacional.....	85
Figura 5.26. Espectros de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja e dos biodieseis sintetizados.....	87
Figura 5.27. Espectros de infravermelho do catalisador 30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub> antes e após sua utilização.....	81
Figura 5.28. Difrátogramas de raios-X do catalisador 30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub> antes e após sua utilização.....	92
Figura 5.29. RMN <sup>1</sup> H da reação de reutilização do catalisador de 30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub> .....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Relação (m/m) de TFK calcinado e a SGTA.....	41
Tabela 5.1. Análise quantitativa de Fluorescência de raios-X da fase ativa calcinada.....	55
Tabela 5.2. Representações irredutíveis para simetria $C_{2v}$ do $K_2CO_3$ ....	56
Tabela 5.3. Área superficial e tamanho de partícula.....	75
Tabela 5.4. Conjunto de sinais e o $\delta$ dos grupos característicos do ácido linoleico.....	77
Tabela 5.5. Redução das viscosidades (%) do óleo de soja transesterificado com os catalisadores otimizados.....	83
Tabela 5.6. Reações selecionadas para análise de RMN $^1H$ .....	86
Tabela 5.7. Taxa de conversão das reações catalisadas com a fase ativa e todos catalisadores impregnados.....	88
Tabela 5.8. Testes dos Parâmetros de qualidade do Bio 1h-30%.....	90

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;  
ASTM – American Society for Testing and Materials;  
B2 – 2% de biodiesel e 98% de diesel fóssil;  
B5 – 5% de biodiesel e 95% de diesel fóssil;  
CDCl<sub>3</sub> – Clorofórmio deuterado;  
DRX – Difração de raios-X;  
EG – Etileno glicol;  
FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (Methyl Esters of Fatty Acids);  
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards;  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;  
NC – Número de Cetano;  
PI – Período de Indução;  
PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;  
PP – Polipropileno;  
PVC - Cloreto de Polivinilo (Polyvinyl chloride);  
RMN <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética de Hidrogênio;  
SE – Secondary Electron (Elétrons Secundários);  
TPA – Ácido Tereftálico;  
TFK – Tereftalato de Potássio;  
SGAT – Sílica gel ativada termicamente.

# *Capítulo 1*

## *INTRODUÇÃO*

## 1. INTRODUÇÃO

A crise global de combustível em 1970 conscientizou muitos países de sua vulnerabilidade ao embargo e escassez do combustível fóssil (HANSEN *et al.*, 2005).

Nas últimas décadas a substituição desses combustíveis fósseis tem ganhado grandes destaques não só pelo fator econômico, mas também pelo fator ambiental, pois esses combustíveis são constituídos por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos, sendo que alguns compostos apresentam também enxofre, oxigênio e nitrogênio em sua composição (FARIAS *et al.*, 2007). O uso de combustíveis fósseis é a principal causa do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Atualmente, o biodiesel destaca-se por ser uma alternativa para substituir o combustível fóssil, pois se assemelha quimicamente ao diesel na qualidade de injeção expressa pelo número de cetano (NC). Muitas outras propriedades são igualmente importantes para demonstrar a adequação do biodiesel como combustível alternativo, dentre elas o calor de combustão, o ponto de fluidez, a viscosidade (cinemática), a estabilidade à oxidação e a lubrificidade figuram entre as mais importantes (KNOTHE *et al.*, 2006).

A alta viscosidade dos óleos vegetais e gorduras animais justifica a razão do abandono do seu emprego como combustíveis alternativos. A viscosidade de materiais graxos é cerca de 10 vezes maior do que a do diesel (XIE *et al.*, 2007), o que conduz a sérios problemas operacionais nos motores diesel como a ocorrência de depósitos em várias partes do motor (KNOTHE *et al.*, 2006).

Para a utilização de óleos vegetais como combustíveis é necessário que estes sejam submetidos a processos químicos para a redução de sua viscosidade e assim permitir o uso em motores diesel. Os métodos utilizados para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais são o uso de

misturas binárias com o diesel, a pirólise ou craqueamento, a emulsificação e a transesterificação.

A transesterificação também conhecida como alcoolise, é normalmente realizada em solução homogênea básica como hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) ou de catalisadores ácidos de *Bronsted*. O processo catalisado por ácidos utiliza frequentemente ácido sulfônico ou clorídrico como catalisadores. No entanto, o tempo de reação é muito longo (48-96 h) e necessita de uma elevada razão molar (30-150:1 mol%) de metanol para o óleo (XIE *et al.*, 2006).

Como a atividade catalítica em meio básico é mais efetiva do que a de um catalisador ácido, a rota de catálise básica é preferencial para a reação de transesterificação, e é assim, mais utilizada comercialmente. No entanto, no modo homogêneo convencional a remoção dos catalisadores básicos após a reação é um grande problema (XIE *et al.*, 2006).

Espera-se que catalisadores homogêneos convencionais sejam substituídos no futuro próximo pelos catalisadores heterogêneos. Tal estratégia oferece vantagens técnicas ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina (CORDEIRO, 2011).

Entre os catalisadores heterogêneos, o carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) puro (ARZAMENDI *et al.*, 2008) ou suportado em alumina (XIE *et al.*, 2006; ALONSO *et al.*, 2007), compostos de potássio depositados em diferentes suportes também foram investigados para a produção de biodiesel na reação de transesterificação e mostraram ótimas conversões (JITPUTTI *et al.*, 2006; MACLEOD *et al.*, 2008; TRAKARNPRUK *et al.*, 2008; XIE *et al.*, 2007). A reciclagem, a caracterização química após o uso e a lixiviação de espécies químicas que promovem processos homogêneos não têm sido enfatizados na literatura (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Outro grande problema ambiental é a garrafa PET pós-consumo que apesar das diversas aplicações, 45% do total produzido ainda não é

reaproveitada (ALVES *et al.*, 2012). Então, o problema da poluição gerada pela garrafa PET tem despertado grande preocupação e junto aos fatores econômicos como o preço do petróleo, estimulam o desenvolvimento da sua reciclagem (DI SOUZA *et al.*, 2008).

A utilização de fontes de potássio como catalisador obtido através da despolimerização básica do politereftalato de etileno (PET) pós-consumo para produção de biodiesel nunca foi reportada antes pela literatura, logo neste trabalho, o tereftalato de potássio que é obtido da despolimerização da garrafa PET, será calcinado e caracterizado para utiliza-lo como fase ativa. Então, serão desenvolvidos catalisadores heterogêneos a base de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), pois a fonte de potássio obtida da garrafa PET foi o  $K_2CO_3$  caracterizado por espectroscopia de IV, fluorescência de raios-X, difração de raios-X e espectroscopia Raman, utilizando sílica gel ( $SiO_2$ ) como suporte catalítico para a reação de transesterificação do óleo de soja com o metanol.

# *Capítulo 2*

## *OBJETIVOS*

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O trabalho tem como objetivo sintetizar, otimizar e avaliar catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação com o metanol utilizando garrafas PET pós-consumos que são descartadas como lixo.

### 2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Despolimerizar o politereftalato de etileno (PET) para obter o tereftalato de potássio;
- ✓ Determinar a temperatura de decomposição da matéria orgânica do tereftalato de potássio;
- ✓ Calcinar o tereftalato de potássio na temperatura de decomposição para obter fontes de potássio como fase ativa;
- ✓ Utilizar suporte catalítico ( $\text{SiO}_2$ ) para aumentar a área superficial da fase ativa utilizando o processo de impregnação com o metanol;
- ✓ Otimizar o catalizador pelo estudo da relação da fase ativa e suporte catalítico (m/m);
- ✓ Avaliar a atividade catalítica através da reação de transesterificação com o metanol observando a redução da viscosidade do óleo de soja utilizado na síntese do biodiesel;
- ✓ Avaliar a taxa de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ );
- ✓ Avaliar os parâmetros de qualidade do biodiesel com a maior redução de viscosidade do óleo de soja, seguindo as normas da ANP;
- ✓ Avaliar a estabilidade dos catalisadores frente ao fenômeno de lixiviação;
- ✓ Realizar estudos de reuso do catalisador mais efetivo na transesterificação.

## *Capítulo 3*

# *FUNDAMENTAÇÃO*

# *TEÓRICA*

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Biodiesel

O uso de combustíveis fósseis é a principal causa do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a temperatura média da Terra aumentará entre 1,8 e 4 °C até o ano de 2100 e isto deverá acelerar o derretimento das geleiras, elevar o nível dos oceanos e provocar intensos furacões. O balanço hídrico do planeta também deverá ser alterado, paralelamente ao índice pluviométrico de várias regiões (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Muito tempo antes da crise energética da década de 70, ou da conscientização relativa a questão ambiental, os óleos vegetais e o petróleo cru ou óleo mineral foram testados em motores *Otto* em uma exposição na cidade de Paris no ano de 1900. A *Companhia Otto* apresentou um pequeno motor diesel que por solicitação do *Governo Francês* onde queriam ser auto-suficiente em geração de energia, foi operado com óleo de amendoim, no qual funcionou da mesma maneira que o óleo mineral (DIESEL *et al.*, 1912). O motor que foi projetado para consumir o óleo mineral foi alimentado e operado com óleo vegetal, sem que tivesse sofrido qualquer modificação técnica (KNOTHE *et al.*, 2006).

A substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis tem ganhado bastante destaques. Atualmente, o biodiesel destaca-se por ser uma alternativa para substituir o combustível fóssil, pois além de ter uma alta compatibilidade com o diesel, apresenta várias vantagens adicionais, como:

- ✓ Ser derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, reduzindo assim nossa atual dependência sobre os derivados do petróleo, preservando suas reservas.
- ✓ Biodegradável.

- ✓ Gera redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão (com exceção dos óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>).
- ✓ Possui um alto ponto de fulgor, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguro.
- ✓ Apresenta excelente lubricidade, fator que vem ganhando importância com o advento de petrodiesel de baixo teor de enxofre, cuja lubricidade é parcialmente perdida durante o processo de produção. A lubricidade ideal deste combustível pode ser restaurada através da adição de baixos teores de biodiesel (1-2 %) (KNOTHE *et al.*, 2006).

No Brasil, a utilização obrigatória de misturas de biodiesel foi estabelecida em janeiro de 2008 pela lei nº 11.097, quando foi determinado que o diesel consumido em todo o país deve conter 2% de biodiesel (B2), com o objetivo de atingir 5% (B5) em janeiro de 2012. Esta lei mobilizou vários segmentos da sociedade brasileira e hoje o país tornou-se o quarto maior produtor de biodiesel, quarto maior consumidor de biodiesel e o terceiro maior produtor do mundo, com uma capacidade de produção estimada em cerca de 5 milhões de toneladas por ano de biodiesel. Por esta razão, o combustível B5 foi antecipado para janeiro de 2010, e o programa é agora reconhecido como um grande sucesso (SANTOS *et al.*, 2011).

Diante disso, várias pesquisas têm sido desenvolvidas para a síntese de biodiesel buscando suprir a demanda energética de todo país.

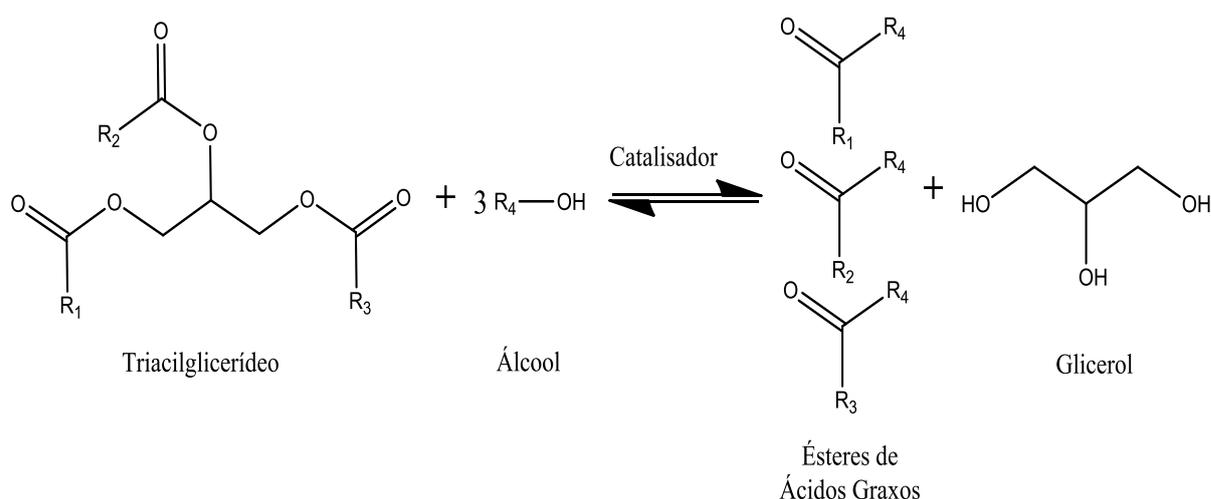
### **3.2. Reação de Transesterificação**

Os óleos vegetais e as gorduras são constituídos de triacilgliceróis. Quimicamente, são cadeias de ésteres graxos longas ligadas ao glicerol (1,2,3-propanotriol), no qual a quantidade de átomos de carbono e insaturações determinam a sua alta viscosidade.

A transesterificação é o método mais adotado para a produção do biodiesel, por ser de fácil reprodução. Nesta reação, óleo vegetal ou gordura

animal reage na presença de um catalisador (ácido ou básico) com um álcool (usualmente de cadeia curta) para produzir os alquil ésteres.

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras (**Figura 3.1**), os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial. Por ter menor cadeia carbônica, uma maior polaridade consistindo em maior reatividade, implicando em menor temperatura, menor tempo reacional e ausência de água (SALES, 2009). Além disso, torna mais fácil o processo de separação do éster da glicerina. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, renovável e produz biodiesel com maior NC e lubricidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool para a remoção da glicerina (LÔBO *et al.*, 2009; SALES, 2009).



**Figura 3.1: Reação de Transesterificação, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> são cadeias carbônicas dos ácidos graxos.**

### 3.2.1. Mecanismo de Reação de Transesterificação em Meio Básico

Na transesterificação, ocorre a substituição da parte alcoólica de um éster por outro álcool, ou seja, o álcool conduz a cisão das moléculas dos triacilglicerídeos, em uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Em relação à catálise heterogênea, diferentes mecanismos são apresentados na literatura, alguns indicam que ocorre a adsorção do álcool na superfície do catalisador enquanto outros consideram que o triacilglicerídeo será adsorvido (SALES, 2010).

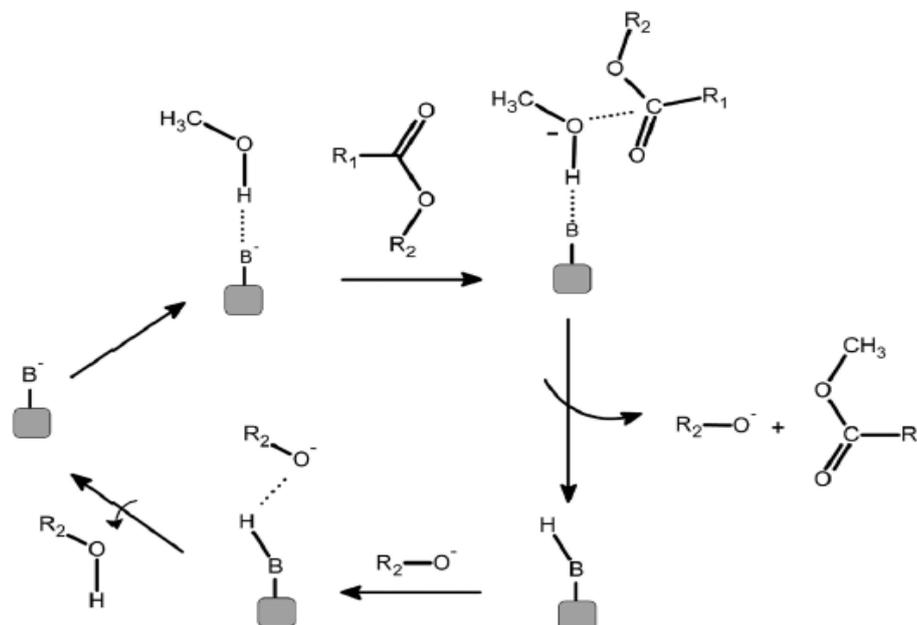
Alguns autores propõem um mecanismo semelhante à catálise homogênea para catalisadores básicos heterogêneos de *Bronsted*, em que a espécie catalítica formada é um alcóxido heterogêneo adsorvido na superfície e que a formação de grupos alcóxidos também é fundamental para catálise heterogênea básica de *Lewis* (DI SERIO *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2006).

Observa-se na **Figura 3.2.**, a interação entre o sítio básico de *Lewis* do catalisador com uma molécula de álcool (metanol) em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO *et al.*, 2011).

### 3.3. Catalisadores

Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. O catalisador homogêneo está presente na mesma fase dos

reagentes enquanto o heterogêneo está em uma fase diferente (ADAMSON *et al.*, 1997 e ATKINS *et al.*, 2006).



**Figura 3.2. Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. "B" representa o sítio básico de Lewis, "R<sub>1</sub>" e "R<sub>2</sub>" são grupos orgânicos. (Adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2011).**

Na escala de laboratório, diversos catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos para a reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol (XIE *et al.*, 2006). O seu desempenho está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nesses materiais (DI SERIO *et al.*, 2008).

Em geral, os catalisadores heterogêneos apresentam elevada concentração de sítios ácidos ou básicos de *Lewis* ou de *Bronsted-Lowry* na sua superfície e esta propriedade tem sido identificada como um fator fundamental para o seu elevado desempenho na síntese de biodiesel (DI SERIO *et al.*, 2007, JACOBSON *et al.*, 2008, SANTOS *et al.*, 2011). Este tipo de composto tem uma estrutura baseada em cátions como ácidos de *Lewis* e ânions do oxigênio exibindo uma basicidade de *Bronsted*. De acordo com ZABETI *et al.*, 2009, quando estes catalisadores sólidos são

utilizados na metanólise de óleos vegetais, eles fornecem sítios de adsorção para o metanol, em que ligações de O-H são prontamente quebrados em ânions metóxidos e cátions de hidrogênio. Os ânions metóxidos gerados reagem com as moléculas de triacilglicerol para fornecer os correspondentes ésteres metílicos (ROTHENBERG *et al.*, 2008).

Várias classes de catalisadores heterogêneos, tais como enzimas suportadas (HERNANDEZ-MARTÍN *et al.*, 2008), óxidos e oxo-sais (JITPUTTI *et al.*, 2006), óxidos impregnados (ARZAMENDI *et al.*, 2007), complexos inorgânicos (ABREU *et al.*, 2004), hidróxidos duplos lamelares (LIU *et al.*, 2008), carboxilatos metálicos (CORDEIRO, 2008), zeólitas (LECLERCQ *et al.*, 2001) e resinas troca-iônicas (LOPEZ *et al.*, 2007) têm sido relatados na literatura como catalisadores ativos para a transesterificação de óleos vegetais.

O  $K_2CO_3$  puro foi notavelmente ativo na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol. A conversão obtida foi de 90% em cerca de 108 min, mas o  $K_2CO_3$  foi muito solúvel em metanol com cerca de 55% dissolvido no final da reação (5 h) (ARZAMENDI *et al.*, 2008).

Aluminas ( $Al_2O_3$ ) carregadas com sais de metais alcalinos com diferentes quantidades de potássio foram utilizados como catalisadores sólidos-básicos eficientes para a reação de transesterificação de óleos vegetais (BENJAPORNKULAPHONG *et al.*, 2009; EBIURA *et al.*, 2005; ALONSO *et al.*, 2007; NOIROJ *et al.*, 2009; VYAS *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2007, 2006; XIE *et al.*, 2006). Alumina não é ativa para a reação de metanólise, mas quando utilizado como suporte catalítico para KI, KF,  $KNO_3$ ,  $K_2CO_3$  ou KOH e ativada a temperaturas elevadas, o catalisador suportado mostra atividade catalítica. XIE *et al.*, 2007, relatam a baixa atividade do  $K_2CO_3/Al_2O_3$  dado pela baixa basicidade comparada com outros compostos de potássio sobre a alumina. O catalisador com 35 wt.% KI suportado sobre  $Al_2O_3$  (calcinado a 500 °C por 3h) teve alta basicidade e maior atividade catalítica. NOIROJ *et al.*, 2009 mostram que o suporte afeta fortemente a atividade do catalisador heterogêneo, tendo verificado

que 51,26% de K (potássio) foi lixiviado para o catalisador KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparando com 3,18% de K (potássio) lixiviado para o KOH/NaY.

O produto da impregnação de proporções de KNO<sub>3</sub> em alumina realizada a 120 ° C por 16 h, foi utilizado como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel, o melhor rendimento em monoésteres foi de 87% utilizando a razão molar (metanol:óleo) de 15:1, sob aquecimento e refluxo por 7 h e 6,5% do catalisador contendo 35% de KNO<sub>3</sub> suportado em alumina (XIE *et al.*, 2006).

Além do KNO<sub>3</sub>, soluções aquosas de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> também foram utilizadas para impregnação de potássio em alumina e o material calcinado foi utilizado na metanólise do óleo de girassol, onde rendimentos da ordem de 99% em mono ésteres metílicos foram obtidos em 1 h de reação com razão molar de 25:1 e 3% de catalisador em relação à massa do material graxo. Experimentos de reuso do catalisador, nas mesmas condições supracitadas, demonstraram que os rendimentos diminuiram para 33; 6,5 e 3,8% quando este foi utilizado pela segunda, terceira e quarta vez, respectivamente. Os autores concluíram, portanto, que os materiais sólidos estavam apenas impregnados com espécies catalíticas que uma vez lixiviadas para o meio reacional, atuaram de forma homogênea na síntese dos monoésteres graxos (ALONSO *et al.*, 2007).

Segundo estudos, o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi usado para a ativação da alumina. Os catalisadores foram sintetizados pelo método *sol-gel* em elevada temperatura, a pressão atmosférica, para a obtenção de xerogel. A atividade dos catalisadores sintetizados foi testada na reação de transesterificação com o óleo de girassol em diferentes temperaturas (80 a 200 °C) e diferentes razões molares (6:1 a 30:1) de metanol em relação à massa do óleo. As análises mostraram que o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ativa a alumina, demonstrando ser bem ativo para a reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol dando uma taxa de conversão de 93% após 15 min de reação. O fenômeno de lixiviação do K (potássio) para a fase do metanol durante a síntese de FAME foi observado mostrando que a

atividade catalítica pode ter contribuição dos dois tipos de catálise, heterogênea e homogênea (LUKIC *et al.*, 2009)

Em todos os casos, a alumina foi escolhida como suporte por possuir características estruturais que permitem a ocupação de suas vacâncias catiônicas pelo metal alcalino, podendo aumentar a basicidade superficial (KIM *et al.*, 2004).

Compostos de potássio depositado sobre diferentes suportes também foram investigados (JITPUTTI *et al.*, 2006; MACLEOD *et al.*, 2008; TRAKARNPRUK *et al.*, 2008; XIE *et al.*, 2006, 2006; XIE *et al.*, 2007) mostrando boas conversões.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel tem sido amplamente descritos na literatura, mas há poucas publicações sobre a qualidade do biodiesel obtido usando um processo catalítico heterogêneo (YANG *et al.*, 2010). Além disso, poucos estudos se dedicam a investigar a possível lixiviação das espécies catalíticas presentes nestes materiais inorgânicos quando empregados em processos de síntese de biodiesel.

### **3.3.1. Politereftalato de Etileno – (PET)**

O politereftalato de etileno mais conhecido pela sigla PET é um polímero termoplástico com estrutura parcialmente alifática, aromática e semicristalino. É o membro comercialmente mais importante da família dos poliésteres (KARAGIANNIDIS *et al.*, 2008).

O PET foi desenvolvido em 1941 por dois químicos britânicos John Rex Whinfield e James Tennant Dickson, porém, sua fabricação em grande escala teve início apenas nos anos 1950 nos EUA e Europa, quando foi utilizado principalmente para a fabricação de fibras têxteis. Só a partir de 1970, o PET começou a ser utilizado na fabricação de embalagens. No Brasil, o PET só começou a ser comercializado na década de 70, na forma de fibras. Somente a partir de 1993, passou a ser fortemente utilizado na fabricação de embalagens (ROMÃO *et al.*, 2009).

O PET tem algumas vantagens em relação aos demais termoplásticos, no qual justifica sua grande e crescente utilização, as quais são: excelente estabilidade térmica, facilidade de processamento, alta resistência química, alta estabilidade hidrolítica (devido à presença de anéis aromáticos), propriedades mecânicas atrativas a altas temperaturas, leveza, aparência nobre (brilho e transparência) e baixo custo de produção (ROMÃO *et al.*, 2009).

No final dos anos 1990, a aplicação mundial de PET era distribuída da seguinte forma: 67% para a produção de fibras têxteis, 24% para a produção de embalagens processadas por injeção-sopro, 5% para a produção de filmes biorientados e 4% para polímeros de engenharia, sendo atualmente um dos termoplásticos mais produzidos do mundo (MACDONALD *et al.*, 2002). Já no cenário nacional, 71% da aplicação é destinada à indústria de embalagens, sendo a maior parte para a produção de embalagens para bebidas carbonatadas. Porém, é importante salientar que o uso do PET no mercado de óleo comestível e água mineral está se desenvolvendo a altas taxas de crescimento (ROMÃO *et al.*, 2009).

Segundo a *National Association of PET Container Resources* (Napcor) cerca de 2,4 milhões de toneladas de PET foram utilizadas em 2006 como matéria-prima para a produção de garrafas sendo que este valor tende a aumentar anualmente (NAPCOR, 2010).

No Brasil, a produção de PET é equivalente a cerca de 9,0% da produção total de plásticos, contudo a fração de PET no resíduo sólido urbano corresponde, em média, a 20% do total. Esta discrepância é justificada pelo fato de plásticos com maior consumo como PP e PVC serem empregados na fabricação de produtos com vida útil longa (como nas indústrias de bens de consumo e construção civil), enquanto o PET é usado majoritariamente em embalagens (produtos com vida útil curta) (ALVES *et al.*, 2012).

A melhor forma de reduzir o volume de PET nos aterros é através da reciclagem. Os esforços são no sentido de não só reciclar peças defeituosas (reciclagem primária), como também aquelas descartadas após o uso (reciclagem secundária, terciária ou quaternária), que crescem

vertiginosamente estimulando as indústrias de reciclagem e a pesquisa científica na área (DI SOUZA *et al.*, 2008).

A decomposição química do PET (reciclagem terciária) se fundamenta na reversibilidade da reação de polimerização (MANCINI *et al.*, 2002) e pode ser feita pelos processos químicos de hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise, podendo ser catalisada por ácidos, bases, ou catalisadores neutros. Em meio alcalino, a ausência de íons hidrogênios para estabilizar a carbonila é compensada pela presença de um reagente mais nucleófilo, normalmente um hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), ao invés da água (BUXBAUM, 1968). O cátion da base mais forte que os poucos íons hidrogênio gerados pela ionização da água completa a reação (DI SOUZA *et al.*, 2008).

Assim, por meio de hidrólise, o PET pode ser despolimerizado em seus monômeros sendo o de maior importância comercial o ácido tereftálico (TPA) que quando purificado pode ser repolimerizado. Isto possibilitaria a economia de 130 milhões de dólares por ano em importações desse produto propiciando economia e diminuindo a pressão por derivados de petróleo (ABIPET, 2010). Cabe destacar que o PET e o etilenoglicol (EG) também podem ser utilizados para outros fins, por exemplo, em síntese de outros polímeros como resinas alquídicas (DI SOUZA *et al.*, 2008).

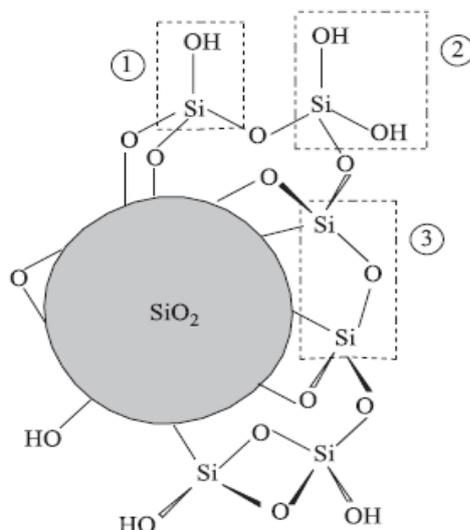
### **3.3.2. Suporte Catalítico**

O dióxido de silício  $\text{SiO}_2$  pode ser natural ou sintético, cristalino ou amorfo. Pode ser encontrado naturalmente na forma de silicatos como o talco, vermiculita, montimorrilonita, caolinita, etc. A sílica cristalina apresenta polimorfos nas formas  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo, a tridimita, coesita e cristobalita (DEGENS *et al.*, 1976). É um polímero inorgânico inerte, resistente, amorfo, com alta porosidade, que possui muitas aplicações tecnológicas, tais como a fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones, etc. (PRADO *et al.*, 2005).

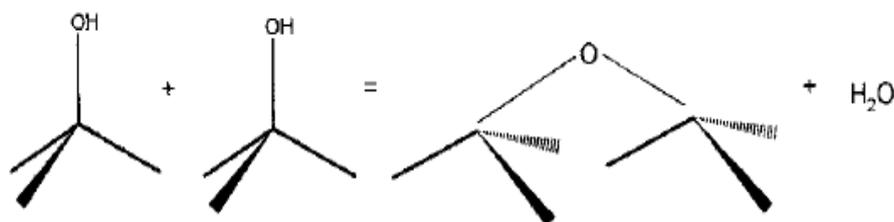
A sílica gel pode ser usada como suporte inorgânico, no qual contém disperso por toda sua superfície uma elevada quantidade de grupos silanóis (Si-OH) sensíveis a diversas reações, como por exemplo, agentes sililantes. A distribuição desigual de densidade eletrônica dos grupos silanóis faz com que se comportem como um ácido fraco, do tipo *Bronsted - Lowry* (AIROLDI, *et al.*, 2000), sendo responsáveis pela reatividade da sílica e desempenhando um papel importante nos processos relacionados a sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, sendo considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados através da adsorção de moléculas de água (UNGER *et al.*, 1976). A estrutura do suporte inorgânico é constituída por unidades tetraédricas de SiO<sub>4</sub> distribuídas aleatoriamente na superfície e dependendo da maneira como os grupos silanóis encontram-se dispostos são denominados como vicinais, isolados ou germinais (**Figura 3.3**) (AIROLDI, *et al.*, 2000).

A presença dos grupos silanóis na superfície da sílica foi detectada pela primeira vez em 1936. Desde então, muitos estudos foram desenvolvidos e de maneira crescente, com o intuito de se calcular o número destes grupos representado por  $\alpha_{OH}$ , que normalmente é expresso por unidade de área superficial em nm<sup>2</sup>. Várias foram as técnicas empregadas para tal determinação, porém, o valor de 5,0 OH/nm<sup>2</sup> é considerado como uma constante físico-química da sílica (ZHURAVLEV *et al.*, 1987).

Como os sítios ácidos de *Bronsted* respondem pela reatividade da sílica, é desejável que os silanóis estejam livres de possíveis interações antes de se efetuar quaisquer reações. Neste sentido, uma operação importante consiste na ativação da superfície da sílica mediante aquecimento a fim de retirar as moléculas de água fisissorvidas. Porém, cuidados devem ser tomados porque temperaturas acima de 200 °C acarretam na condensação dos grupos silanóis (VAN DER VOORT, *et al.*, 1990) tornando a superfície pouco reativa. O processo de desidratação da superfície da sílica resultando na formação de grupo siloxano é representado na **Figura 3.4**.



**Figura 3.3. Esquema da estrutura da sílica gel destacando os grupos silanol germinal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3). (Adaptado de PRADO et al., 2005).**



**Figura 3.4. Desidratação da superfície da sílica na formação do grupo siloxano. (Adaptado de AIROLDI, et al., 2000).**

Assim, a sílica gel desempenha um papel importante na função de suporte para uma grande gama de substâncias com extensa aplicabilidade prática (PRADO et al., 2002). A modificação da sílica permite a obtenção de compostos de maior versatilidade e com propriedades específicas, relacionadas às espécies ligadas à sua superfície (PRADO et al., 2003). Entre suas diversas aplicabilidades pode-se destacar a capacidade de troca catiônica (FRANCISCO et al., 2002), quelação de espécies (PRADO et al., 2001), pré-concentração

(MORAES *et al.*, 2003), fase estacionária para cromatografia, adsorção de pesticidas, catálise e etc. (PRADO *et al.*, 2005).

### **3.4. Taxa de Conversão por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ )**

Técnicas espectroscópicas como as de absorção na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) vêm sendo cada vez mais usadas no monitoramento de reações de transesterificação, a fim de estudar o comportamento cinético da reação e quantificar os produtos finais (VASCONCELOS, 2009).

A espectroscopia de RMN é baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência. Quando os núcleos magnéticos como  $^1\text{H}$  são colocados em um forte campo, seus spins se orientam a favor ou contra este campo magnético. A partir da irradiação com ondas de radiofrequência, a energia é absorvida e os núcleos são promovidos de um estado de energia mais baixo para um mais alto. Essa absorção de energia de radiofrequência é detectada, amplificada e apresentada como um espectro de RMN (SILVERSTEIN *et al.*, 1990; WEBSTER, 2005).

GELBARD *et al.* (1995), foram os primeiros a reportarem a determinação do rendimento da taxa de conversão na reação de transesterificação por RMN  $^1\text{H}$ . Segundo VASCONCELOS (2009), cita que a fundamentação dessa aplicação está no fato de que a transesterificação leva a uma diminuição no sinal (multiplete) dos hidrogênios glicéricos ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) dos triacilgliceróis presentes no óleo, no intervalo de  $\delta = 4$  a 4,5 ppm, para um aparecimento de um singlete na região,  $\delta = 3,5 - 3,7$  ppm, correspondente aos hidrogênios da metoxila ( $-\text{OCH}_3$ ) ou um quarteto ( $\delta = 4,05 - 4,20$  ppm), referente ao acoplamento dos hidrogênios metilênicos da etoxila com os hidrogênios do grupo metila da mesma.

Segundo GELBARD *et al.* (1995), o cálculo da taxa de conversão em ésteres metílicos se baseia na razão entre a área do singlete dos prótons

da metila diretamente ligada a carboxila do éster metílico (-CH<sub>3</sub>OCO-), e à área dos sinais dos seus hidrogênios metilenos  $\alpha$ -carbonílicos (-OCOCH<sub>2</sub>-). O resultado é, por fim, multiplicado pelo fator 2/3, que corresponde à quantidade de átomos de hidrogênio presentes na molécula dos ésteres metílicos envolvidos nos cálculos, ou seja, há dois hidrogênios carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos.

$$Y \% = 100 \cdot \left( \frac{2A_1}{3A_2} \right) \quad (1)$$

Onde  $A_1$  = área da integral do singlete dos hidrogênios metílicos em 3,6 ppm e  $A_2$  = área da integral do tripleto dos hidrogênios metilenos da  $\alpha$ -carbonila em torno de 2,25 ppm.

*Capítulo 4*  
**METODOLOGIA**

## **4. METODOLOGIA**

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais, os reagentes utilizados nas sínteses e as técnicas de caracterização do tereftalato de potássio (TFK) puro e calcinado, do suporte catalítico, dos catalisadores suportados e dos biodieseis, no qual foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Centro de Ciências Exatas e da Natureza e no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Centro de Tecnologia (CT), ambos da Universidade Federal da Paraíba.

### **4.1. Obtenção do Sistema Catalítico**

#### **4.1.1. Obtenção do Tereftalato de Potássio (TFK) por Despolimerização do PET**

O TFK foi obtido a partir da garrafa PET pós-consumo utilizando a reação de despolimerização básica. As garrafas PET pós-consumo foram selecionadas (garrafas transparentes), higienizadas logo em seguida foram cortadas em pequenos pedaços para promover um aumento da área superficial. Partindo de 110 g de PET cortado em pequenos pedaços, 770 mL de álcool amílico (Sigma<sup>®</sup>) e 96,8 g de KOH (Vetec<sup>®</sup>), a reação foi mantida em refluxo durante 90 min sob agitação magnética, formando um precipitado branco em suspensão. No término da reação, a massa reacional obtida foi transferida para um funil de filtração para separar o precipitado do álcool amílico. O precipitado branco foi então dissolvido em 200 mL de água destilada e levado ao rotaevaporador para retirar a água e precipitar o tereftalato de potássio (TFK) puro. O TFK foi levado à estufa para secar durante 8 h e finalmente foram feitas as caracterizações por IV e RMN <sup>1</sup>H.

#### **4.1.2. Obtenção do Tereftalato de Potássio Calcinado (TFK calcinado)**

A decomposição térmica do TFK teve como objetivo a obtenção de uma fonte de potássio de baixo custo como fase ativa, para impregná-lo em um suporte catalítico. Inicialmente foi feita uma curva de TG/DTA para determinar em que temperatura a matéria orgânica se decompõe, em seguida foi feita a calcinação do TFK a 750 °C durante 4 h. O material obtido nomeado como TFK calcinado, foi caracterizado por IV, RAMAN, DRX, FRX.

#### **4.1.3. Obtenção do Suporte Catalítico Ativado**

Inicialmente a sílica gel (Merck®) foi tratada termicamente para a desobstrução dos grupos silanóis (Si-OH), ou seja, eliminação da água de hidratação que bloqueia os grupos silanóis impedindo a sua reatividade (PRADO *et al.*, 2005). Para isso, 100 g de sílica gel, grau cromatográfico, foram aquecidos em uma estufa a 150 °C durante 12 h. A sílica gel ativada termicamente (SGAT) foi caracterizada pelas técnicas de IV, DRX, BET e MEV.

#### **4.1.4. Obtenção e Otimização dos Catalisadores Impregnados**

A otimização dos catalisadores teve como objetivo principal o estudo da influência na atividade catalítica da quantidade de fase ativa impregnada na superfície do suporte catalítico. Para isso, proporções de TFK calcinado e SGTA (m/m), foram submetidos ao processo de impregnação utilizando metanol como solvente, para a obtenção de catalisadores suportados com TFK calcinado. Então proporções de TFK calcinado e suporte catalítico SGAT foram homogeneizados magneticamente com o metanol como solvente sob refluxo durante 12 h.

O volume de metanol foi reduzido por rotaevaporação e a massa homogeneizada foi transferida para um cadinho de porcelana, aquecido a 80 °C por 24 h para evaporar o resto do solvente e retirar alguns traços de umidade. A SGAT impregnada com TFK calcinado foi então calcinada em uma mufla a uma temperatura de 450 °C por 4 h a uma razão de 5°C/min.

Na **Tabela 4.1.**, são descritas as proporções de TFK calcinado e suporte catalítico (SGAT) na reação de impregnação.

**Tabela 4.1. Relação (m/m) de TFK calcinado e SGTA.**

<b>Catalisadores</b>	<b>% TFK (calcinado)</b>	<b>% SiO<sub>2</sub></b>
<b>10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub></b>	10	90
<b>20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub></b>	20	80
<b>30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub></b>	30	70
<b>40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%-SiO<sub>2</sub></b>	40	60
<b>50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub></b>	50	50

## **4.2. Caracterização do Sistema Catalítico**

### **4.2.1. Análise Térmica (TG/DTA)**

O estudo de análise térmica do TFK foi realizado com a finalidade de identificar a temperatura em que toda a matéria orgânica se decompõe. Utilizou-se uma termobalança TGA/SDTA-EQ-028 (Shimadzu) com cadinhos de alumina, atmosfera dinâmicas de O<sub>2</sub> (50 mL.min<sup>-1</sup>), taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 25 a 900 °C (até a fusão).

A análise de TG/DTA foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)**

O estudo por FRX foi empregado para a identificação elementar do TFK calcinado, tendo utilizado um equipamento da marca Shimadzu modelo EDX-800.

A análise de FRX foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.2.3. Difração de Raios-X (DRX)**

Os estudos de cristalografia do suporte (SGAT), da fase ativa (TFK calcinado) e dos catalisadores impregnados sintetizados, foram realizados por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro, marca Shimadzu, modelo Lab X/XRD-6000, na faixa de  $2\theta = 10 - 70^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de passo de 2,0 s, utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre como fonte de radiação monocromática. A técnica foi utilizada para identificar as fases cristalinas e a organização a longo alcance do suporte (SGAT), da fase ativa e dos catalisadores impregnados. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões dos arquivos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A técnica de DRX foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)**

Os estudos dos espectros na região do IV do tereftalato de potássio (TFK), suporte catalítico (SGAT), fase ativa (TFK calcinado) e dos catalisadores impregnados sintetizados, foram obtidos em um Espectrômetro de Infravermelho com Transformação de Fourier da marca Shimadzu. O tereftalato de potássio, os catalisadores, a fase ativa e o suporte foram prensados em pastilha de KBr a uma proporção de 1%(amostra)/99%(KBr), na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Essa técnica foi utilizada para identificar a efetividade do ancoramento da fase ativa no suporte catalítico com base nas frequências vibracionais das moléculas e comprovar a estrutura do tereftalato de potássio (TFK).

A técnica de IV foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.2.5. Espectroscopia Raman**

O estudo de espectroscopia Raman foi empregado para determinar as energias vibracionais no TFK calcinado. A análise foi realizada em um espectrômetro FT-Raman Bruker RFS/100/S com laser de Nd:YAG de potência 60 mW fornecendo uma luz de excitação com comprimento de onda de 1064 nm com uma resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  na faixa de 0-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

A análise de espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS**

As análises de MEV e EDS foram utilizadas para estudar a morfologia e quantificar os elementos do suporte catalítico (SGAT), fase ativa (TFK calcinado) e dos catalisadores impregnados sintetizados.

Foi utilizado um microscópio de varredura marca LEO, modelo 1430, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.2.7. Análise de Área Superficial Utilizando a Equação de BET**

Os catalisadores impregnados e o suporte catalítico foram analisados em um instrumento de adsorção volumétrica BELSORPII/BELL. Inicialmente as amostras foram tratadas há 523 K (Kelvin) por 2 horas em um BelprepII / BEL com fluxo de N<sub>2</sub>(g).

A análise de área superficial foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

### **4.3. Síntese dos Biodieseis**

#### **4.3.1. Transesterificação do Óleo de Soja com o TFK Calcinado**

A avaliação do TFK calcinado como catalisador foi feita a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com o metanol.

Em um balão de fundo redondo de 125 mL, utilizando uma proporção de óleo de soja (Soya<sup>®</sup>) e metanol de 1:9, foram adicionados 20 g de óleo de soja, 26,63 g de metanol (1:9), 0,1 g do catalisador (TFK calcinado). A reação foi mantida a temperatura ambiente durante 1h sobre agitação

magnética constante. Ao término o sistema foi levado a centrífuga para ocorrer a separação de fases.

Separadas as fases, o biodiesel foi lavado sete vezes com água destilada morna para garantir que alguns traços de glicerina e de álcool fossem eliminados. Por fim o biodiesel lavado foi tratado com sulfato de sódio anidro (Cinética<sup>®</sup>) e somente então submetido para estudo de RMN <sup>1</sup>H e medida de Viscosidade Cinemática, a 40 °C.

#### **4.3.2. Reação de Transesterificação do Óleo de Soja com os Catalisadores Impregnados**

A avaliação dos catalisadores impregnados foi através da reação de transesterificação do óleo de soja (Soya<sup>®</sup>), utilizando em todos os experimentos 6% dos catalisadores impregnados em relação à massa do óleo de soja, com uma razão de óleo de soja e metanol de 1:9. Em um balão de fundo redondo de 125 mL, adaptado a um condensador de refluxo e a um agitador magnético, foram adicionados, para cada catalisador impregnado, 20 g de óleo de soja, 26,63 g de metanol e 1,2 g do catalisador. A mistura reacional foi agitada e aquecida à temperatura de refluxo (70 °C) por até 24 horas. Alíquotas de 1 mL foram retiradas nos intervalos de 1 h – 6 h, 12 h, 18 h e 24 h. As alíquotas de biodieseis obtidos foram centrifugadas, lavadas e secas como descrito no item **4.3.1.**, em seguida as alíquotas de biodieseis foram analisadas por RMN <sup>1</sup>H e medidas de Viscosidade Cinemática, a 40 °C.

#### **4.3.3. Reação de Transesterificação do Óleo de Soja com o Suporte Catalítico**

A reação de transesterificação com o óleo de soja (Soya<sup>®</sup>) e metanol, utilizando o suporte catalítico (SGAT) como catalisador durante 24 h, teve

como objetivo avaliar a atividade do suporte catalítico na reação de transesterificação. Então a reação prosseguiu nas mesmas condições reacionais obtidas para os catalisadores impregnados (ver item **4.4.2.**), centrifugado, lavado e seco como descrito no item **4.3.1.**, em seguida caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  e medida de Viscosidade Cinemática, a 40 °C.

#### **4.4. Técnica e Caracterização do Óleo e dos Biodieseis**

##### **4.4.1. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ )**

As análises de RMN  $^1\text{H}$  foram realizadas para análise quantitativa da taxa de conversão dos biodieseis, verificar a estrutura do óleo de soja e do TFK. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  foi obtido em um espectrômetro VARIAN, modelo GEMINI 300BB operado na frequência de 200 MHz. As amostras de biodieseis e TFK foram pesadas em aproximadamente 10 mg e diluídas em 0,7 mL de  $\text{CDCl}_3$ .

As taxas de conversão em ésteres metílicos foram calculadas utilizando a Equação (1) proposta por Gelbard (GELBARD *et al.*, 1995). As análises de Espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal da Paraíba.

##### **4.4.2. Viscosidade Cinemática**

A viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro do tipo TVB 445, ISL na temperatura de 40 °C, seguindo a norma ABNT NBR 10441, em triplicata. As análises de viscosidade cinemática foram realizadas para avaliar qualitativamente a atividade dos catalisadores utilizados nas reações de transesterificação.

A medida de Viscosidade Cinemática foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.4.3. Massa Específica**

A Massa Específica relativa (20°C/ 4°C) do biodiesel foi determinada em triplicata segundo a norma ABNT NBR 7148, utilizando um densímetro digital DA – 110M fabricado pela Mettler Toledo. Após a calibração do equipamento com água destilada mediu-se 50 mL da amostra e preencheu-se a célula do densímetro para fazer a determinação da massa específica. A leitura foi feita diretamente no visor do equipamento a 20°C em g/cm<sup>3</sup>. A Massa Específica relativa foi determinada para o Bio 1h-30% para comparar com os parâmetros da ANP.

A técnica de Massa Específica foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.4.4. Teor de Água em mg/kg**

O Teor de Água (mg/kg) no biodiesel foi determinado segundo as normas da ASTM D 6304. O Teor de Água foi determinado para o Bio 1h-30% para comparar com os parâmetros da ANP.

A técnica de teor de água foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.4.5. Ponto de Entupimento de Filtro à Frio (PEFF)**

A análise de PEFF foi realizada seguindo a norma ABNT NBR 14747, em um equipamento de marca Tanaka, modelo AFP – 102. A análise de

PEFF foi determinada para o Bio 1h-30% para comparar com os parâmetros da ANP.

A análise de PEFF foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.4.6. Estabilidade à Oxidação a 110 °C – Rancimat**

O método Rancimat consiste em expor 3 g da amostra à temperatura de 110 °C sob fluxo de ar de 10 L/h que arrasta os compostos voláteis gerados para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade é monitorada continuamente. Um súbito aumento da condutividade e determina o valor do PI (período de indução). Esta metodologia é normalizada de acordo com a norma EM 14112 (Portaria ANP 042/2004). A Estabilidade à oxidação foi determinada para o Bio 1h-30% para comparar com os parâmetros da ANP.

A técnica de Rancimat foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.4.7. Ponto de Névoa (PN) e Ponto de Fluidez (PF)**

As análises de PN e PF foram realizadas, respectivamente seguindo as normas ASTM D 2500 e D 97 em um equipamento Ponto de Fluidez/Ponto de Névoa, marca Tanaka, modelo-MPC – 102L. O PN e PF foram determinados para o Bio 1h-30% para comparar com os parâmetros da ANP.

A análise de PN e PF foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba.

#### **4.5. Estudos Preliminares Sobre Lixiviação e o Reuso do Catalisador Utilizado na Síntese do Bio 1h-30%**

Para o Bio 10%-30 foram feitos estudos prévios de lixiviação e reuso do catalisador utilizado na síntese desse biodiesel, nas mesmas condições supracitadas, logo em seguida caracterizado por RMN  $^1\text{H}$ , Viscosidade Cinemática, IV e DRX.

## *Capítulo 5*

# *RESULTADOS E DISCUSSÕES*

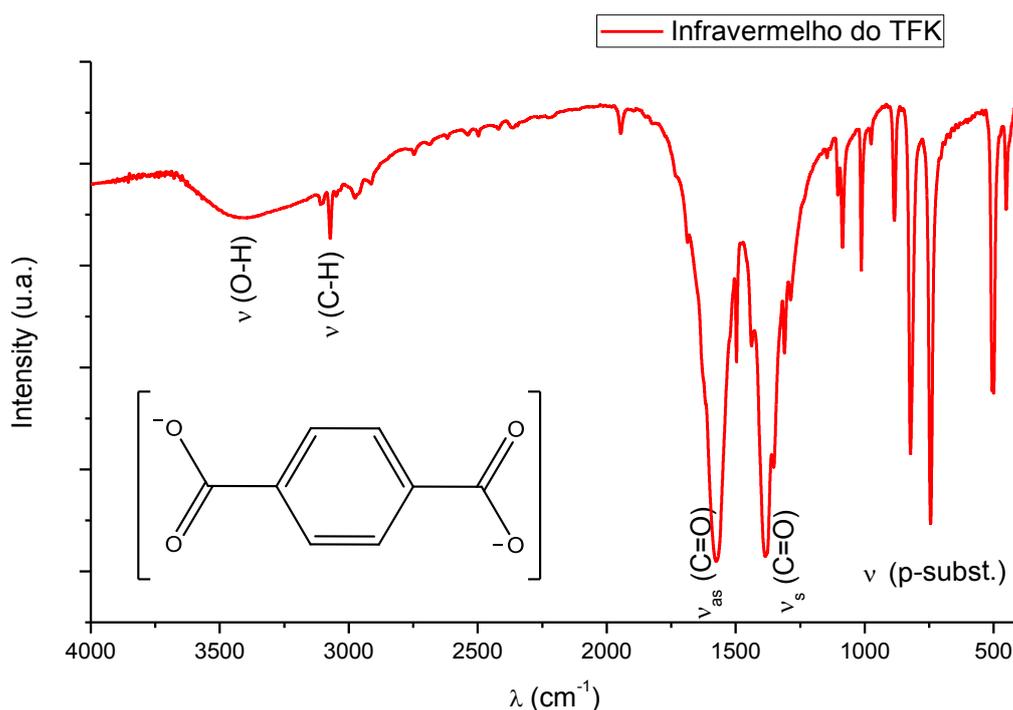
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização dos Materiais

#### 5.1.1. Caracterização do TFK Obtido da Despolimerização do PET

O rendimento obtido na reação de despolimerização do PET foi 100%, considerando que não foi observado nenhum PET que não reagiu na etapa de dissolução.

O espectro no infravermelho do TFK (em KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ), mostra uma banda ampla entre 3200 - 3400  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a água fisissorvida; vibração de estiramento assimétrica do grupo carboxilato com intensidade forte em 1573  $\text{cm}^{-1}$  e estiramento simétrico com intensidade forte em 1384  $\text{cm}^{-1}$ . Cabe ressaltar que as bandas do carboxilato foram encontradas em frequências um pouco mais baixas (1573  $\text{cm}^{-1}$ ) do que as do ácido tereftálico (1690  $\text{cm}^{-1}$ ) corroborando com os dados encontrados na literatura (NAKAMOTO *et al.*, 1961; SHERIF *et al.*, 1970). Para o anel aromático observa-se picos referentes ao estiramento (C-H) entre 3130  $\text{cm}^{-1}$  e 2888  $\text{cm}^{-1}$ , além de picos característicos de anel aromático *para*-substituído, dobramento fora do plano (=C-H) de maior intensidade em 744  $\text{cm}^{-1}$  e uma absorção de intensidade fraca em 1946  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 5.1**) (PAVIA *et al.*, 2010).

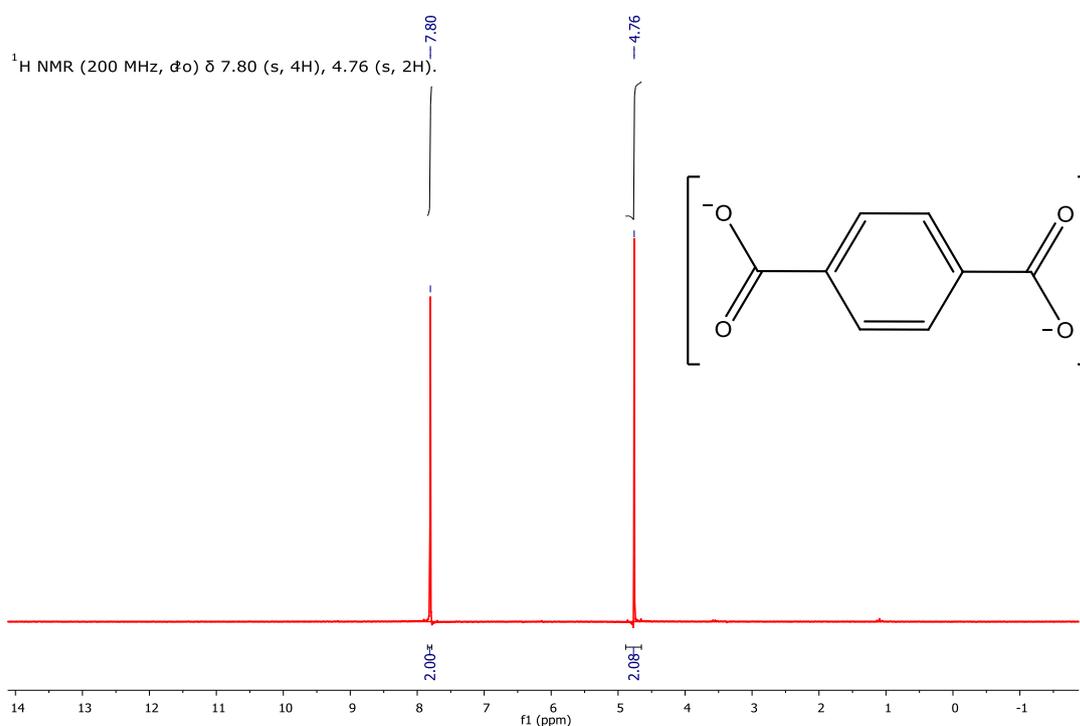


**Figura 5.1. Espectro na região do infravermelho do TFK obtido da reação de despolimerização do PET.**

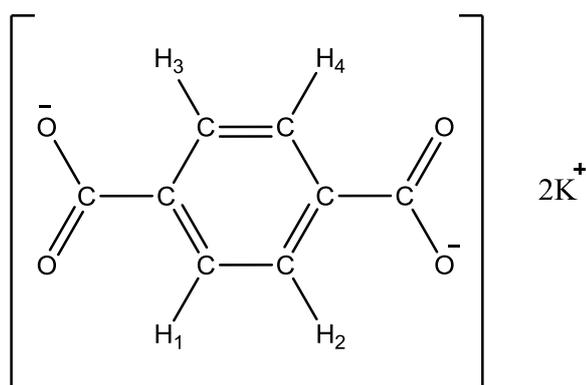
O TFK obtido através da reação de despolimerização do PET também foi submetido a análise de RMN <sup>1</sup>H para a confirmação de sua estrutura. Corroborando com os dados do infravermelho o TFK apresenta um anel benzênico simetricamente *para-substituído*, pois observa-se um único singlete em  $\delta = 7,80$  ppm referente aos 4H simétricos do TFK e outro singlete em  $\delta = 4,76$  para 2H do reagente deuterado (d<sub>2</sub>O) no espectro de RMN <sup>1</sup>H (**Figura 5.2**).

Como todos os prótons encontrados em ambientes quimicamente idênticos em uma molécula são *quimicamente equivalentes* e em geral, prótons *quimicamente equivalentes* são também *magneticamente equivalente*, exibem o mesmo deslocamento químico ( $\delta$ ). Por simetria o TFK é *quimicamente equivalente*, pois apresenta um anel benzênico simetricamente *para-substituído*, exibindo dois planos de simetria, deixando equivalentes todos os hidrogênios H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> do anel

benzênico (**Figura 5.3.**), sendo assim, o TFK terá ressonância em um único valor de  $\delta$ , gerando um único pico de absorção (singleto) em seu espectro de RMN  $^1\text{H}$  (PAVIA *et al.*, 2010).



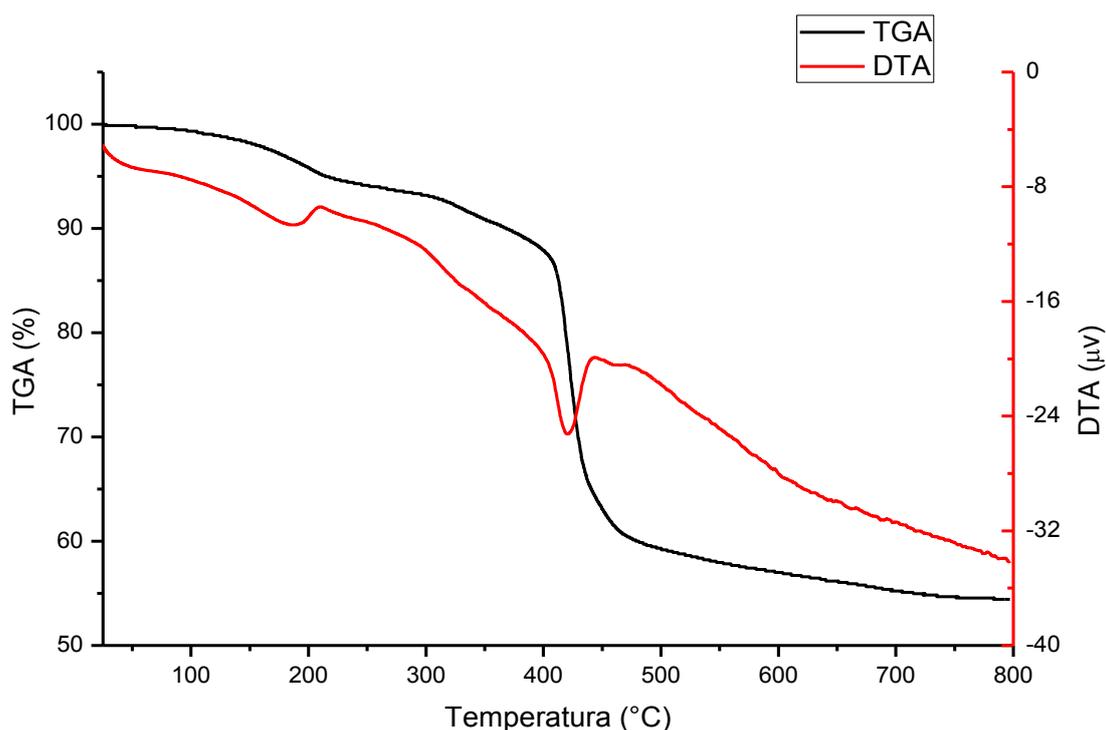
**Figura 5.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do tereftalato de potássio (TFK)**



**Figura 5.3. Fórmula molecular do TFK e a interpretação dos hidrogênios equivalentes.**

O comportamento térmico do TFK foi avaliado a partir da perda de massa em função do aumento da temperatura (**Figura 5.4**). O estudo termogravimétrico teve como intuito observar a que temperatura matéria orgânica do TFK se decompõe formando um composto de potássio estável.

A curva de decomposição térmica mostra que a primeira perda de massa (50–200°C) associada ao pico endotérmico 140 °C é atribuída a água fisissorvida na superfície formando um composto anidro e instável. A formação do composto de potássio ocorre em uma única etapa entre 400–450 °C com a decomposição da matéria orgânica (pico endotérmico 420 °C), mas, porém ainda instável até 750 °C, sendo que logo em seguida temos um patamar indicando que o composto é estável (**Figura 5.4**).



**Figura 5.4. Curva da Análise Termogravimétrica (–TGA) e Análise Térmica Diferencial (–DTA) do TFK.**

### 5.1.2. Caracterização do TFK Formado Após Calcinação

Para obtenção da fase ativa o TFK foi calcinado a 750 °C durante 6 h, onde a temperatura de calcinação foi estabelecida pela análise térmica (**Figura 5.4**), para obtenção do composto de potássio estável. Para certificar dos elementos constituintes do material calcinado foi utilizada a técnica de FRX (**Tabela 5.1.**).

**Tabela 5.1. Análise quantitativa de Fluorescência de raios-X da fase ativa calcinada em massa.**

<b>Análise</b>	<b>Resultados (%)</b>
<b>K</b>	67,7
<b>C</b>	31,7
<b>Si*</b>	0,4
<b>Na*</b>	<0,1
<b>Al*</b>	<0,1
<b>Fe*</b>	<0,1

\*valores em % relacionado provavelmente ao material do cadinho utilizado para a calcinação.

Na calcinação do TFK a matéria orgânica se decompõe provavelmente na forma de CO<sub>2</sub> e como foi relatado em MAIA *et al.* 2003, a inserção de CO<sub>2</sub> no retículo cristalino pré-existente do óxido metálico, provoca uma expansão do mesmo, ou seja, a energia necessária para a expansão é compensada pela energia liberada na combinação do íon óxido com o CO<sub>2</sub> formando íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, como o ambiente em que o TFK foi calcinado não era uma atmosfera oxidante, essa hipótese é aceita. Então o composto obtido da calcinação do TFK pode ser o carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) denominado como fase ativa, logo para comprovar a estrutura obtida após a calcinação do TFK precisa-se de mais técnicas.

Partindo da hipótese de que o íon isolado  $\text{CO}_3^{2-}$  possui uma simetria de  $D_{3h}$  com  $3N - 6 = 6$  modos normais de vibração, distribuídos nas seguintes representações irredutíveis:  $\Gamma_v = a'_1 + 2e' + a''_2$ , observa-se que o ânion isolado mostra quatro modos de vibração: estiramento simétrico ( $\nu_s$  C-O) representado por  $a'_1$ , em aproximadamente  $1060 \text{ cm}^{-1}$ ; estiramento fora do plano ( $\nu_\pi$  ( $\text{CO}_3$ ) $^{2-}$ ) representado por  $a''_2$ , em aproximadamente  $880 \text{ cm}^{-1}$ ; estiramento degenerado assimétrico ( $\nu_d$  C-O) representado por  $e'$ , em aproximadamente  $1395 \text{ cm}^{-1}$  e um modo de deformação degenerado assimétrico ( $\delta_d$  C-O) representado por  $e'$ , em aproximadamente  $686 \text{ cm}^{-1}$  (FROST *et al.*, 2008; BATES *et al.*, 1972; OLIVEIRA *et al.*, 2009). No entanto tem sido observado que quando o metal se coordena ao íon ( $\text{CO}_3$ ) $^{2-}$  há uma redução de simetria para  $C_{2v}$ , na qual a representação irredutível duplamente degenerada ( $e'$ ) do íon livre ( $\text{CO}_3$ ) $^{2-}$  é dividida em duas componentes  $a_1 + b_2 = e'$  e  $b_2 = e'$  (OGDEN *et al.*, 1981). Na **Tabela 5.2.**, observa-se onde esses estiramentos absorvem no espectro na região do infravermelho.

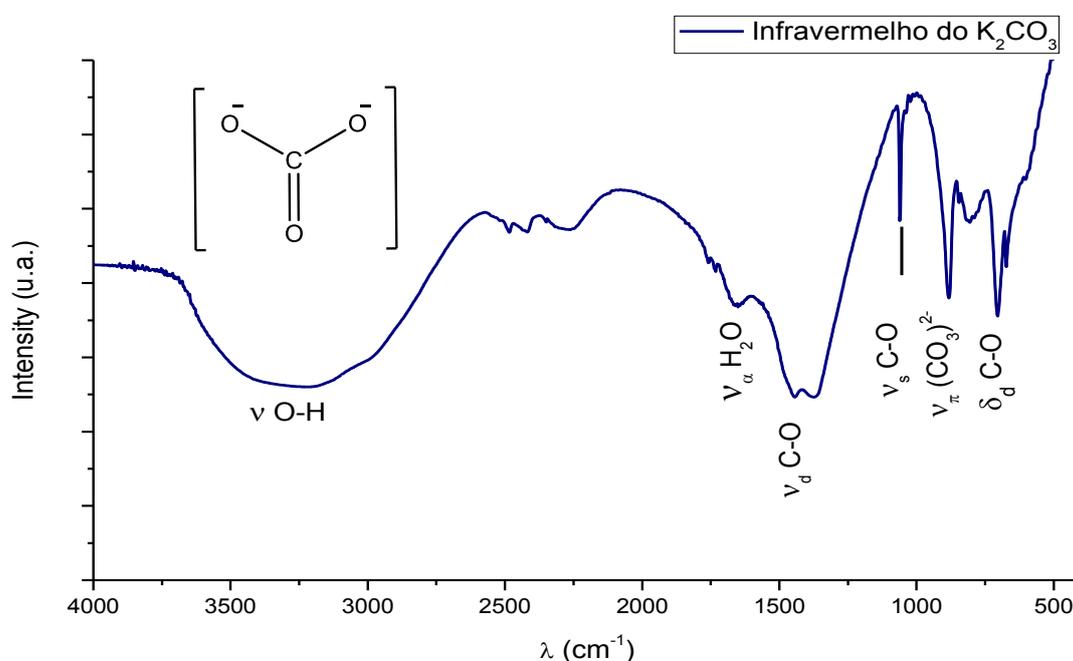
**Tabela 5.2. Representações irredutíveis para simetria  $C_{2v}$  do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Adaptado de OGDEN *et al.*, 1981).**

Vibrações de $\text{K}_2\text{CO}_3$ ativa no IV e Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )(**)	Representações irredutíveis ( $C_{2v}$ )
~1471,6	$b_2$
~1317,4	$a_1$
~1010,1	$a_1$
~869,8*	$b_1$
~690,7	$b_2$

\*no Raman a detecção desse pico ocorre em soluções de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  muito concentradas (RUDOLPH *et al.*, 2008), \*\* (NYQUIST *et al.*, 1971).

O espectro de IV do TFK calcinado (fase ativa) obtido da reação de despolimerização da garrafa PET mostra a existência de todas as vibrações apresentadas na **Tabela 5.2**.

No espectro de IV (**Figura 5.5.**), é identificada a presença do íon  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . O íon  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , a partir das bandas  $1445\text{ cm}^{-1}$  e  $1367\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_d$  C-O),  $1062\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  C-O),  $883\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_\pi$   $(\text{CO}_3)^{2-}$ ),  $706\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_d$  C-O). Uma banda de absorção larga e intensa em  $3236\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupo hidroxila ( $\nu$  O-H) e em  $1662\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_\alpha$   $\text{H}_2\text{O}$ ), já o pico de  $2279\text{ cm}^{-1}$  é provavelmente devido à presença de bicarbonato de potássio ( $\text{KHCO}_3$ ).



**Figura 5.5. Infravermelho do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (fase ativa) obtido da calcinação do TFK.**

Corroborando com os dados do infravermelho, observa-se no espectro Raman um pico bem acentuado característico do estiramento simétrico do íon carbonato ( $\nu_s$  (C-O))  $a'_1$  em  $1061\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 5.6.a**), duas bandas com mesma intensidade referente a estiramento assimétrico ( $\nu_d$  C-O)  $e'$  em  $1423 - 1437\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 5.6.c**) e outras duas bandas com mesma intensidade decorrentes da deformação degenerada assimétrica ( $\delta_d$  C-O)  $e'$  em  $675 - 699\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 5.6.b**).

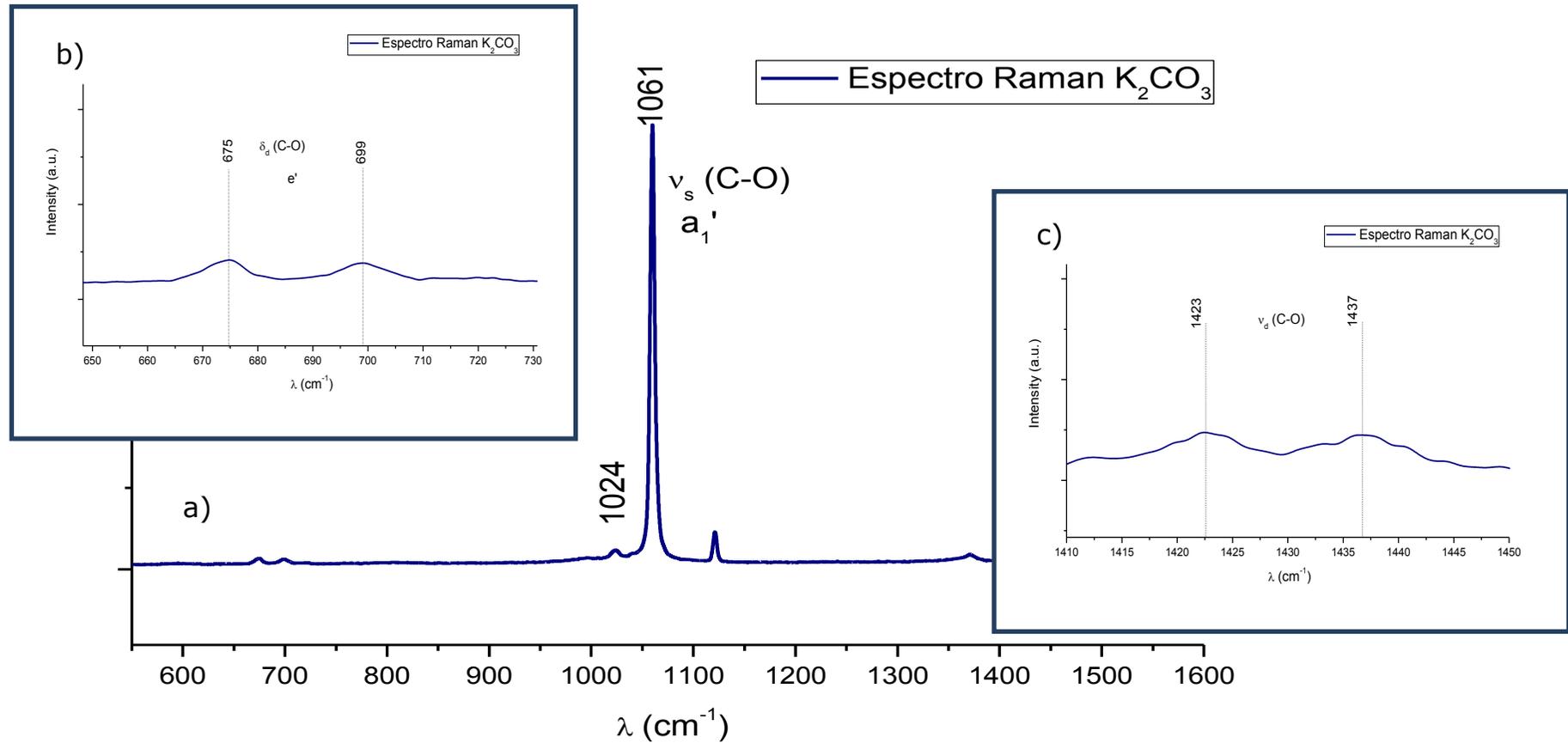


Figura 5.6. Espectro Raman da fase ativa na região de a) 550- 1600  $cm^{-1}$ , b) 650-730  $cm^{-1}$  e c) 1410-1450  $cm^{-1}$ .

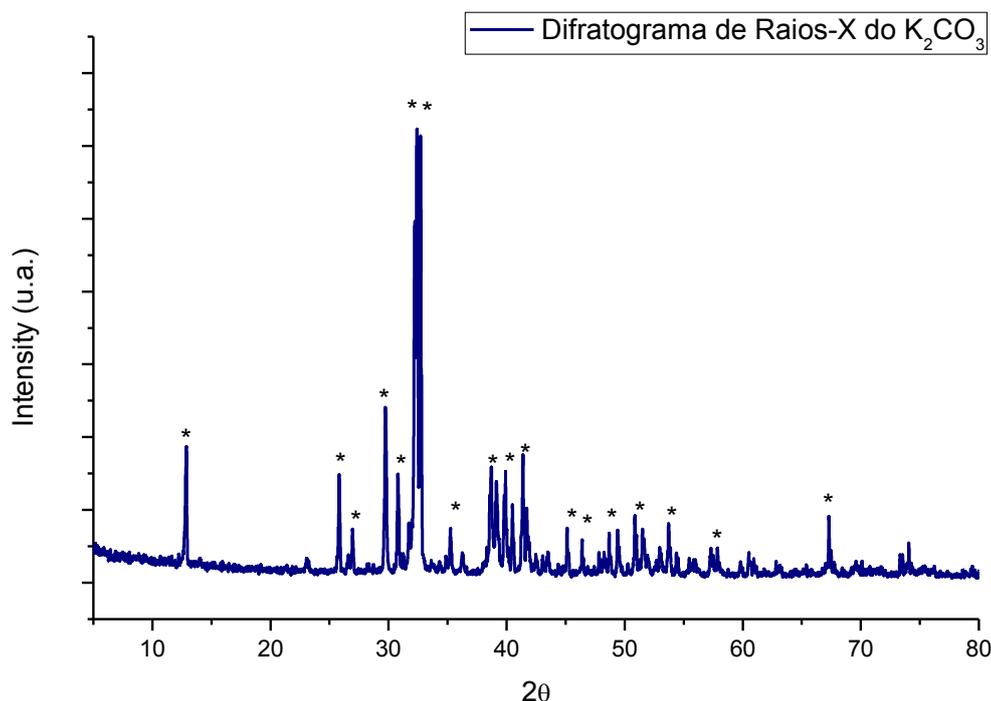
Como previsto, as representações  $a'_1$ ,  $2e'$  são ativas e a representação  $a''_2$  inativa no Raman (BATES *et al.*, 1972) comprovando que o material é um carbonato. O pico em  $1024\text{ cm}^{-1}$  de baixa intensidade é devido à presença de  $\text{KHCO}_3$ . Pela intensidade do pico em  $1060\text{ cm}^{-1}$  é deduzido que o teor de íons  $(\text{CO}_3)^{2-}$  é maior que o íon  $(\text{HCO}_3)^-$  (**Figura 5.6.a**). O alto teor de água visto no espectro de IV para o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (**Figura 5.5.**) proporciona um equilíbrio químico através da reação de hidrólise (RUDOLPH *et al.*, 2008), **Equação (2)**, reagindo com o íon  $(\text{CO}_3)^{2-}$  formando o íon bicarbonato  $(\text{HCO}_3)^-$ .



Considerando esse equilíbrio, é possível calcular quantitativamente o teor de  $\text{KHCO}_3$ . RUDOLPH *et al.*, 2007, reporta que pela razão das intensidades dos dois picos em  $1061\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico ( $\nu_s$  C-O) do íon  $(\text{CO}_3)^{2-}$  e o pico em  $1024\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico  $\nu_a$  (CO-H) do íon  $(\text{HCO}_3)^-$ , como é observado na **Equação (3)** calcula-se quantitativamente o teor de  $\text{KHCO}_3$ .

$$R = \frac{I_{\nu_a(\text{CO-H})}}{I_{\nu_s(\text{C-O})}} \quad (3)$$

O difratograma de raios-X do  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , mostrado na **Figura 5.7.**, tem uma estrutura complexa, provavelmente devido à formação de bicarbonato pela água contida no meio como foi mostrado no IV e no Raman. São observadas linhas de difração de maior intensidade em  $2\theta = 30,8^\circ$  e  $31,6^\circ$  que podem ser respectivamente atribuídas aos planos (0 3 1) e (1 3 0) da ficha JCPDS 87-0730 do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  monoclinico. Esse resultado indica que o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sintetizado a partir do TFK é organizado a longo alcance mostrando ser bem cristalino.



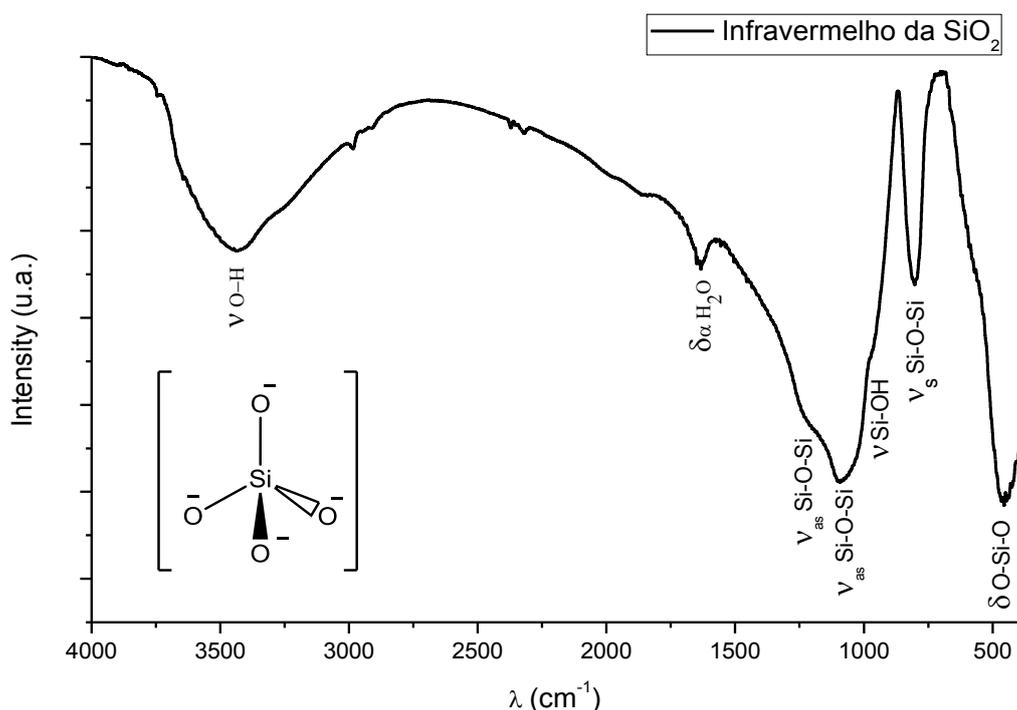
**Figura 5.7. Difratograma de Raios-X da fase ativa (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), onde (\*) está relacionado com os picos do K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.**

### 5.1.3. Caracterização do Suporte Catalítico Ativado

O poliedro da sílica gel (SiO<sub>4</sub>) possui uma simetria  $T_d$  e  $3N - 6 = 9$  modos normais de vibração que são distribuídos nas seguintes representações irredutíveis:  $\Gamma_v = A_1 + E + 2T_2$ , no qual só as representações  $T_2$  são ativas no IV segunda a Regra de Seleção (COTTON, 1990; Nakomoto, 2009 ).

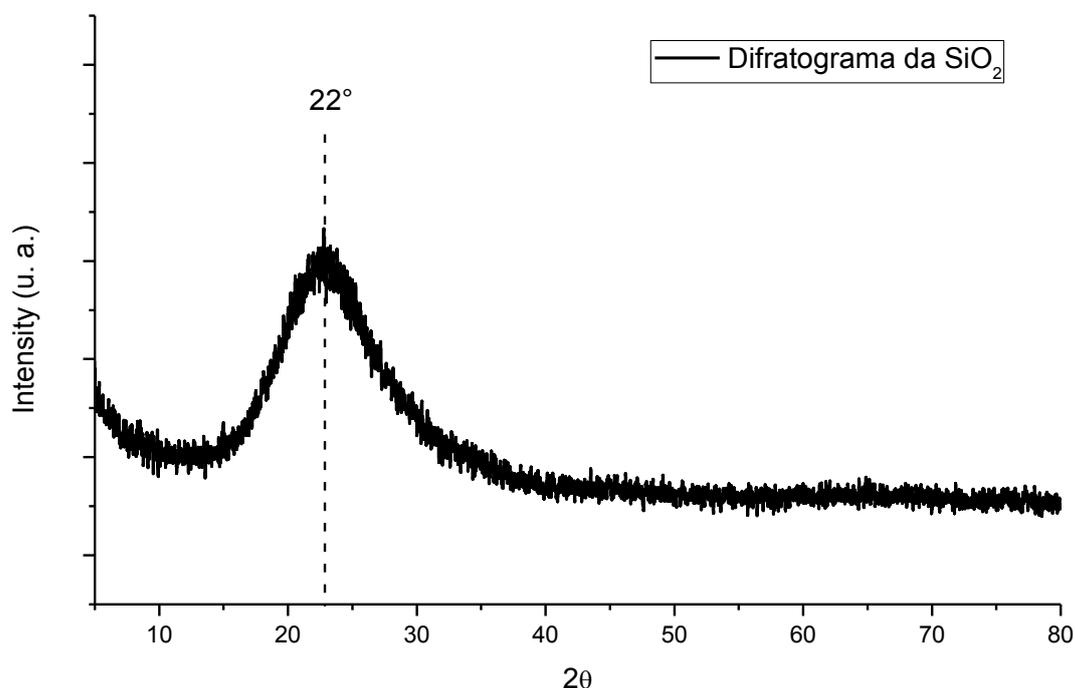
No espectro de absorção do IV (**Figura 5.8.**) da sílica gel submetida a tratamento térmico (450 ° C/4 h), observa-se dois picos intensos relacionados aos estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos ( $\nu_{as}$  Si-O-Si) em 1200 e 1100 cm<sup>-1</sup> (PAI *et al.*, 1986); uma banda relacionada ao estiramento silanol ( $\nu$  Si-OH) em 900 cm<sup>-1</sup>; uma banda em 920 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento simétrico dos grupos

siloxanos ( $\nu_s$  Si-O-Si); um pico relacionado à vibração ( $\delta$  O-Si-O) em  $480\text{ cm}^{-1}$ , uma banda em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações angulares das moléculas de água ( $\nu_\alpha$  H<sub>2</sub>O) que pode estar adsorvida na superfície e outra banda larga entre  $3750 - 3000\text{ cm}^{-1}$  atribuída também a água remanescente adsorvida na superfície (PRADO *et al.*, 2005; KAYABA *et al.*, 2011; VASCONCELOS *et al.*, 2007).



**Figura 5.8. Espectro na região do infravermelho da sílica gel usada como suporte catalítico.**

O difratograma da sílica gel (**Figura 5.9.**) após tratamento térmico ( $450\text{ ° C}/4\text{ h}$ ) exibe um padrão amorfo em  $2\theta = 22^\circ$ , como é descrito na literatura (GUI-MEI *et al.*, 2009), ou seja, a estrutura está desorganizada a longo alcance.



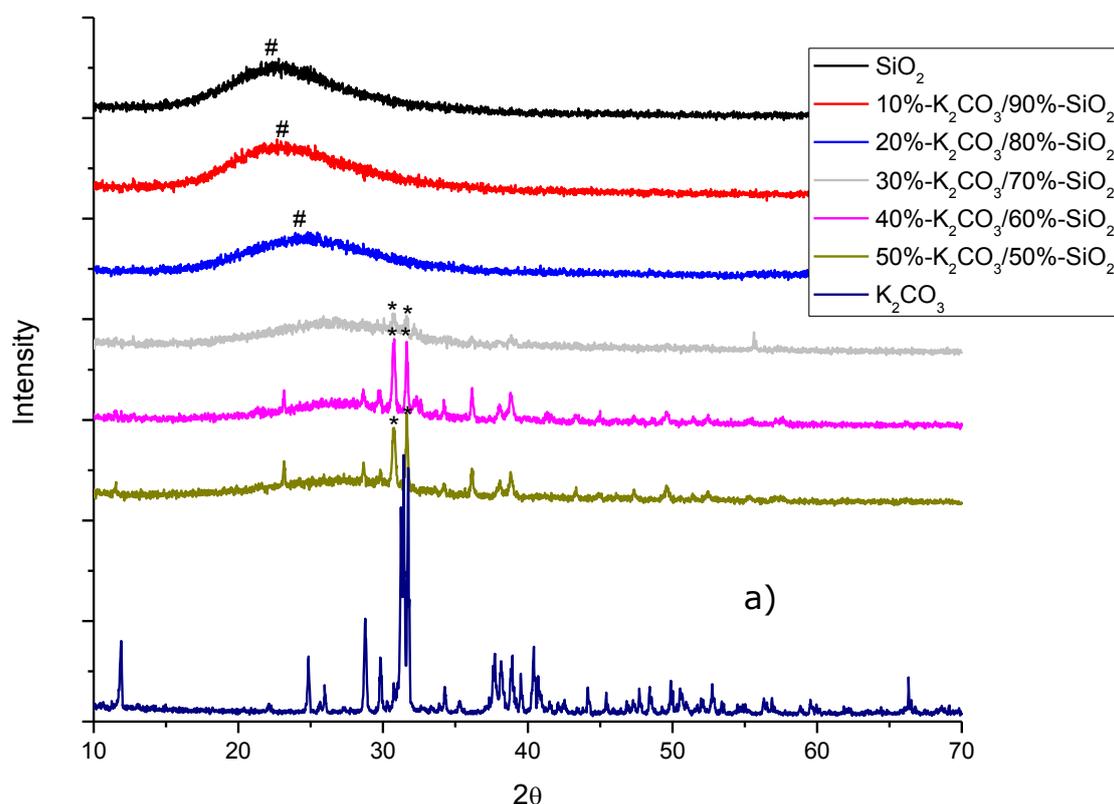
**Figura 5.9. Difratograma de raios-X da sílica gel utilizada como suporte catalítico.**

#### **5.1.4. Caracterização dos Catalisadores Impregnados**

Dentre os diversificados métodos de incorporação do catalisador ao suporte, a impregnação úmida é o método que será adotado para a preparação dos catalisadores nesse trabalho. A impregnação consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e em seguida, calcinar a fim de decompor o sal depositando assim o catalisador em toda superfície do suporte (CIOLA, 1983).

Uma banda ampla centrada em aproximadamente  $2\theta = 22^\circ$  indicada por (#) comprova o carácter amorfo da sílica gel após impregnação (GUI-MEI *et al.*, 2009; KALAPATHY *et al.*, 2000). Percebe-se que a medida que aumentamos a concentração de fase ativa, vai surgindo picos de difração referente ao  $K_2CO_3$ , indicados por (\*) (**Figura 5.10.**).

Os difratogramas mostrados na **Figura 5.10.**, confirma que o método de impregnação foi eficaz, sabendo que o  $K_2CO_3$  não se decompõe na temperatura de calcinação ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) após a reação de impregnação (STERN *et al.*, 2000).

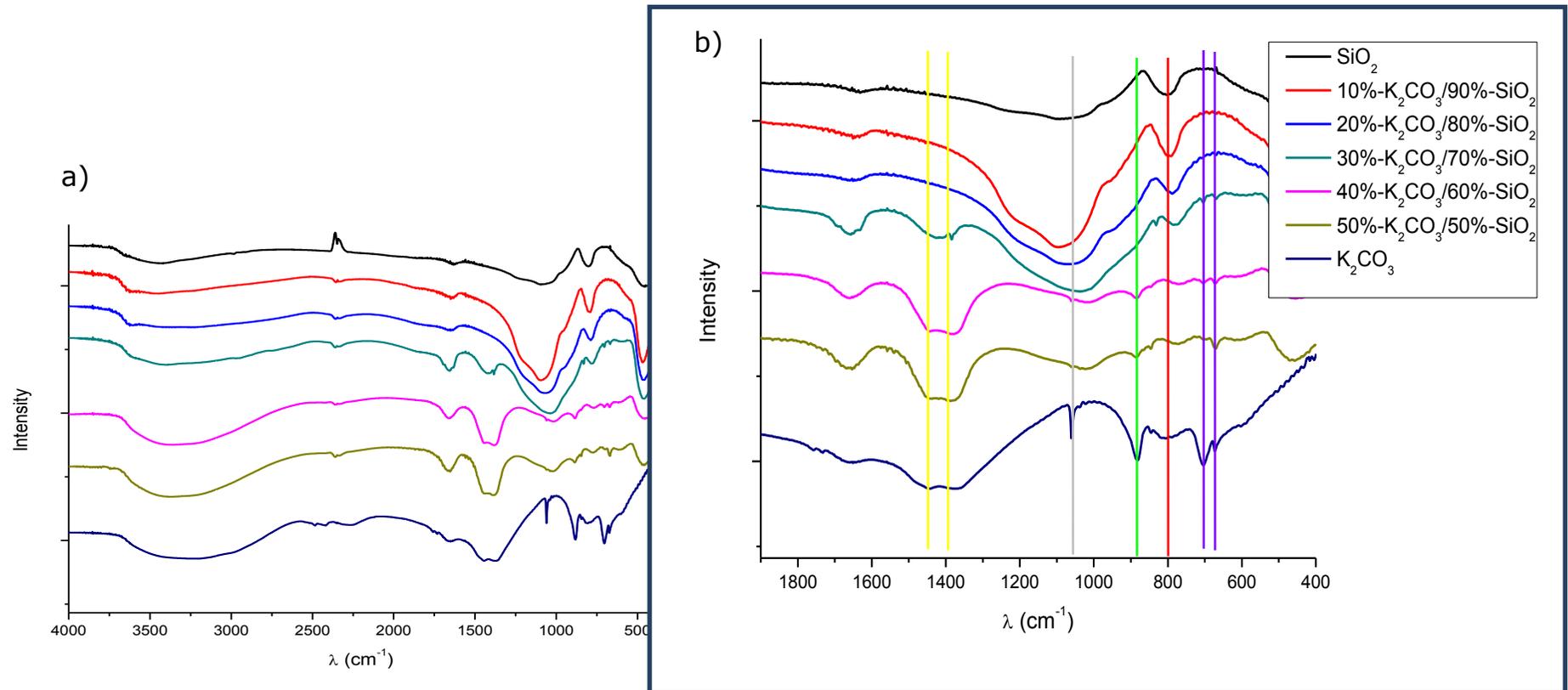


**Figura 5.10. Difratogramas de raios-X dos materiais, (—) sílica gel, (—) catalisador suportado com 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (—) catalisador suportado com 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (—) catalisador suportado com 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (—) catalisador suportado com 40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (—) catalisador suportado com 50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e (—) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.**

O efeito da adição da fase ativa na superfície da sílica gel é observado também no IV apresentado na **Figura 5.11.(a)**, Observa-se a evidência dos picos da fase ativa nas regiões de 1100 a 1000, 950 a 900 e 800 a 700  $\text{cm}^{-1}$  que caracterizam, respectivamente, as regiões de absorção das ligações  $\nu_{as}$  Si-O-Si, ligações  $\nu$  Si-OH e a ligação  $\nu_s$  Si-O-Si. As intensidades dos picos correspondentes à ligação Si-O-Si ( $\sim 1081\text{ cm}^{-1}$ ) e a

ligação Si-O-Si ( $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ ) fornecem informações sobre a efetividade de introdução da fase ativa na superfície da sílica gel (PEREIRA *et al.*, 1999).

Na ampliação da **Figura 5.11.(b)**, a partir da linha vertical vermelha, observa-se que com o incremento da fase ativa há uma mudança significativa na banda de absorção da ligação Si-O-Si ( $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ ), com um deslocamento para menores números de onda (nos catalisadores de 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub>, 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub> e 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>), o deslocamento dessas bandas pode estar relacionado à ligação entre o catalisador e o suporte, além desse alargamento há uma diminuição da intensidade. O mesmo acontece para a banda de absorção da ligação Si-O-Si ( $\sim 1081 \text{ cm}^{-1}$ ), acompanhando a linha vertical cinza. Corroborando com os difratogramas, a partir do catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> é observada a presença da fase ativa pelo surgimento das bandas entre 1470 - 1360  $\text{cm}^{-1}$  identificada pela linha vertical amarela, referente ao modo de vibração  $\nu_d$  C-O, nos catalisadores de 40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%-SiO<sub>2</sub> e 50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub> essas mesmas bandas ficam mais acentuadas e novas bandas surgem no IV em torno de 886  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_\pi$  (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>) acompanhado pela linha vertical verde e 670  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_d$  C-O) acompanhado pela linha vertical azul (**Figura 5.11.b**).



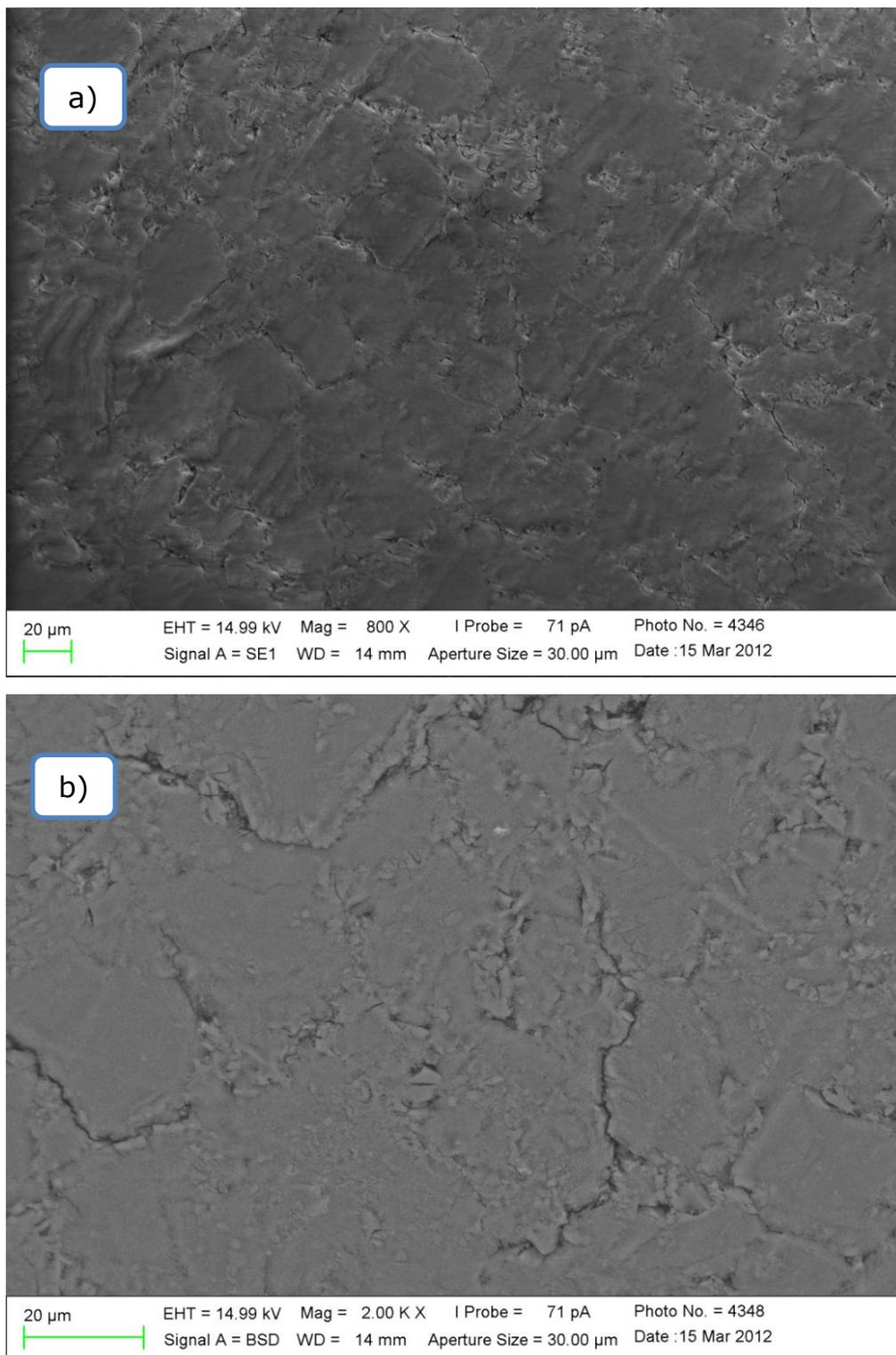
**Figura 5.11. Espectro na região do infravermelho dos materiais, a) (—) sílica gel, (—) catalisador suportado com 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub>, (—) catalisador suportado com 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub>, (—) catalisador suportado com 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>, (—) catalisador suportado com 40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%-SiO<sub>2</sub>, (—) catalisador suportado com 50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub>, (—) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e b) ampliação da região entre 400-1800 cm<sup>-1</sup>.**

A MEV fornece as informações sobre a composição morfológica dos catalisadores (**Figuras 5.12 a 5.20**). As fotomicrografias **Figura 5.13.(a)** e **Figura 5.14.(a)** no modo de elétrons secundários (SE) possibilitam a visualização da topografia dos catalisadores, mostrando que a fase ativa ( $K_2CO_3$ ) nos catalisadores de 30%- $K_2CO_3$ /70%- $SiO_2$  e 50%- $K_2CO_3$ /50%- $SiO_2$  foram efetivamente depositados sobre o suporte catalítico de forma homogênea.

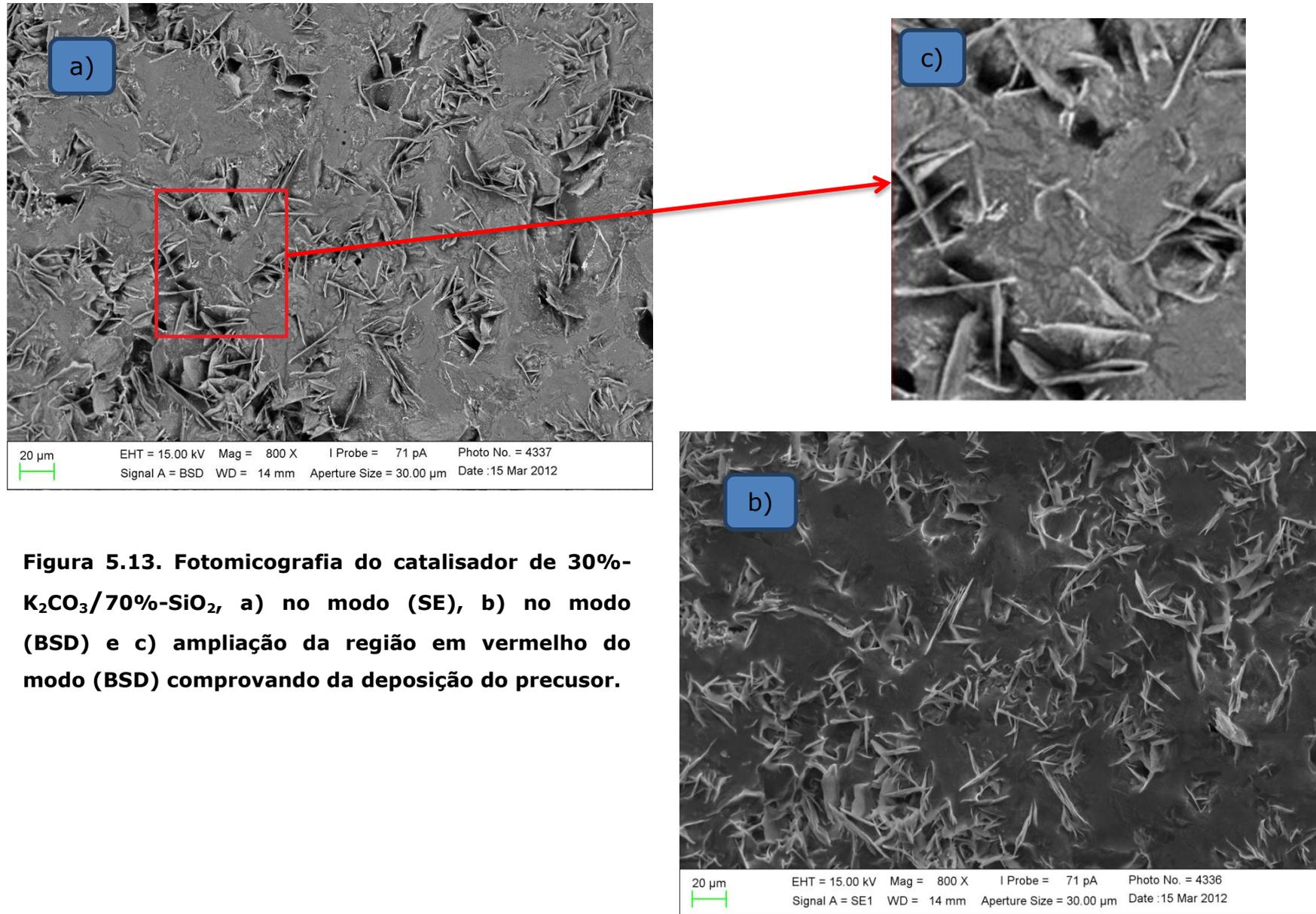
À medida que se aumenta a porcentagem de fase ativa no suporte catalítico observa-se o surgimento de agulhas (**Figura 5.13.(a)**, **Figura 5.14.(a)**) em toda a superfície catalítica, indicando a existência de  $K_2CO_3$  como descrito na literatura (ZHAO *et al.*, 2010). O catalisador 10%- $K_2CO_3$ /90%- $SiO_2$  (**Figura 5.12.(a)**) não mostra as agulhas como no restante podendo ser devido à pequena porcentagem de fase ativa existente.

A **Figura 5.13.(a)** no modo de elétrons retroespalhados (BSD), permite a diferenciação de fases através de contraste de tons de cinza em função dos números atômicos, como é visto na região ampliada (**Figura 5.13.(c)**) referente ao catalisador de 30%- $K_2CO_3$ /70%- $SiO_2$ , constatando a deposição da fase ativa na superfície do suporte catalítico ( $SiO_2$ ). Como os metais envolvidos são de números atômicos próximos, as tonalidades de cinza nas fotomicrografias não são muito diferenciadas. Assim, as regiões mais claras são devido ao  $K_2CO_3$  (K, metal mais leve) e as regiões mais escuras ao suporte  $SiO_2$  (Si, sendo o metal mais pesado).

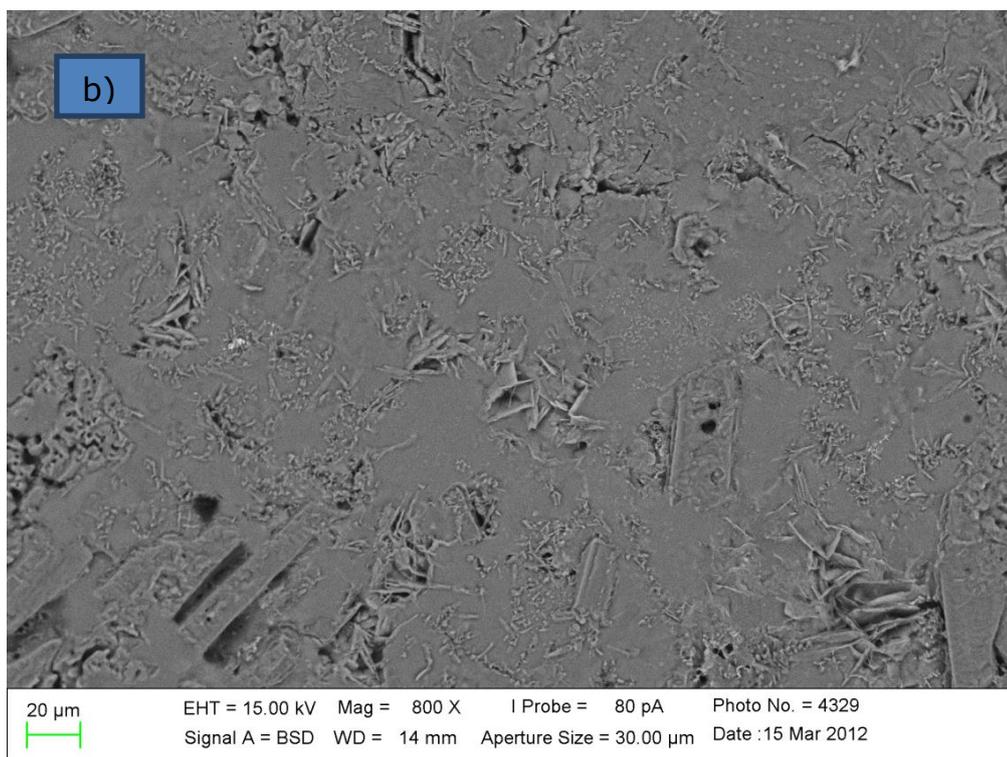
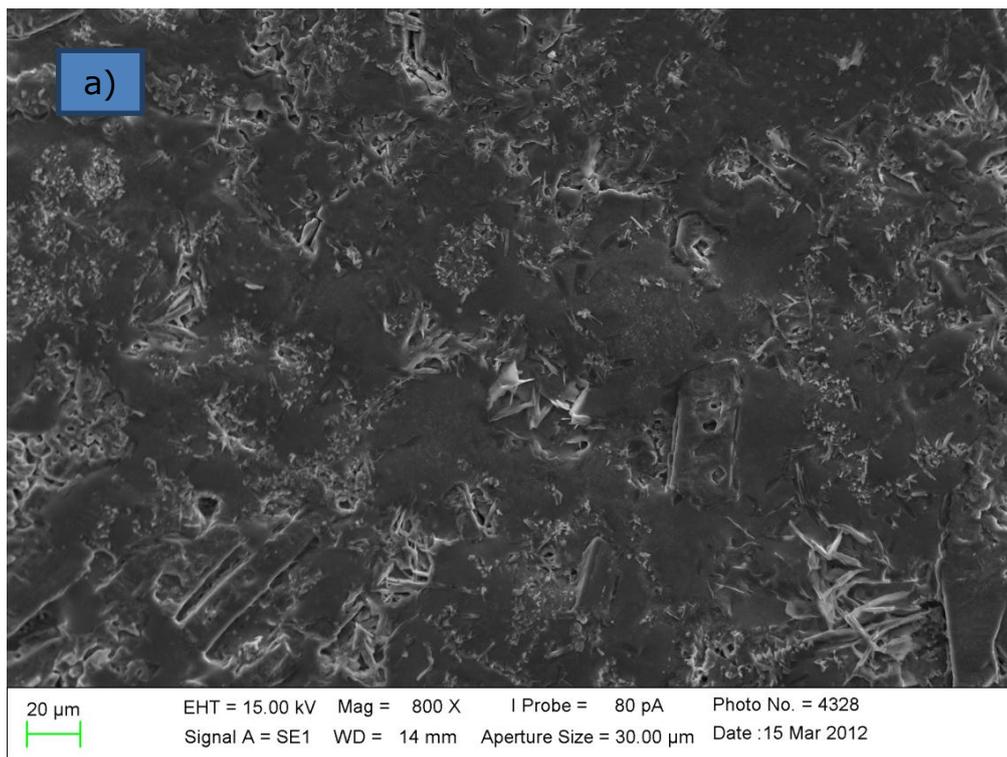
Nos catalisadores de 10%- $K_2CO_3$ /90%- $SiO_2$  (**Figura 5.12.(b)**) e 50%- $K_2CO_3$  (**Figura 5.14.(b)**), esse contraste não é muito evidenciado, devido à pouca ou excesso de fase ativa.



**Figura 5.12. Fotomicrografia do catalisador de 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub>, a) no modo de (SE) e b) no modo (BSD).**

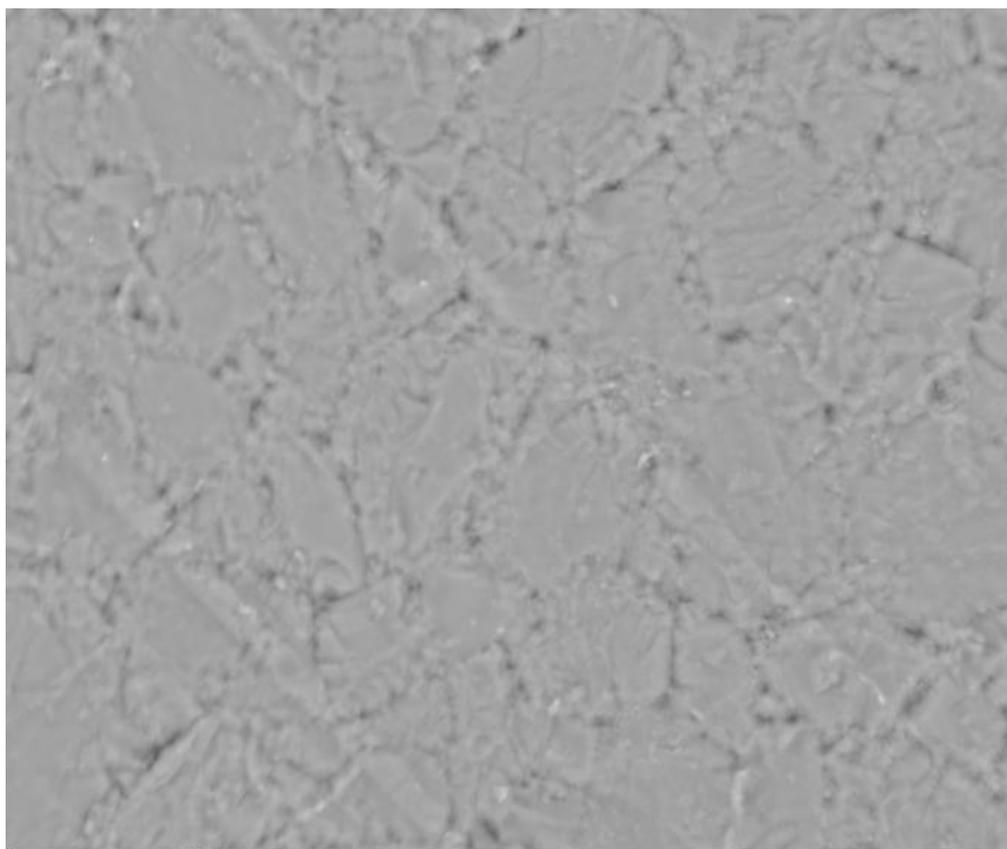


**Figura 5.13. Fotomicrografia do catalisador de 30%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /70%- $\text{SiO}_2$ , a) no modo (SE), b) no modo (BSD) e c) ampliação da região em vermelho do modo (BSD) comprovando da deposição do precursor.**

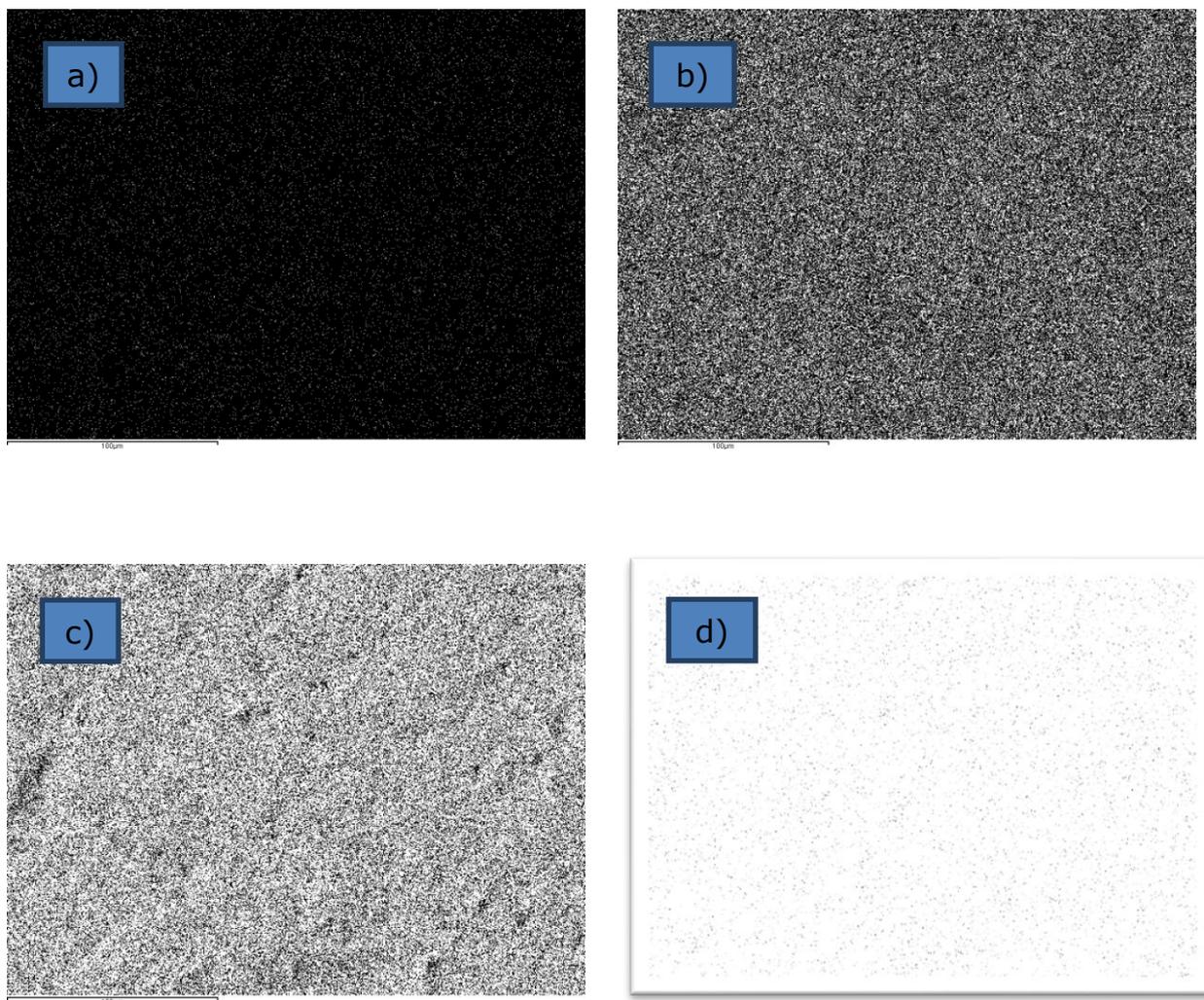


**Figura 5.14. Fotomicrografia do catalisador de 50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub>, a) no modo (SE) e b) no modo (BSD).**

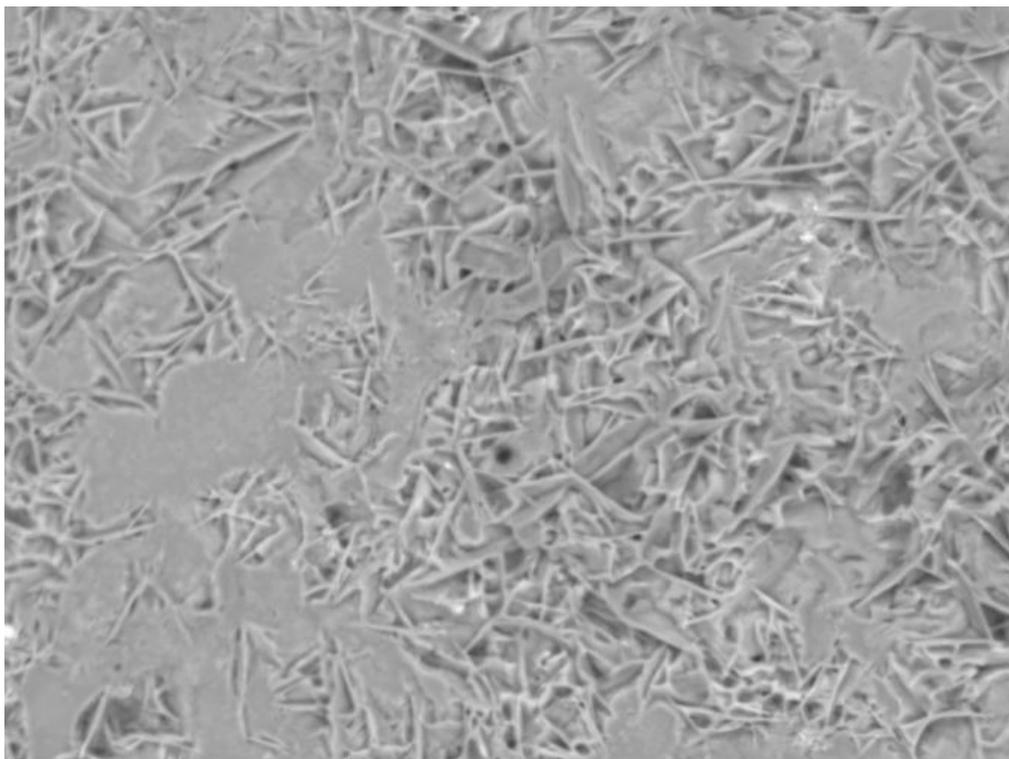
Com MEV-EDS, é possível determinar pontualmente a presença dos elementos que constituem o material. O mapeamento foi feito para o potássio (K), carbono (C) e oxigênio (O), nos catalisadores de 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub> e 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>. Nas **Figuras 5.16. (a), (b), (c), (d)** e **Figura 5.18. (a), (b), (c), (d)**, são mostrados nas fotomicrografias a distribuição desses elementos sobre a superfície do sistema catalítico, também confirmada com as fotomicrografias feitas em (SE) (**Figura 5.15. e Figura 5.17**). Como o suporte catalítico também é constituído por O (oxigênio) observa-se que esse elemento é muito abundante em toda superfície catalítica.



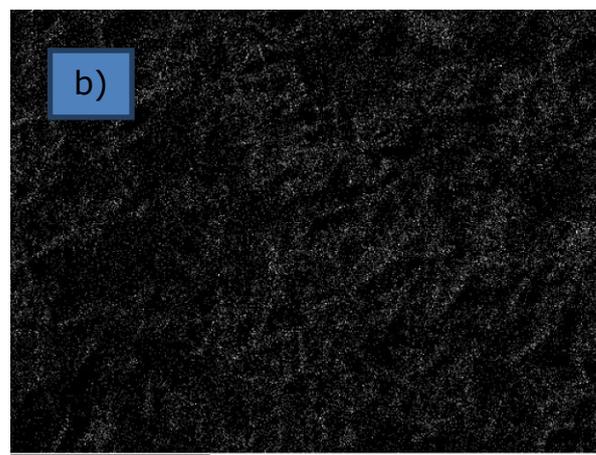
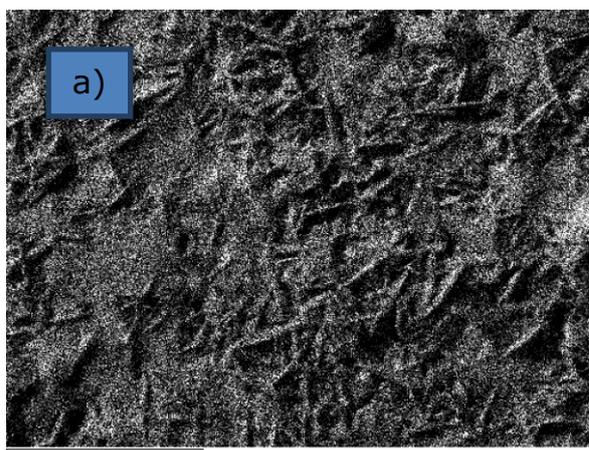
**Figura 5.15. Área do catalisador de 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> que foi mapeada.**

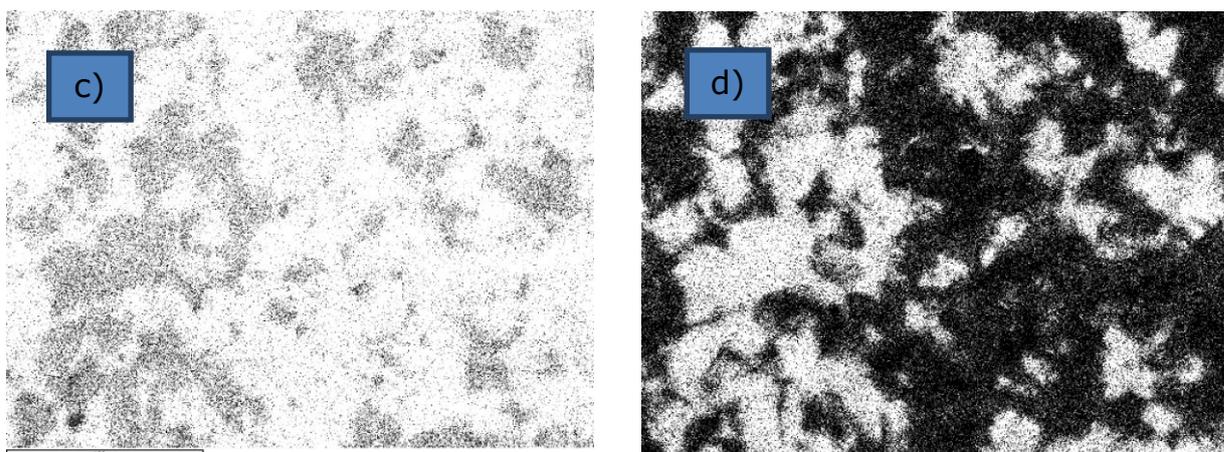


**Figura 5.16. Mapeamento dos elementos que constitui o catalisador de 20%- $K_2CO_3$ /80%- $SiO_2$ ; a) mapeamento do C, b) mapeamento do O, c) mapeamento do K e d) mapeamento do Si.**



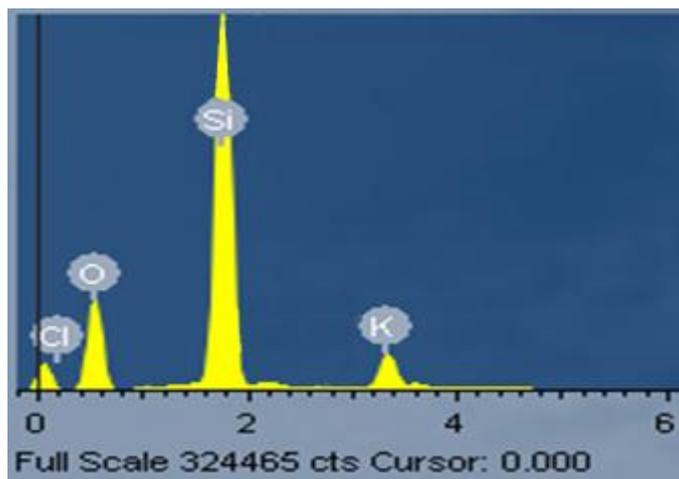
**Figura 5.17.** Área do catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> que foi mapeada.



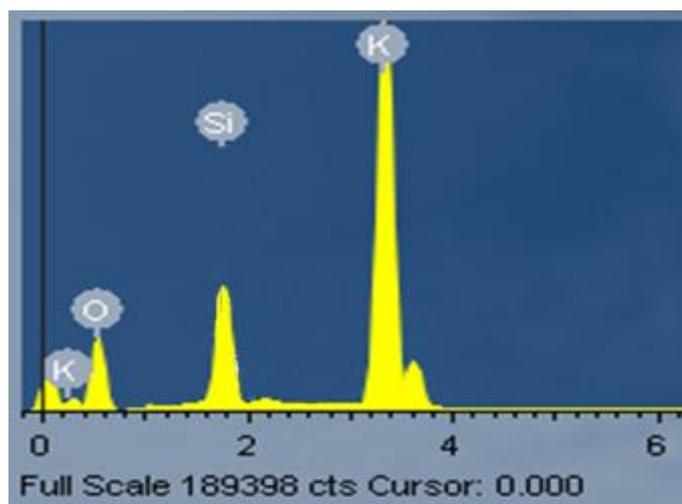


**Figura 5.18.** Mapeamento dos elementos que constitui o catalisador de 30%- $K_2CO_3$ /70%- $SiO_2$ ; a) mapeamento do C, b) mapeamento do O, c) mapeamento do K e d) mapeamento do Si.

No espectro obtido por microanálise de raios-X (EDS) é possível confirmar os elementos da fase ativa sobre o suporte catalítico, ao observar a **Figura 5.19**, nota-se que o pico referente ao K (potássio) é mais intenso do que o pico do K (potássio) apresentado na **Figura 5.20** indicando que o catalisador de 30%- $K_2CO_3$ /70%- $SiO_2$  contém mais K ( potássio) em sua composição do que catalisador de 20%- $K_2CO_3$ /80%- $SiO_2$ , confirmando mais uma vez que o método de impregnação utilizado para os catalisadores foi efetivo. O mesmo acontece para Si na **Figura 5.20**, com a intensidade de pico menor do que a da **Figura 5.19**.



**Figura 5.19. Espectro obtido do catalisador de 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> por microanálise de raios-X.**



**Figura 5.20. Espectro obtido do catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> por microanálise de raios-X.**

A sílica gel tem uma alta porosidade e grande área superficial onde seus grupos silanóis (Si-OH) são responsáveis pela as modificações na superfície da sílica gel (PRADO et al., 2005). À medida que se acrescenta fase ativa na superfície da SGAT os sítios ativos ácidos são ocupados pela fase ativa.

Observa-se na **Tabela 5.3.**, que a sílica gel após tratamento térmico tem uma alta área superficial. Com o aumento de fase ativa na superfície catalítica, há uma diminuição da área superficial e no diâmetro de poro devido à ocupação dos sítios ativos ácidos da sílica gel que antes não eram ocupados. A medida da área superficial nos dá mais uma comprovação da efetividade da técnica utilizada para a impregnação da fase ativa no suporte catalítico.

**Tabela 5.3. Área superficial e tamanho de partícula.**

Catalisadores	$a_{s,BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	Diâmetro de poro (nm)
<b>SiO<sub>2</sub> (SGAT)</b>	$3,90.10^2$	2,32
<b>10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub></b>	$4,10.10^1$	2,25
<b>20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub></b>	$1,39.10^1$	2,11
<b>30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub></b>	3,78	2,12
<b>40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%-SiO<sub>2</sub></b>	N	N
<b>50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub></b>	3,10	1,82

\*n – não determinada

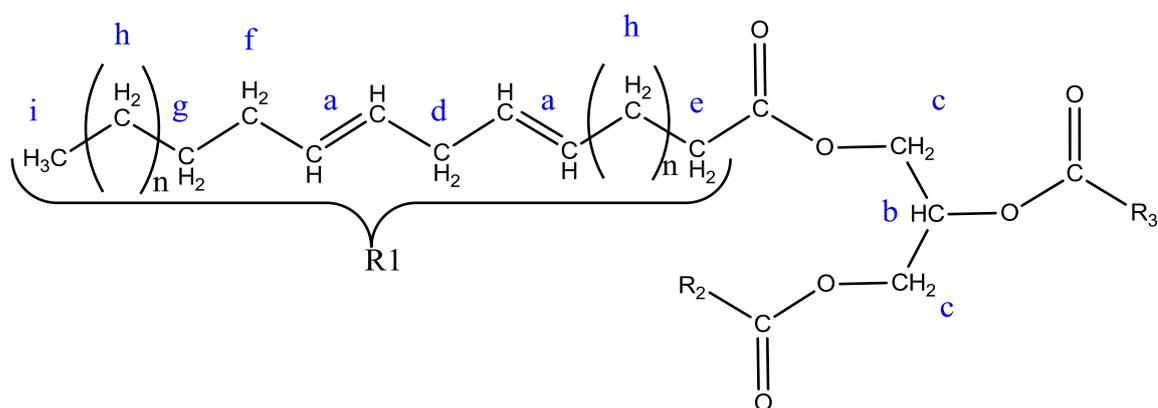
## 5.2. Caracterização do Óleo de Soja e dos Biodieseis

### 5.2.1. Caracterização do Óleo de Soja

A espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H foi utilizada na investigação dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja quanto aos diferentes ambientes químicos dos seus prótons, representados na **Figura 5.21.**

Estudos de cromatografia gasosa determinaram a composição de ácidos graxos referente ao óleo de soja comercial adotado como matéria-prima na produção do biodiesel. De acordo com esses estudos, o ácido graxo com a maior concentração foi o ácido Linoleico (9,12-Octadecadienóico) com 54,40 %

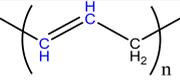
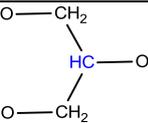
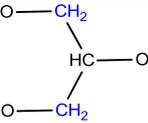
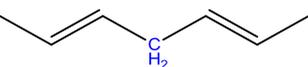
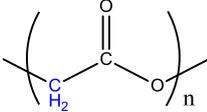
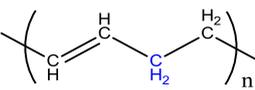
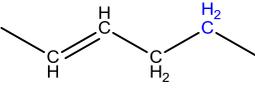
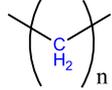
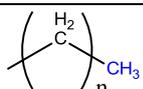
na matriz do óleo de soja, seguido do ácido Oléico (9-Hexadecenóico) com 27,80 %, ácido Palmítico (Hexadecanóico) com 11,98 %, ácido Estearico (Octadecanóico) com 4,24 % (CANDEIA, 2008). Então, tem-se abaixo uma das prováveis estruturas do triacilglicerídeo (**Figura 5.21.**).



**Figura 5.21. Provável estrutura do triacilglicerídeo com prótons em diferentes ambientes químicos (R1 = cadeia alquílica do ácido Linoléico).**

Diante da provável estrutura do triacilglicerídeo, pode-se observar a presença dos grupos característicos e seus respectivos ambientes químicos do triacilglicerídeo partindo de um espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Estão tabelados abaixo (**Tabela 5.4.**), nove conjuntos de sinais que estão associados aos grupos característicos da provável estrutura do triacilglicerídeo e o deslocamento químico ( $\delta$ ) em seus respectivos ambientes químicos (GHESTI *et al.*, 2006; SILVERSTAIN *et al.*, 2000). É importante esclarecer que esses nove conjuntos de sinais estão relacionados a os ambientes químicos e aos sinais do ácido linoleico, que segundo CANDEIA (2008) é o ácido graxo majoritário no óleo de soja.

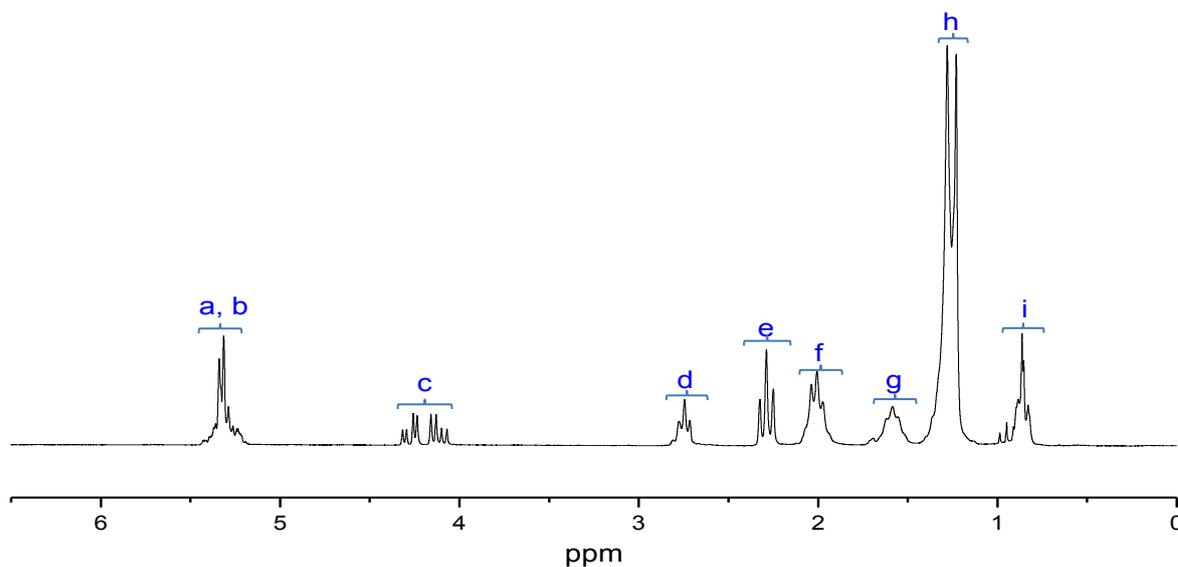
**Tabela 5.4. Conjunto de sinais e o  $\delta$  dos grupos característicos do ácido linoleico.**

	<b>Grupo</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>
<b>a) Hidrogênio vinila de olefina</b>		5,20 - 5,40 ppm
<b>b) Hidrogênio metino da glicerina</b>		5,20 - 5,40 ppm
<b>c) Hidrogênio metileno da glicerina</b>		4,15 - 4,30 ppm
<b>d) Hidrogênio metilenos dialila (prótons alílicos internos)</b>		3,60 - 3,80 ppm
<b>e) Hidrogênio do metileno <math>\alpha</math>-carboxílico</b>		2,20 - 2,40 ppm
<b>f) Hidrogênios alílicos dos grupos vizinhos aos carbonos insaturados</b>		1,85 - 2,15 ppm
<b>g) Hidrogênio dos grupos metilenos vizinhos aos grupos CH2 alílicos</b>		1,45 - 1,65 ppm
<b>h) Hidrogênio do grupo metilenos vizinhos aos átomos de carbono saturado</b>		1,15 - 1,40 ppm
<b>i) Hidrogênio do grupo metilas terminais</b>		0,80 - 1,0 ppm

A partir dos dados da **Tabela 5.4.** é possível determinar a presença de triacilglicerídeos na matéria-prima de partida, ou seja do óleo de soja e a ausência de sinais referente ao glicerol do triacilglicerídeos no produto, juntamente com o aparecimento do sinal com  $\delta$  em 3,6 ppm que caracteriza os ésteres metílicos ou etílicos (dependendo do álcool utilizado na síntese), confirmando a obtenção do biodiesel.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de soja utilizado na reação de transesterificação (**Figura 5.23.**), observa-se os sinais característicos dos triacilglicerídeos no intervalo de 4,0 a 4,4 ppm. Os sinais são representados por dois duplo-dubletos referentes aos hidrogênios metilenos da glicerina (**c**), nos quais são desblindados por causa da eletronegatividade do oxigênio. O intervalo de 5,1 a 5,5 ppm, corresponde aos multipletos do hidrogênio metino da glicerina e aos hidrogênios vinila dos carbonos olefinicos (**a** e **b**).

Observa-se também um tripleto mais blindado próximo a 0,9 ppm, típico de hidrogênio de grupo metila terminais (**i**); próximo a 1,8 e 2,1 ppm, um tripleto representando os sinais dos hidrogênios alílicos dos grupos vizinhos aos carbonos insaturados que são desblindados pela anisotropia da ligação dupla, mas no entanto, como a ligação é a mais distante o efeito é menor (**f**); um duplete referente aos hidrogênios dos grupos metilenos em torno de 1,1 a 1,4 ppm vizinho aos átomos de carbono saturado (**h**); sinal dos hidrogênios metilenos (**e**) na posição  $\alpha$ -carbonila em torno de 2,2 a 2,3 ppm, desblindado por causa do efeito anisotrópico da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) do éster; um tripleto dos hidrogênios metilenos dialila (prótons alílicos internos) (**d**) em torno de 2,6 a 2,8 ppm e um tripleto dos hidrogênio dos grupos metilenos vizinhos aos grupos  $\text{CH}_2$  alílicos (**g**) em torno de 1,4 a 1,7 ppm.



**Figura 5.22. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Óleo de Soja**

A viscosidade do óleo de soja utilizado para todas as reações de transesterificação foi de  $32,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A viscosidade de uma fonte graxa é um parâmetro de importância para o processo de transesterificação na síntese do biodiesel, pois óleos muito viscosos dificultam a homogeneização com o alcóxido durante a transesterificação, requerendo um maior cuidado em relação à agitação e temperatura (VASCONCELOS, 2009), a redução na viscosidade das fontes graxas funciona como um indicativo prévio que a reação de transesterificação está realmente acontecendo, ou seja, que os triacilglicerídios estão sendo transformados em monoésteres, considerando que o óleo de soja é formado por composição de ácidos graxos, nos quais apresentam maior viscosidade que os ésteres que compõem o biodiesel, logo, quanto maior o percentual de redução da viscosidade, maior será a probabilidade de ter ocorrido a conversão do óleo em biodiesel ou outros produtos que podem ser confirmados pela caracterização por cromatografia gasosa.

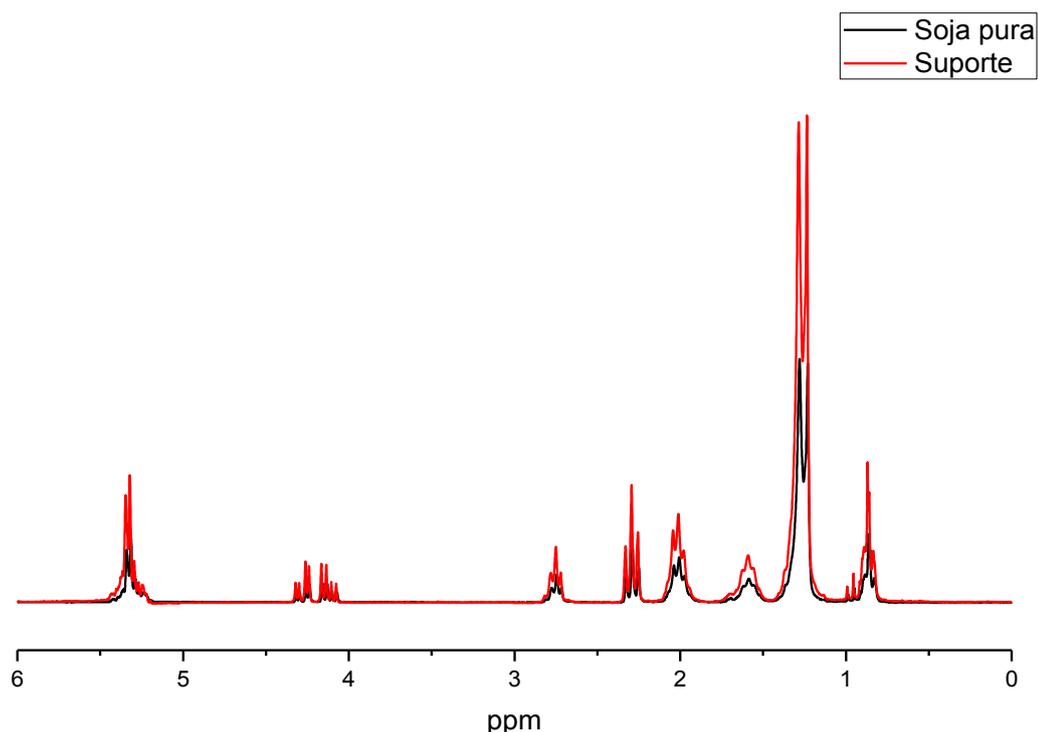
## 5.2.2. Caracterização dos Biodieseis

### 5.2.2.1. Reação de Transesterificação com o Suporte Catalítico

Chamamos de suporte de um catalisador o material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mais que por si, possui pequena ou nenhuma atividade em relação a reação considerada (CIOLA, 1981).

Com base nesse contexto, o suporte utilizado (sílica gel) foi submetido ao mesmo tratamento térmico que os catalisadores impregnados para ser utilizado como catalisador na reação de transesterificação durante 24 h. Essa reação teve como objetivo constatar a atividade do suporte catalítico na reação de transesterificação, sabendo que a sílica gel quando ativada termicamente exibe grupos ácidos.

O RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 5.26.**) após a reação de transesterificação catalisada com o suporte catalítico comprova a SGAT é inativo para a reação de transesterificação, mostrando os mesmos sinais de triacilglicerídios do óleo de soja no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , sendo assim confiável a sua utilização como suporte catalítico. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  mostra que os hidrogênios metilênicos (c) em torno de 4,15 – 5,35 ppm da glicerina não desaparece e não há o surgimento do singlete em torno 3,6 ppm referente aos hidrogênios metílicos. Os dois espectros se sobrepõem mostrando os mesmos sinais, confirmando que a reação não ocorreu. Corroborando com o espectro de RMN  $^1\text{H}$ , a viscosidade cinemática também indica que o suporte catalítico não foi ativo na reação de transesterificação, pois não houve nenhuma redução de viscosidade do óleo de soja utilizado.



**Figura 5.23. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do a) - óleo de soja puro e b) - reação de 24h com o suporte catalítico.**

#### **5.2.2.2. Biodiesel Obtido a Partir da Reação de Transesterificação com o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (KNOTHE, 2005) e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor (LÔBO *et al.*, 2009).

Como a fase ativa utilizada para impregnação no suporte catalítico (SGAT) é K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comprovada por FRX, IV e Raman, espera-se que o mesmo seja efetivo para a reação de transesterificação como proposto em estudos realizado por FARIAS *et al.*, 2007, então foi utilizando 0,5% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> derivado da garrafa PET como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol.

A reação com o TFK calcinado ( $K_2CO_3$ ) mostrou-se efetiva, pois observa-se, a formação e separação do biodiesel (fase superior) e da glicerina (fase inferior) (**Figura 5.24.**) com uma significativa redução de viscosidade comparada com o óleo de soja de origem ( $32,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), atingindo  $6,8 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura 5.24. Produto da transesterificação com  $K_2CO_3$  (TFK calcinado), utilizando 0,5 % de catalisador.**

### **5.2.2.3. Biodieseis Obtidos a Partir dos Catalisadores Impregnados**

Para um catalisador, quando se aumenta a sua área de contato, aumenta-se a quantidade de sítios catalíticos ativos que podem interagir com o substrato e dar maiores rendimento reacionais. Segundo CIOLA (1981), a utilização de um suporte catalítico produz uma maior área exposta para a fase ativa, e portanto, maior atividade catalítica quando a fase ativa tem pouca área superficial ou produz igual área e atividade com menos material.

A SGAT foi utilizada como suporte catalítico para o  $K_2CO_3$  derivado da garrafa PET. A reação de impregnação dos catalisadores foi feita conforme descrito no item **4.2.1**. Os catalisadores obtidos na reação de impregnação foram testados na reação de transesterificação com óleo de

soja utilizando 6% de catalisadores em relação à massa de óleo de soja e metanol.

Em todas as reações de transesterificação houve uma significativa redução de viscosidade cinemática, seguindo as normas da ANP, dando um indicativo prévio que o óleo utilizado se transformou em monoésteres metílicos, com um curto tempo reacional exceto nas reações abaixo de 5 h do catalisador de 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub> e abaixo de 3 h, para o catalisador de 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub> (**Figura 5.25.(a),(b)**). Observou-se que o pH dos biodieseis nas reações catalisadas com os catalisadores 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub>, 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub> e 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> são todos neutros, indicado possivelmente que a fase ativa não está no meio reacional. Para os biodieseis catalisados com os catalisadores 40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%-SiO<sub>2</sub> e 50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub> o pH apresentou-se acima de 9, sendo atribuído possivelmente, pela a maior quantidade de fase ativa no meio reacional. Os parâmetros da ANP foram excedidos, mas à medida que o tempo reacional aumenta, há uma diminuição na viscosidade mostrando uma dependência sobre o tempo reacional.

**Tabela 5.5. Redução das viscosidades (%) do óleo de soja transesterificado com os catalisadores otimizados.**

Catalisador	1h	2h	3h	4h	5h	6h	12h	18h	24h
10%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /90%-SiO <sub>2</sub>	no	no	no	no	80,8	79,2	86,3	84,2	85,4
20%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /80%-SiO <sub>2</sub>	no	no	75,8	79,8	78,9	86,0	84,8	85,4	86,0
30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub>	88,2	86,3	87,0	87,9	86,7	86,7	86,7	87,6	86,3
40%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /60%-SiO <sub>2</sub>	86,3	87,0	87,3	88,8	87,0	87,0	87,0	88,2	86,0
50%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%-SiO <sub>2</sub>	86,3	86,3	88,8	86,7	86,3	86,3	87,0	86,3	84,5

\*no: a reação não ocorreu redução de viscosidade.

Os catalisadores de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>, 40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%-SiO<sub>2</sub> e 50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub> mostraram-se muito efetivos nas primeiras horas de reação como visto nas **Figura 5.25.(c),(d),(e)**. As reações com os

respectivos catalisadores não dependem apenas do tempo reacional, mas também da quantidade de fase ativa e do suporte catalítico.

O emprego de diferentes proporções de fase ativa e suporte catalítico foi sintetizar um catalisador para obter um biodiesel com a viscosidade semelhante ao do diesel em um menor tempo reacional, dando um indicativo prévio que o óleo de soja foi transesterificado em ésteres metílicos. Como é observado na **Tabela 5.5.** e na **Figura 5.25.(c)**, o catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> apresentou a maior redução de viscosidade com o menor tempo reacional.

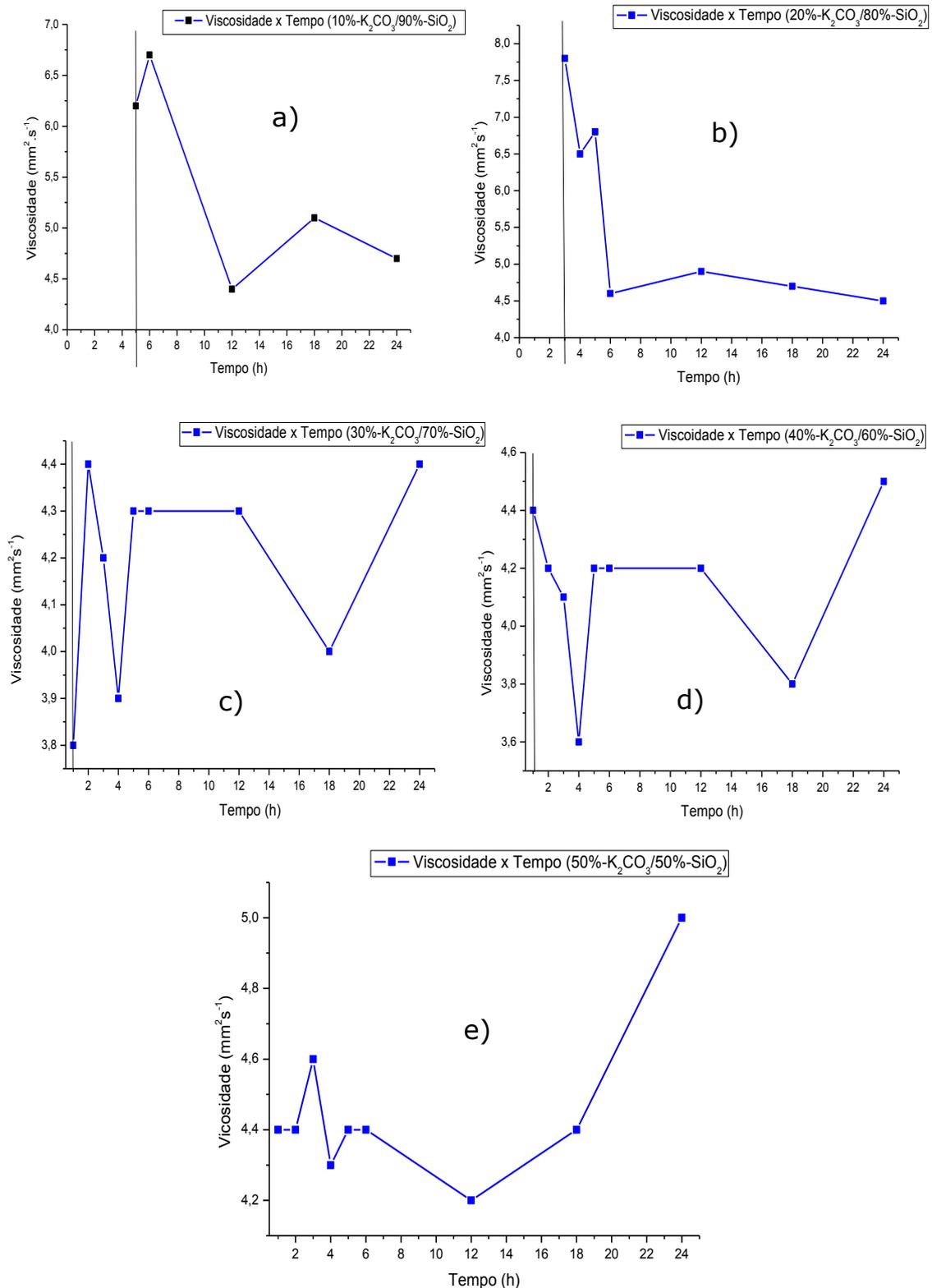


Figura 5.25. Comportamento da viscosidade em relação a o tempo de reação com os seus respectivos catalisadores a) 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub>, b) 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub>, c) 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>, d) 40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%-SiO<sub>2</sub> e e) 50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub>.

### 5.2.2.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ )

A técnica analítica de RMN  $^1\text{H}$  possibilitou identificar variações no sinal dos hidrogênios metílicos da glicerina  $-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-$  (c), sendo empregada como um complemento para confirmar o processo da reação de transesterificação dos triacilgliceróis presentes no óleo de soja, levando a sua conversão em ésteres de ácidos graxos alquílicos ou monoésteres metílicos.

Diante disto, foram selecionadas, para a análise de RMN  $^1\text{H}$ , uma amostra para cada catalisador impregnado que teve mais eficácia, ou seja, que apresentaram maiores reduções de viscosidade com o menor tempo reacional, no qual estão dentro dos parâmetros da ANP. As reações escolhidas com os respectivos catalisadores estão na **Tabela 5.6**.

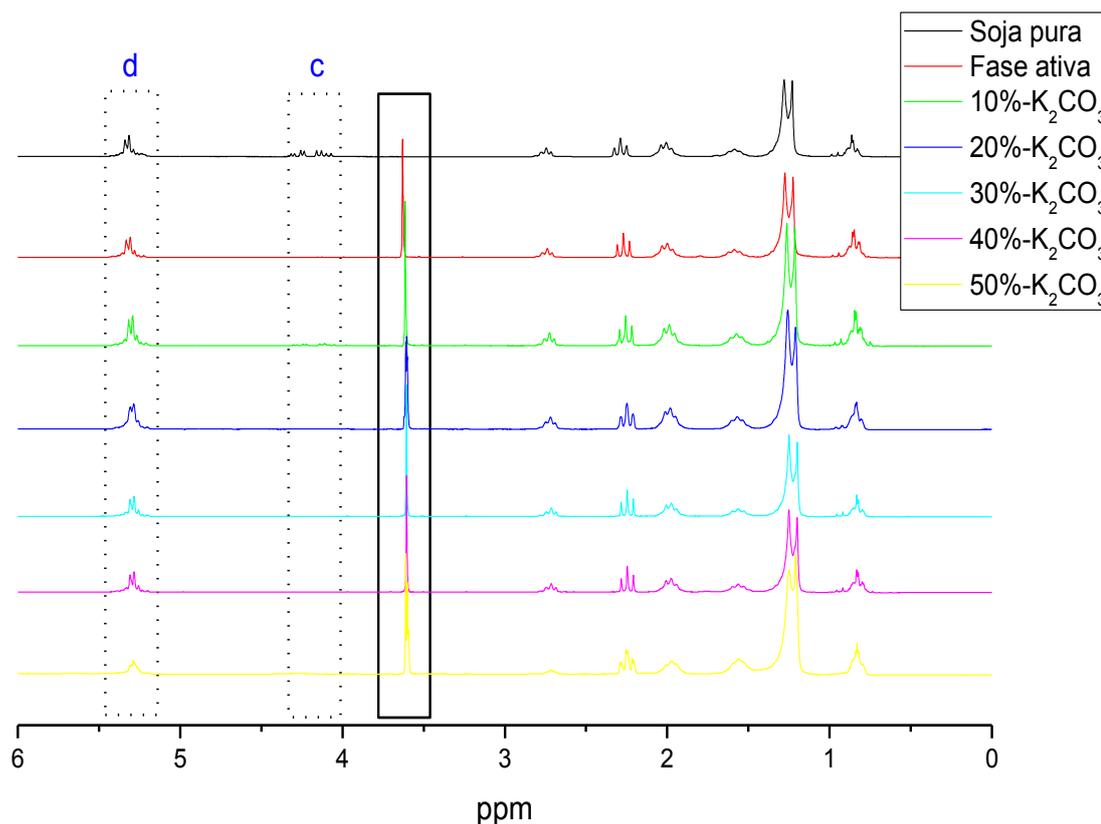
**Tabela 5.6. Reações selecionadas para análise de RMN  $^1\text{H}$  com suas respectivas viscosidade, percentagem da redução de viscosidade e pH.**

Catalisador	Tempo de reação (h)	Viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Redução de viscosidade (%)	pH dos Biodieseis
TFK calcinado ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )	1	6,8	78,89	nd*
10%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /90%- $\text{SiO}_2$	12	4,4	86,34	7
20%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /80%- $\text{SiO}_2$	6	4,6	86,02	7
30%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /70%- $\text{SiO}_2$	1	3,6	88,20	7
40%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /60%- $\text{SiO}_2$	1	4,4	86,30	9-10
50%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /50%- $\text{SiO}_2$	1	4,4	86,34	9-10

nd: não determinada.

Os sinais encontrados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos biodieseis formados (**Figura 5.26**) confirmam a conversão do óleo de soja em monoésteres metílicos, pois os sinais referentes ao óleo de soja identificados no RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 5.23**) por  $\delta = 4,15$  (dd),  $4,30$  (dd) e

5,35 (m) que caracterizam os hidrogênios do glicerol esterificado (c e d), não aparecem nos espectros dos biodieseis obtidos. Além disso, é observado o surgimento de um singlete em 3,6 ppm caracterizando os ésteres metílicos formados, que corroboram as baixas viscosidades apresentada por essas mesmas reações.



**Figura 5.26. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do a) — óleo de soja puro, b) — reação catalisada com a fase ativa, c) — reação com o catalisador de 10%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /90%- $\text{SiO}_2$ , d) — reação com o catalisador de 20%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /80%- $\text{SiO}_2$ , e) — reação com o catalisador de 30%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /70%- $\text{SiO}_2$ , f) — reação com o catalisador de 40%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /60%- $\text{SiO}_2$  e g) — reação com o catalisador de 50%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /50%- $\text{SiO}_2$ .**

Nas reações de 12 h e 6 h catalisada por 10%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /90%- $\text{SiO}_2$  e 20%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /80%- $\text{SiO}_2$ , o singlete em 3,6 ppm referente aos ésteres metílicos são observados (**Figura 5.26. retângulo sólido**), mas em contra partida os sinais dos hidrogênios do glicerol foram também observados com menor intensidade, caracterizando que há existência de

óleo de soja nesse biodiesel corroborando com as suas respectivas reduções de viscosidade que quando comparadas com as reduções de viscosidade das demais reações, são um pouco mais elevadas.

As taxas de conversões em éteres metílicos foram bastante satisfatórias, como vista na **Tabela 5.7**. Houve uma redução significativa de viscosidade e uma ótima taxa de conversão em ésteres metílicos. Então, sabendo que a fase ativa é efetiva na reação de transesterificação, esperava-se que os catalisadores suportados fossem mais efetivos, pois possuem uma maior área superficial.

A taxa de conversão em ésteres metílicos corrobora com a redução da viscosidade cinemática para os catalisadores impregnados obtendo até 96,08% de ésteres metílicos para o catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> com 1 h de reação que foi a maior taxa de conversão em ésteres metílicos. Em alguns catalisadores, a taxa de conversão em ésteres metílicos foi inferior à taxa de conversão catalisada com a fase ativa, mas mesmo nessas condições obteve-se uma boa redução de viscosidade (**Tabela 5.7.**).

**Tabela 5.7. Taxa de conversão das reações catalisada com a fase ativa e todos os catalisadores impregnados, com seu tempo de reação e as áreas das integrais dos picos dos hidrogênios metílicos e dos hidrogênios metilenos da  $\alpha$ -carbonila.**

Catalisador	Tempo de reação (h)	A <sub>1</sub> - singleto em 3,6 ppm	A <sub>2</sub> - tripleto em 2,25 ppm	Taxa de conversão (%)
Fase ativa (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1	0,95	0,69	91,79
10%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /90%-SiO <sub>2</sub>	12	0,73	0,66	73,74
20%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /80%-SiO <sub>2</sub>	6	0,94	0,68	92,16
30%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /70%-SiO <sub>2</sub>	1	0,98	0,68	96,10
40%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /60%-SiO <sub>2</sub>	1	0,97	0,68	95,10
50%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%-SiO <sub>2</sub>	1	1,82	1.29	94,06

### 5.3. Identificação do Melhor Catalisador

#### 5.3.1. Testes dos Parâmetros de Qualidade

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO *et al.*, 2009).

Com base nos estudos de viscosidade cinemática foi escolhido dentre de todos os biodieseis sintetizados, o que obteve a maior redução de viscosidade, maior taxa de conversão em ésteres metílicos com o menor tempo reacional. Então como foi supracitado, o biodiesel com esses requisitos foi o 1 h catalisado com o catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>, nomeado como **Bio 1h-30%**. Alguns testes de qualidades foram impostos ao **Bio 1h-30%** para análise de sua especificação perante os parâmetros de qualidade propostos pela ANP.

Os parâmetros de qualidade para a amostra **Bio 1h-30%**, apresentada na **Tabela 5.8.**, estão em conformidade estabelecida pela Resolução N° 7/2008 da ANP, exceto para a estabilidade à oxidação de 4,46 h, que esta fora das especificações da ANP, no qual é uma característica do biodiesel do óleo de soja devido a presença de ácidos graxos instaurados.

Os parâmetros apresentados de PEFF (que é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado), PN (que é a temperatura do combustível em um processo de resfriamento, onde se observa formação dos primeiros cristais) e PF (que é a temperatura em que o combustível perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento) são de grande interesse, pois estas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade desse combustível em regiões de clima frio.

**Tabela 5.8. Testes dos parâmetros de qualidade do Bio 1h-30%.**

<b>Característica</b>	<b>Bio 1h (30%- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Método</b>	<b>Especificações da ANP</b>
<b>Viscosidade cinemática</b>	3,8	ABNT NBR 10441	3,0-6,0 (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Massa específica, kg.m<sup>-3</sup></b>	870,2	ABNT NBR7148	850-900 (20 °C)
<b>Teor de água, mg/kg</b>	976	ASTM D 6304	----
<b>PEFF, °C</b>	-7	ABNT NBR 14747	19
<b>PN, °C</b>	-2	ASTM D 2500	---
<b>PF, °C</b>	-4	ASTM D 97	---
<b>Estabilidade à oxidação a 110°C – Rancimat, h</b>	4,46	EM 14112	6

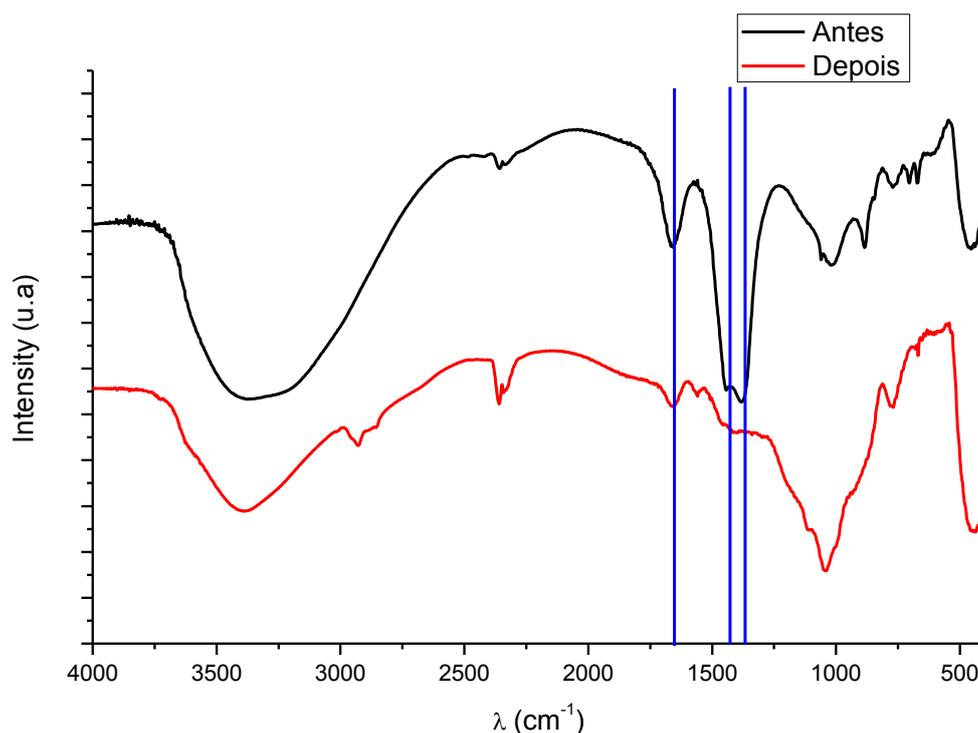
#### **5.4. Estudos de Pós-Reação Realizados no Catalisador Bio 1h-30%**

##### **5.4.1. Estudo de Lixiviação do Catalisador UTILIZADO na síntese do Bio 1h-30%**

A reação que mais se destacou nesse trabalho foi o Bio 1h-30%, pois teve uma redução de viscosidade significativa 88,2 %, uma alta taxa de conversões em monoésteres metílicos 96,1 % com o menor tempo reacional e pH neutro, então estudos foram feitos para discutir a possível lixiviação do K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na reação de transesterificação do Bio 1h-30% pós-reação para o catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>.

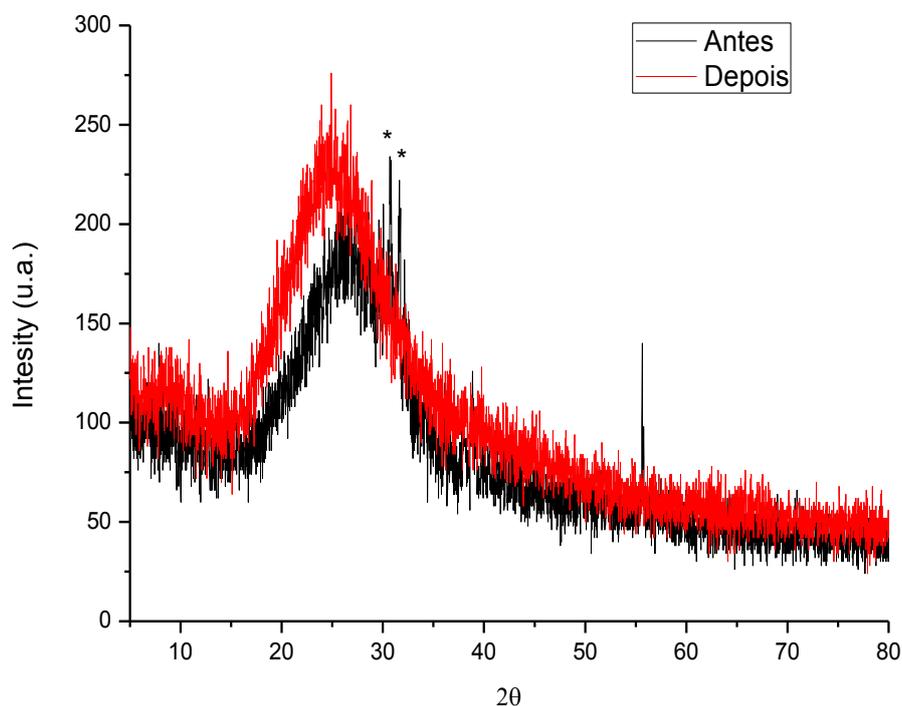
Observa-se no espectro de infravermelho que há um possível fenômeno de lixiviação ou desativação do catalisador para o meio reacional. As linhas verticais em azul indicam o possível fenômeno de lixiviação ou desativação, pela redução das bandas em 1445 - 1367 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_d$  C-O), com o

aumento, concomitante das bandas em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao suporte catalítico (**Figura 5.27.**), conforme foi também observado no trabalho proposto por ALONSO et al., 2007 utilizando as mesmas condições de síntese e o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como catalisador.



**Figura 5.27. Espectro no infravermelho do catalisador 30%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /70%- $\text{SiO}_2$  antes e depois da reação de transesterificação.**

A **Figura 5.28.** mostra o DRX do catalisador 30%- $\text{K}_2\text{CO}_3$ /70%- $\text{SiO}_2$  antes e depois da reação de transesterificação, corroborando com o resultado apresentado na **Figura 5.27.**, onde é observado o possível fenômeno de lixiviação ou desativação do catalisador, com o desaparecimento dos picos (\*) de maior intensidade em  $2\theta = 30,81^\circ$  e  $31,64^\circ$  atribuídos aos  $\text{K}_2\text{CO}_3$  após a reação de transesterificação, apresentado um aspecto mais amorfo característico do suporte catalítico ( $\text{SiO}_2$ ).



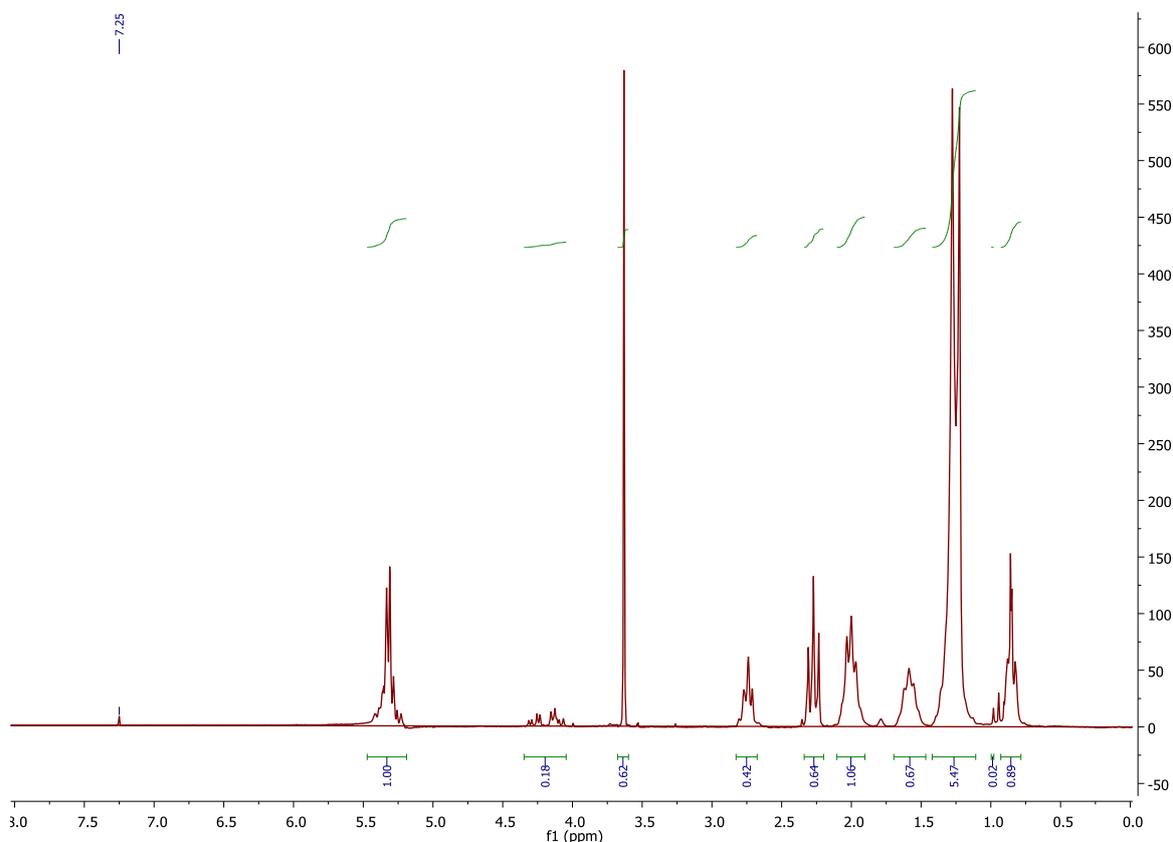
**Figura 5.28. Difratomogramas de raios-X do catalisador 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub> antes e depois da reação de transesterificação.**

#### **5.4.2. Experimento de Reuso do Catalisador Utilizado na Síntese do Bio 1h-30%**

Experimento de reuso do catalisador utilizado na obtenção do Bio 1h-30% foi feito nas mesmas condições, no qual foi observada uma redução na taxa de conversão que provavelmente é atribuído à lixiviação ou desativação do catalisador (ALONSO *et al.*, 2007).

Mesmo com a redução da taxa de conversão ainda obtém-se uma conversão significativa em biodiesel que foi da ordem de 64,19%, coerente para a medida de viscosidade cinemática que foi de 6,3 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. A **Figura 5.29.** mostra o espectro de RMN <sup>1</sup>H do biodiesel obtido na reação de transesterificação reutilizando o catalisador da reação Bio-1h-30%, no espectro são observados tanto os sinais de deslocamentos característicos do biodiesel como também é observado os sinais da glicerina, indicando que nem

todo potássio foi possivelmente lixiviado, ou seja, que pode coexistir os dois fenômenos de catálise heterogênea e homogênea ou que o catalisador não foi totalmente desativado, suposições que só podem ser solucionadas com a ajuda de técnicas que identifiquem e quantifiquem a existência de potássio no biodiesel, como as técnicas de absorção atômica ou FRX para identificar a espécie lixiviada ou a desativação do catalisador.



**Figura 5.29. Espectro de RMN <sup>1</sup>H da reação de transesterificação reutilizando o catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>.**

*Capítulo 6*  
**CONCLUSÃO**

## 6. CONCLUSÃO

A síntese de catalisadores ou fase ativa para a produção de biodiesel através do PET de garrafas é possível. Partindo de uma reação despolimerização consegue-se obter o sal de potássio do ácido tereftálico (TFK). E na decomposição da fase orgânica do TFK obtém-se  $K_2CO_3$ .

O ancoramento da fase ativa no suporte catalítico é efetivo. Os catalisadores de 30%- $K_2CO_3$ /70%- $SiO_2$ , 40%- $K_2CO_3$ /60%- $SiO_2$  e 50%- $K_2CO_3$ /50%- $SiO_2$  têm praticamente a mesma atividade catalítica.

O catalisador 30%- $K_2CO_3$ /70%- $SiO_2$  teve a maior taxa de conversão de em ésteres metílicos e maior redução da sua viscosidade, com o menor tempo reacional (1 h). Por consequência desse desempenho, mostrou-se ser o melhor catalisador sintetizado.

O estudo do catalisador do Bio 1h-30% pós-uso, indica uma possível lixiviação da fase ativa do catalisador para o meio reacional, demonstrando uma possível catálise homogênea e/ou uma desativação do catalisador, entretanto a reutilização do catalisador foi efetiva na redução da viscosidade e na taxa de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos.

Os parâmetros apresentados de PEF (que é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado), PN (que é a temperatura do combustível em um processo de resfriamento, onde se observa formação dos primeiros cristais) e PF (que é a temperatura em que o combustível perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento) são de grande interesse, pois estas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade desse combustível em regiões de clima frio.

Os parâmetros de qualidade do biodiesel para a reação Bio 1h-30% estão dentro dos padrões da ANP, exceto a estabilidade oxidativa segundo o teste do Rancimat, o que é característico do biodiesel do óleo de soja.

*Capítulo 7*  
**PROPOSTAS  
FUTURAS**

## 7. PROPOSTAS FUTURAS

- Investigar se tem potássio no biodiesel através de absorção atômica e FRX para comprovar ou não o fenômeno de lixiviação;
- Propor um mecanismo para reação de transesterificação com o catalisador sintetizado;
- Otimizar proporções de fases ativa e suporte catalítico menores do que a utilizada para a síntese do catalisador 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub>;
- Otimizar quantidades menores do que 6% em relação a massa do óleo de soja utilizado na reação de transesterificação com metanol;
- Realizar reações do óleo de soja com metanol sob pressões maiores que 1 atm para uma melhor performance do processo de transesterificação.

*Capítulo 8*  
**REFERÊNCIAS**

## 8. REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z.; Utilization of metal complexes as catalysts on the transesterification of brazilian vegetable oils with diferente alcohols. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **209: 29, 2004.**

ADAMSON, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: 5ª Edição, 1997. Wiley Interscience Publication. AIROLDI, et al., 2000.

ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; MORENO-TOST, R.; POVES, M. D.Z.; GRANADOS, M. L.; Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catal. Commun.*, 8: 2080, 2007.

ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S.; Síntese de nanomateriais utilizando garrafas PET pós-consumo como matéria-prima. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, 9: 59, 2012.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F., O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente seqüestrante para metais. *Química Nova*, **23: 496, 2000.**

ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUINARENA, E.; SANCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L. M.; Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. *Chemical Engineering Journal*, **134: 123, 2007.**

ARZAMENDI, G.; ARGUÑARENA, E.; CAMPOS, I.; ZALABA, S.; GANDÍA, L. M.; Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. *Catalysis Today*, **133: 305, 2008.**

ATKINS, P.; JONES, L.; ***Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente***. Ed. 3. Porto Alegre: Bookman, 2006, 611-613.

BATES, J. B.; BROOKER, M. H.; QUIST, A. S.; BOYD, G. E.; Raman Spectra of Molten Alkali Metal Carbonates. *The Journal of Physical Chemistry*, **79: 1595, 1972**.

BENJAPORNKULAPHONG, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; BUNYAKIAT, K.; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chem. Eng. J.*, **145: 468, 2009**.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60: 309, 1938**.

BUXBAUM, L. H.; The degradation of poly(ethylene terephthalate). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7: 182, 1968**.

CANDEIA, R. A.; *Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias*, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Tese de Doutorado, 150p.

CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I.; BET Measurements: Outgassing of Minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, **227: 7, 2000**.

CIOLA, R.; ***Fundamentos de catálise***. São Paulo: Editora Moderna, 1981. 2, 12.

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

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F.; A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. *Catal. Commun.*, **9: 2140, 2008.**

COTTON, F. A. *Chemical Applications of group theory*, 3<sup>o</sup> edição, A Wiley-Interscience Publication, 1930.

DEGENS, E. D.; *In topics in current chemistry Inorganic Biochemistry*, New York: Springer-Verlag, **64, 1976.**

DIESEL, R.; The diesel oil-engine, and its industrial importance particularly for great Britain. *Journal of the American Society for Naval Engineers*, 24: 653, 1912.

DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; BONELLI, B.; SANTACESARIA, E.; Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Applied Catalysis A*, **320: 1, 2007.**

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy e Fuels*, **22: 207, 2008.**

DI SOUZA, L., TORRES, M. C. M., FILHO, A. C. R.; Despolimerização do poli (tereftalato de etileno) - PET: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **18: 334, 2008.**

EBIURA, T.; ECHIZEN, T.; ISHIKAWA, A.; MURAI, K.; BABA, T.; Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Appl. Catal., A Gen.*, **283: 111, 2005.**

FARIAS, R. C. M., REZENDE, J. C., REZENDE, C. M., PINTO, A. C.; Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel:diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. *Química nova*, **30: 1900, 2007.**

FRANCISCO M. S. P.; GUSHIKEM Y.; Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems prepared by sol-gel method: structural stability studies. *Journal of Mater. Chem.*, **12: 2552, 2002.**

FROST, R. L.; DICKFOS, M. J.; Raman and infrared spectroscopic study of the anhydrous carbonate minerals shortite and barytocalcite. *Spectrochimica Acta Part A*, **71: 143, 2008.**

GELBARD, G.; BRES, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F.; <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72: 1239, 1995.**

GHESTI, G. F. *Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia raman*. Brasília, Instituto de Química – Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília, UNB, 2006. Dissertação de mestrado, 117p.

GUI-MEI, G.; HAI-FENG, Z.; SHU-CAI, G.; ZHAO-JUN, L.; BAI-CHAO, A.; JI-JINK, X.; GUANG-HUAN, L.; Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash. *Powder Technology*, **191: 47, 2009.**

HANSEN, A. C. ; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L.; Ethanol-diesel fuel blends – a review. *Bioresource Technology*, **96: 277, 2005.**

HAYASHI, J.; UCHIBAYASHI, M.; HORIKAWA, T.; MUROYAMA, K.; GOMES, V. G.; Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with  $K_2CO_3$ . *Carbon*, **40: 2747, 2002.**

HERNANDEZ-MARTÍN, E.; OTERO, C.; Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel:Novozym<sup>®</sup> 435 and Lipozyme<sup>®</sup> TL IM. *Bioresource Technology*, **99: 277, 2008.**

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.; Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B*, **85: 86, 2008.**

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.;ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P.; Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, **116: 61, 2006.**

JON VAN GERPEN; Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, **86: 1097, 2005.**

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SCHULTZ, J.; Production and properties of flexible sodium silicate film from rice hull ash silica. *Bioresource Technology*, **72: 99, 2000.**

KAYABA, Y.; SATO, T., SEINO, Y.; YAMAMOTO, T.; KIKKAWA, T.; Ionic Vibration spectrum of nanocrystalline MEL pure silica zeolite film. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115: 11569, 2011.**

KARAGIANNIDIS, P. G., STERGIOU, A. C., KARAYANNIDIS, G. P.; Study of crystallinity and thermomechanical analysis of annealed poly(ethylene terephthalate) films. *European Polymer Journal*, **44: 1475, 2008.**

KIM, J. H.; HONG, J. Y. C.; UHM, H. S.; *Surface & Coatings Technology*, **201: 5114, 2007.**

KNOTHE, G., KRAHL, J., GERPEN, J. V., RAMOS, L. P.; ***Manual de Biodiesel***, Editora Blucher, 2006, 352pg.

KNOTHE, G.; Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **83:823, 2006 (a).**

KUCEK, K. T. *Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em Meio Alcalino*. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2004. Dissertação de Mestrado.

LECLERCQ, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C.; Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related catalysts. *Journal American Oil Chemistry Society*, **78: 1161, 2001.**

LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., CRUZ, R. S.; Biodiesel, Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, **32: 1596, 2009.**

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN, J. G., Jr.; BRUCE, D. A.; Transesterification of triacetin with methanol on Nafion<sup>®</sup> acid resins. *Journal of Catalysis*, **245: 381, 2007.**

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G., JR.; MO, X.; Transesterification of poultry fat with metanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. *Appl. Catal., A*, **331: 138, 2007.**

LIU, Y.; LOTERO, E.; JR, J. G. G.; Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. *Journal of Catalysis*, **243: 221, 2006.**

LUKIC, I., KRSTIC, J., JOVANOVIC, D., SKALA, D.: Alumina/silica supported  $K_2CO_3$  as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil, *Bioresource Technology*, **100: 4690, 2009.**

MACLEOD, C. S.; HARVEY, A.P.; LEE, A. F.; WIOSLN, K.; *Chemical Engineering Journal*, **135: 63, 2008.**

MACDONALD, W. A.; New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation, *Polymer International*, **51: 923, 2002.**

MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L.; Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo solvay ao diagrama tipo Ellingham. *Química Nova*, **26: 593, 2003.**

MANCINI, S. D.; ZANIN, M.; Influência de meios reacionais na hidrólise de pet pós-consumo. *Polímeros: Cienc Tecnol*, **12: 86, 2002.**

MENEGHETT, S. M. P; MENEGHETTI, M. R., COSTA, A.M., SALES, J.A. A; DA SILVA, I.. Transesterificação de Óleo de Soja a Biodiesel Utilizando Catalisador Básico Sólido in: *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília - DF, 2007.*

MORAES, F. V.; ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; CASTRO, G. R.; ROCHA, J. C.; MARGIONTE, M. A. L.; PADILHA, P, M.; Determinação de Cd por faas em emio aquoso após pré-concetração em linha sobre siat. *Eclética Química*, **28: 9, 2003.**

NAPCOR. Report on post consumer PET container recycling activity. National Association for PET Container Resources. Disponível em: <[http://www.napcor.com/PET/landing\\_petrecycling.html](http://www.napcor.com/PET/landing_petrecycling.html)>. Acesso em: 20 set. 2010.

NAKOMOTO, K, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 4ª ed.; John Wiley and Sons; New York, 1986.

NOIROJ, K.; INTARAPONG, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S.; A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renew. Energy*, **34**: **1145, 2009**.

OLIVEIRA, F. C. C., SUAREZ, P. A. Z., SANTOS, W. L. P.; Biodiesel: Possibilidade e Desafios, *Química Nova na Escola*, 28: 3, 2008.

OLIVEIRA, G. M. ***Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional*** . Porto Alegre bookman, 2009, pg 180-183.  
– pg 180-183.

OLIVEIRA, V. V., *Novos adsorventes derivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído*, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de Mestrado, 68p.

OGDEN, J. S.; WILLIAMS, S. J.; Matrix isolation studies on Cs<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>), Rb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>), and K<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>). The Shape of Molecular K<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2**: **456, 1981**.

PAVIA, D. L. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª Ed. (Tradução). São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PAI, P. G.; CHAO, S. S.; TAKAGI, Y.; Infrared spectroscopic study of SiOx films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**: **689, 1986**.

PEREIRA, A. P. V.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L.: Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **104, 1999**.

PLATONOV, A. Y.; EVDOKIMOV, A. N.; KURZIN, A. A. V.; MAIYOROVA, H. D.; Solubility of potassium carbonate and potassium hydrocarbonate in methanol, *J. Chem. Eng*, **47: 1175, 2002.**

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Quim. Nova*, **28: 544, 2005.**

PRADO, A. G. S.; MIRANDA, B. S.; JACINTHO, G. V. M.; Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface. *Surface Science*, **542: 276, 2003.**

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C.; Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas. *Journal of Materials Chemistry*, **12: 3823, 2002.**

PRADO, A. G. S.; ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C.; Adsorption and separation of cations on chemically modified silica gel synthesised via the sol-gel process. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2206, 2001.**

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A.; Poli(tereftalato de etileno), pet: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19: 121, 2009.**

ROTHENBERG, G.; Catalysis - Concepts and Green Applications; Wiley-VCH: Weinheim, 132, 2008.

RUDOLPH, W. W.; IRMER, G.; KONIGSBERGER, E.; Speciation studies in aqueous  $\text{HCO}_3\text{-CO}_3^{2-}$  solutions. A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study. *Dalton Transactions*, **900, 2008.**

SANTOS, V. C., BAIL, A., OKADA, H. O., RAMOS, L. P., CIUFFI, K. J., LIMA, O. J., NAKAGAKI, S.; Methanolysis of soybean oil using tungsten-containing heterogeneous catalysts. *Energy Fuels*, **25: 2794, 2011.**

SALES, H. B. *SnO<sub>2</sub> suportado em argila para síntese de Biodiesel*, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Dissertação de Mestrado, 89p.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSER, G. C.; MORRIL, T. C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds; John Wiley & Sons Inc.; 2<sup>a</sup> ed.; New York, (1990).

STERN, K.H., High Temperature Properties Thermal Decomposição of Inorganic salts with Oxyanions. 1<sup>st</sup> ed. CRC Press., **2000.**

SHERIF, F. G.; Heavy metal terephthalates. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **9: 408, 1970.**

TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S.; Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renewable Energy*, **33: 1558, 2008.**

UNGER, K.K.; BECKER, N.; ROUMELIOTIS, P.; Recent developments in the evaluation of chemically bonded silica packings for liquid chromatography, *Journal Chromatography A*, **125: 115, 1976.**

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A.; Productio of biodiesel through transesterification of jatropa oil using KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid catalyst. *Fuel*, **88: 625, 2009.**

VASCONCELOS, A. F. F., Conformidade de Misturas binárias de biodieseis etílicos quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e

carburantes, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009. Tese de Doutorado, 116p.

VASCONCELOS, D. C. L.; ORÉFICE, R. L.; CASCONCELOS, W. L.; Processing, adhesion and electrical properties of silicon steel having non-oriented grains coated with silica and alumina sol-gel. *Materials Science and Engineering A*, **447: 77, 2007.**

VAN DER VOORT, P.; GILLIS-D'HAMERS, I.; VANSANT, E. F.; Estimation of the distribution of surface hydroxyl groups on silica gel, using chemical modification with trichlorosilane. *Jour. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86: 3751, 1990.**

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L.; Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General*, **300: 67, 2006.**

XIE, W., HUANG, X., LI, H.; Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, **98: 936, 2007.**

XU, R.; JIA, M.; LI, F.; WANG, H.; ZHANG, B.; QIAO, J.; Preparation of mesoporous poly (acrylic acid)/SiO<sub>2</sub> composite nanofiber membranes having adsorption capacity for indigo carmine dye. *Applied Physics A*, **106: 747, 2012.** YANG et al., 2010.

YANG, R.; SU, M.; LI, M.; ZHANG, J.; HAO, X.; ZHANG, H.; One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. *Bioresource Technology*, **101: 5903, 2010.**

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K.; Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Processing Technology*, **90: 770, 2009.**

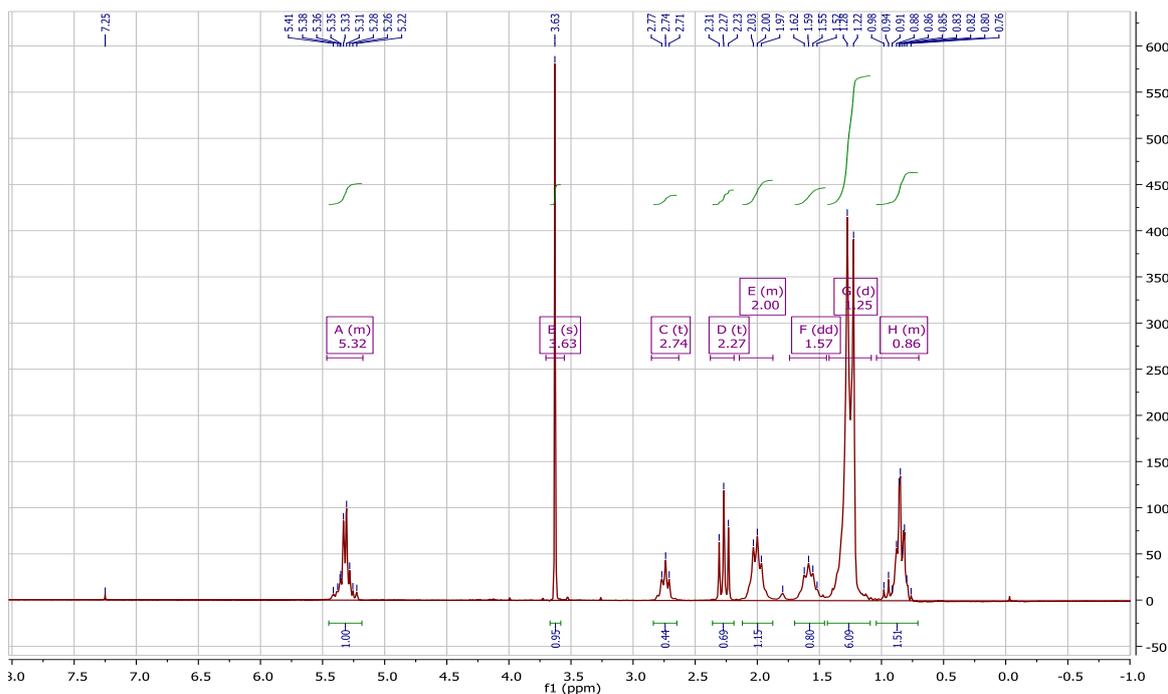
ZHURAVLEV, L. T.; Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir*, **3: 316, 1987.**

ZHAO, C.; CHEN, X.; ZHAO, C.; Multiple-cycles behavior of  $K_2CO_3/Al_2O_3$  for  $CO_2$  capture in a fluidized-bed reactor. *Energy e Fuels*, **24: 1009, 2010.**

*ANEXOS*

- Espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos biodieselis com suas respectivas área de integral.

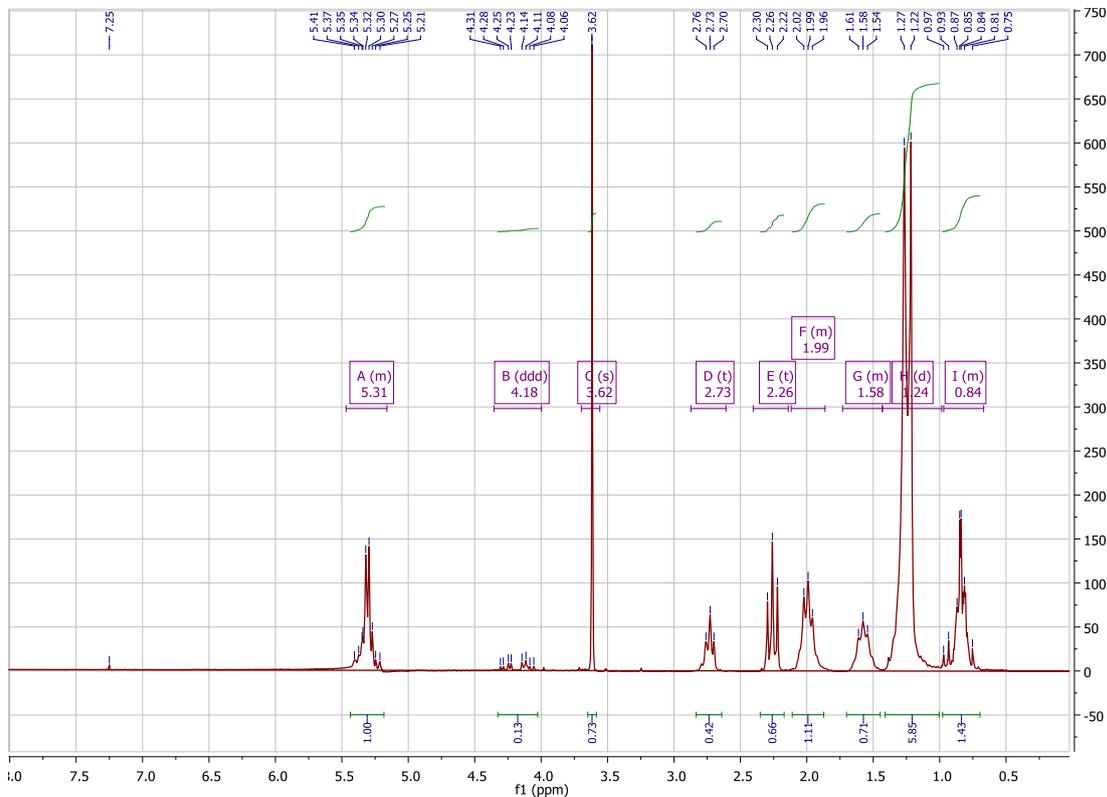
✓ Reação de transesterificação com a fase ativa ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) com 1 h.



$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{cdcl}_3$ )  $\delta$  5.32 (m, 3H), 3.63 (s, 3H), 2.74 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 2.27 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.00 (m, 2H), 1.57 (t,  $J = 13.7, 6.8$  Hz, 2H), 1.25 (d,  $J = 10.1$  Hz, 2H), 0.86 (m, 3H).

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{cdcl}_3$ )  $\delta$  7.25, 5.41, 5.38, 5.36, 5.35, 5.33, 5.31, 5.28, 5.26, 5.22, 3.63, 2.77, 2.74, 2.71, 2.31, 2.27, 2.23, 2.03, 2.00, 1.97, 1.80, 1.62, 1.59, 1.55, 1.52, 1.28, 1.22, 0.98, 0.94, 0.91, 0.88, 0.86, 0.85, 0.83, 0.82, 0.80, 0.76

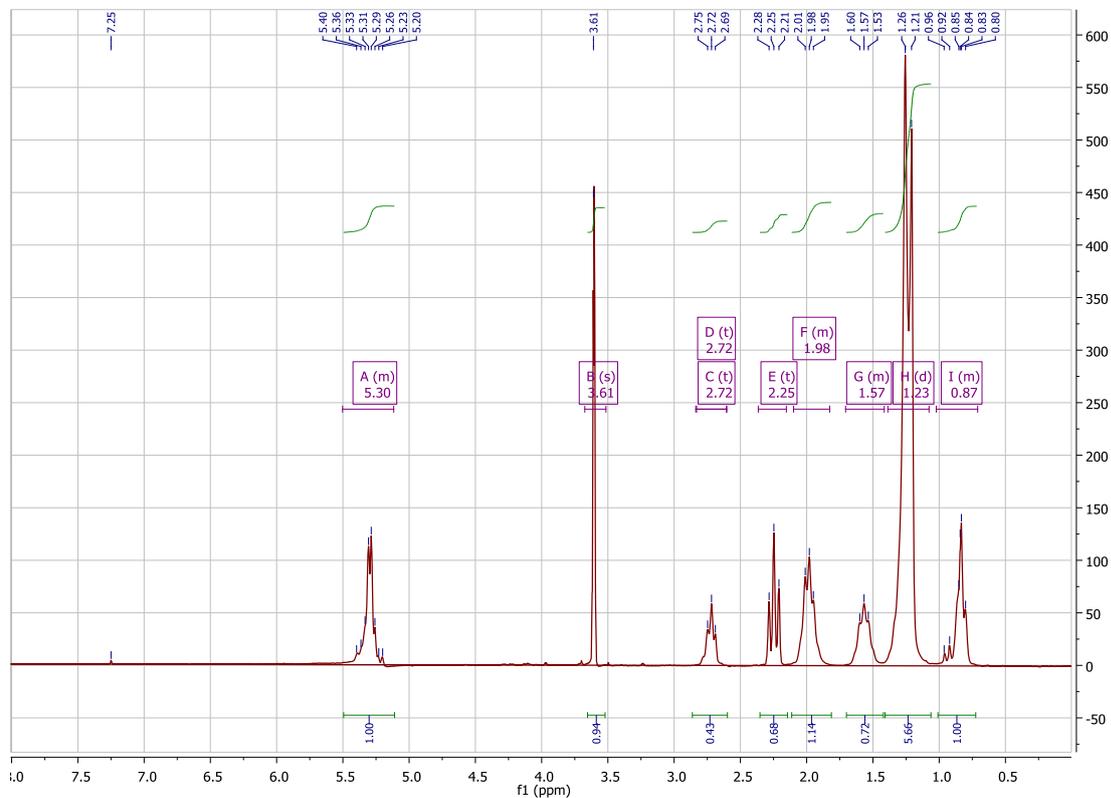
- ✓ Reação de transesterificação com o catalisador de 10%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/90%-SiO<sub>2</sub>, com 12 h.



<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ 5.31 (m, 1H), 4.18 (ddd, *J* = 17.8, 11.9, 5.1 Hz, 1H), 3.62 (s, 1H), 2.73 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.26 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 1.99 (m, 1H), 1.58 (m, 1H), 1.24 (d, *J* = 10.0 Hz, 6H), 0.84 (m, 1H).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ 7.25, 5.41, 5.37, 5.35, 5.34, 5.32, 5.30, 5.27, 5.25, 5.21, 4.31, 4.28, 4.25, 4.23, 4.14, 4.11, 4.08, 4.06, 3.62, 2.76, 2.73, 2.70, 2.30, 2.26, 2.22, 2.02, 1.99, 1.96, 1.61, 1.58, 1.54, 1.27, 1.22, 0.97, 0.93, 0.87, 0.85, 0.84, 0.81, 0.75.

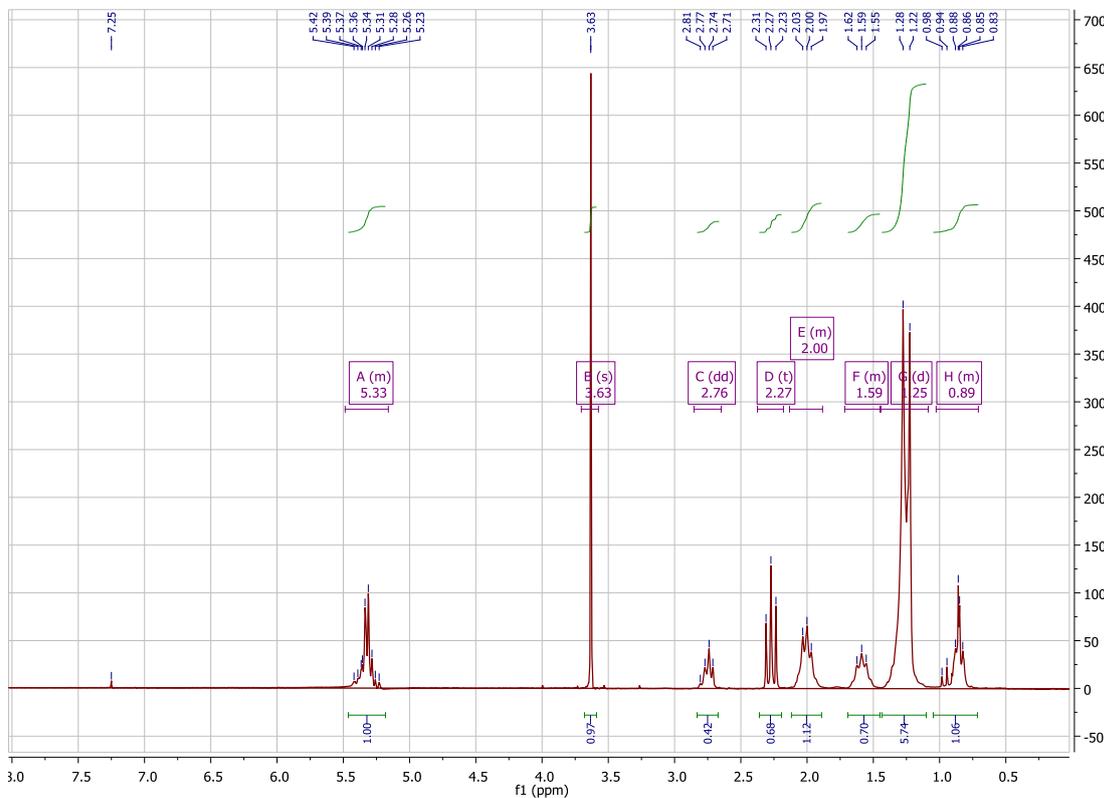
- ✓ Reação de transesterificação com o catalisador de 20%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/80%-SiO<sub>2</sub>, com 6 h.



<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ 5.30 (m, 1H), 3.61 (s, 1H), 2.72 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 2.72 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 2.25 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 1.98 (m, 1H), 1.57 (m, 1H), 1.23 (d, *J* = 9.4 Hz, 6H), 0.87 (m, 1H).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ 7.25, 5.40, 5.36, 5.33, 5.31, 5.29, 5.26, 5.23, 5.20, 3.61, 2.75, 2.72, 2.69, 2.28, 2.25, 2.21, 2.01, 1.98, 1.95, 1.60, 1.57, 1.53, 1.26, 1.21, 0.96, 0.92, 0.85, 0.84, 0.83, 0.80.

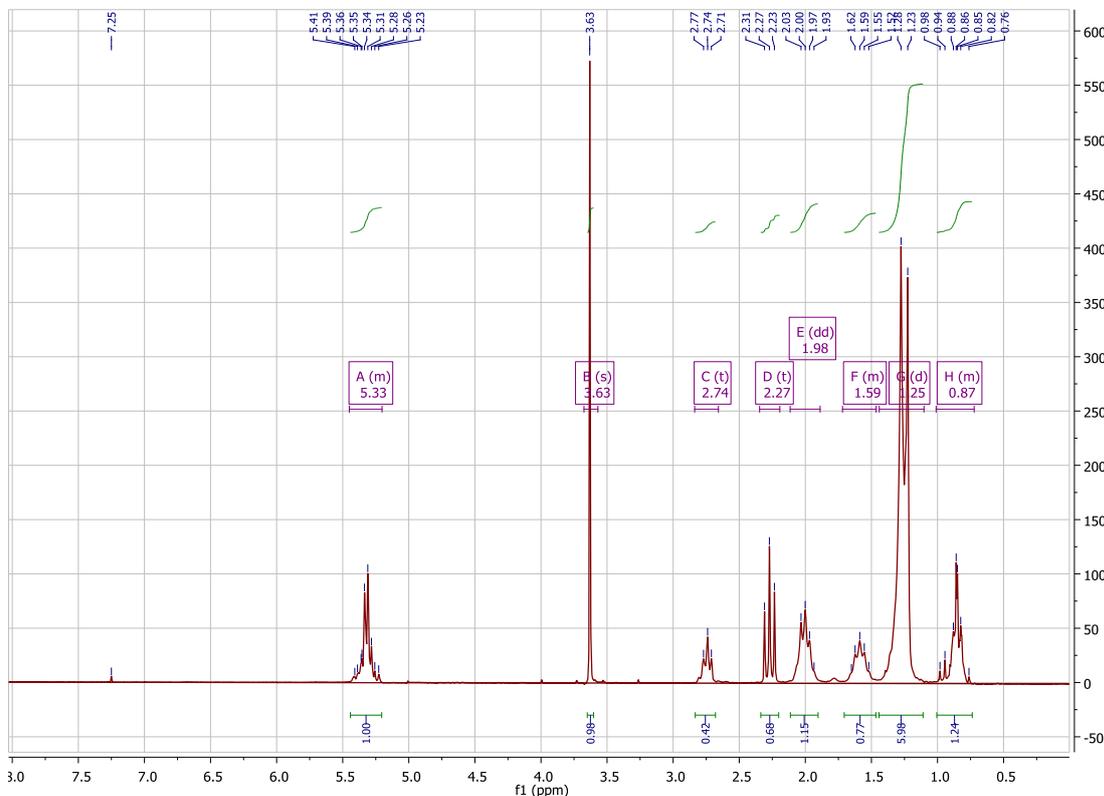
- ✓ Reação de transesterificação com o catalisador de 30%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/70%-SiO<sub>2</sub>, com 1 h.



<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ 5.33 (m, 1H), 3.63 (s, 1H), 2.76 (dd, *J* = 12.6, 6.3 Hz, 1H), 2.27 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.00 (m, 1H), 1.59 (m, 1H), 1.25 (d, *J* = 10.2 Hz, 6H), 0.89 (m, 1H).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ 7.25, 5.42, 5.39, 5.37, 5.36, 5.34, 5.31, 5.28, 5.26, 5.23, 3.63, 2.81, 2.77, 2.74, 2.71, 2.31, 2.27, 2.23, 2.03, 2.00, 1.97, 1.62, 1.59, 1.55, 1.28, 1.22, 0.98, 0.94, 0.88, 0.86, 0.85, 0.83.

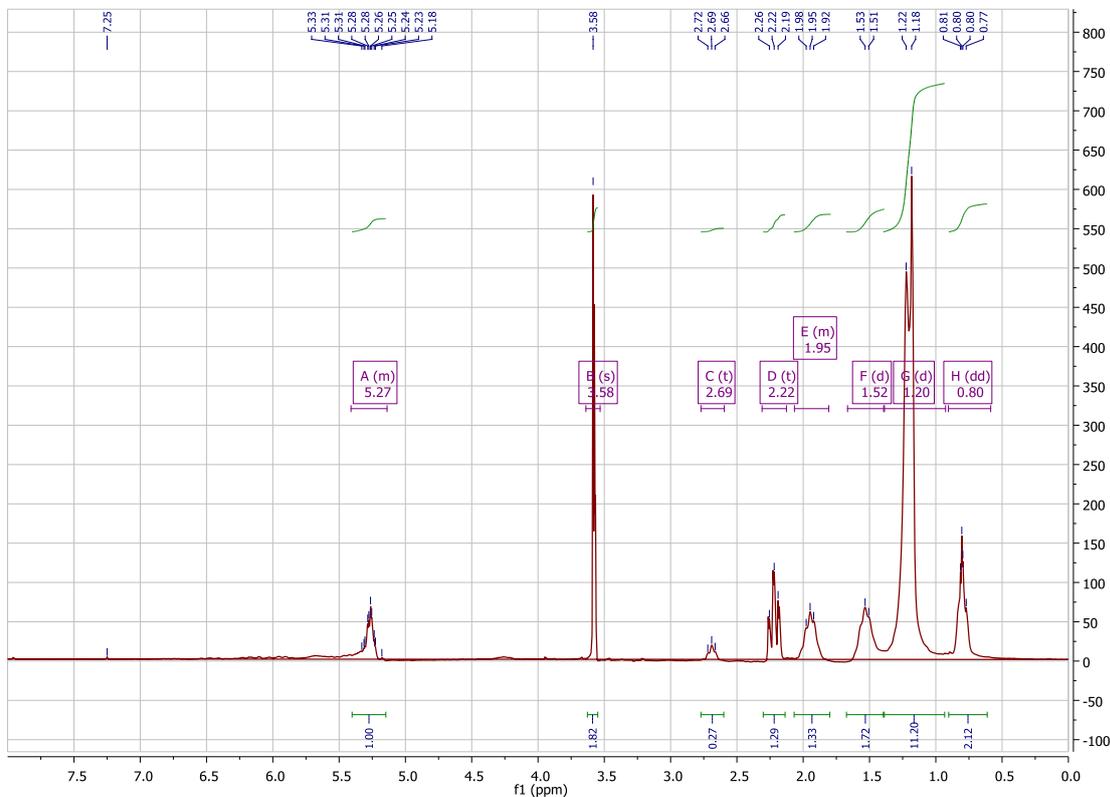
- ✓ Reação de transesterificação com o catalisador de 40%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%-SiO<sub>2</sub>, com 1 h.



<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdCl<sub>3</sub>) δ 5.33 (m, 1H), 3.63 (s, 1H), 2.74 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 2.27 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 1.98 (dd, *J* = 13.1, 6.6 Hz, 1H), 1.59 (m, 1H), 1.25 (d, *J* = 10.1 Hz, 6H), 0.87 (m, 1H).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdCl<sub>3</sub>) δ 7.25, 5.41, 5.39, 5.36, 5.35, 5.34, 5.31, 5.28, 5.26, 5.23, 3.63, 2.77, 2.74, 2.71, 2.31, 2.27, 2.23, 2.03, 2.00, 1.97, 1.93, 1.65, 1.62, 1.59, 1.55, 1.52, 1.28, 1.23, 0.98, 0.94, 0.88, 0.86, 0.85, 0.82, 0.76.

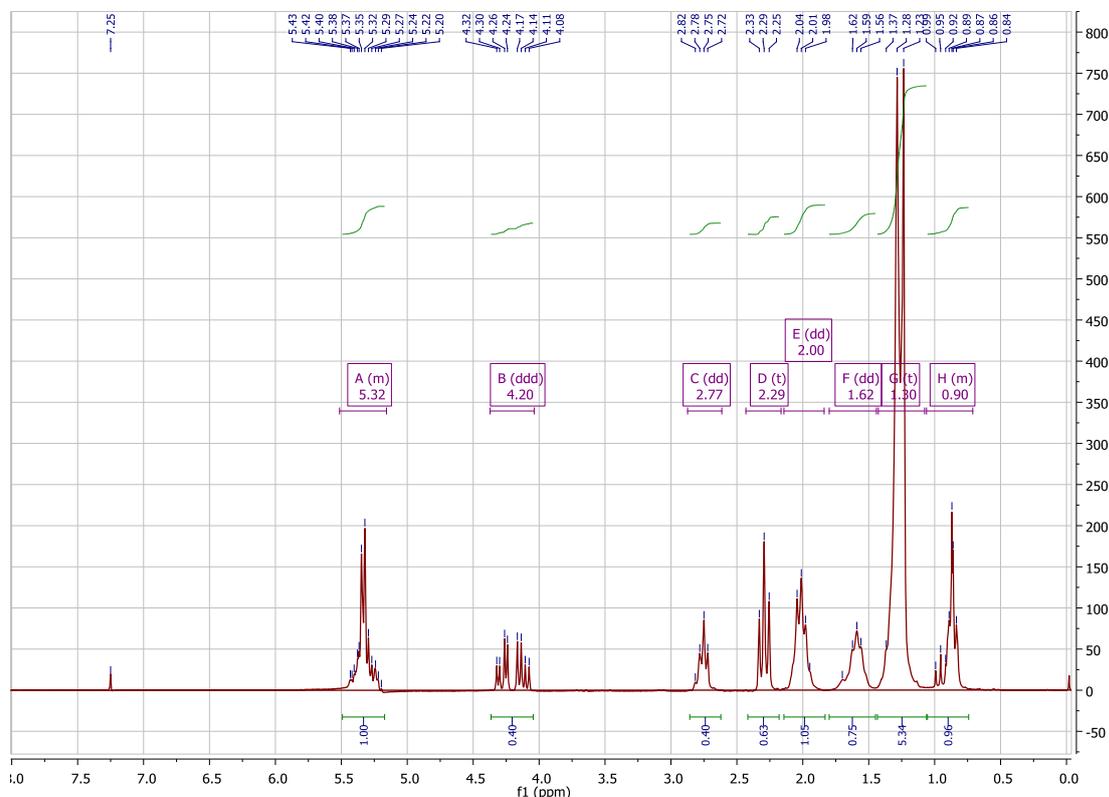
- ✓ Reação de transesterificação com o catalisador de 50%-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%-SiO<sub>2</sub>, com 1 h.



<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ 5.27 (m, 1H), 3.58 (s, 2H), 2.69 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H), 2.22 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.95 (m, 1H), 1.52 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 1.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 11H), 0.80 (dd, *J* = 5.1, 3.5 Hz, 2H).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, cdcl<sub>3</sub>) δ 7.25, 5.33, 5.31, 5.31, 5.28, 5.28, 5.26, 5.25, 5.24, 5.23, 5.18, 3.58, 2.72, 2.69, 2.66, 2.26, 2.22, 2.19, 1.98, 1.95, 1.92, 1.53, 1.51, 1.22, 1.18, 0.81, 0.80, 0.80, 0.77.

✓ RMN  $^1\text{H}$  da reação com o suporte catalítico ( $\text{SiO}_2$ ).



$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{cdCl}_3$ )  $\delta$  5.32 (m, 1H), 4.20 (ddd,  $J = 17.8, 11.9, 5.1$  Hz, 1H), 2.77 (dd,  $J = 12.5, 6.3$  Hz, 1H), 2.29 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 2.00 (dd,  $J = 12.9, 6.5$  Hz, 1H), 1.62 (dd,  $J = 17.4, 10.8$  Hz, 1H), 1.30 (t,  $J = 13.2$  Hz, 5H), 0.90 (m, 1H).

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{cdCl}_3$ )  $\delta$  7.25, 5.43, 5.42, 5.40, 5.38, 5.37, 5.35, 5.32, 5.29, 5.27, 5.24, 5.22, 5.20, 4.32, 4.30, 4.26, 4.24, 4.17, 4.14, 4.11, 4.08, 2.82, 2.78, 2.75, 2.72, 2.33, 2.29, 2.25, 2.04, 2.01, 1.98, 1.95, 1.70, 1.62, 1.59, 1.56, 1.37, 1.28, 1.23, 0.99, 0.95, 0.92, 0.89, 0.87, 0.86, 0.84.

✓ Tabela de padrões do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil	UE	EUA
		ANP 07/2008	EN 14214	ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	kg/m <sup>3</sup>	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C *	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. recuperados, máx. *	°C	---	---	360
Resíduo de carbono máx. *	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	1	1	3
Número de cetanos *	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez ( <i>pour point</i> - PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem ( <i>cloud point</i> - CP) *	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio,	mg/kg	5	5	---

máx				
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster , min.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I <sub>2</sub> /100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	6	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 max	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	1 max	---

\*Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral (LÔBO *et al.*, 2009).