

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA

CÍNTIA SALOMÃO PINTO ZARTH

REAÇÕES QUÍMICAS EM ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO CELADONITA

PORTO ALEGRE  
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CÍNTIA SALOMÃO PINTO ZARTH

**REAÇÕES QUÍMICAS EM ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO CELADONITA**

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

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Martinelli  
Orientadora

Porto Alegre, julho de 2008.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre maio de 2006 e julho de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Márcia Martinelli. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra Mara Einloft

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Annelise Engel Gerbase

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tania Maria Haas Costa

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Márcia Martinelli  
Orientadora

Cíntia Salomão Pinto Zarth

Ao meu esposo Rodrigo Zarth, com amor.

Aos meus pais Ennecyr e Valeria e a minha irmã Paula, revisores deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

*À Professora Márcia Martinelli, por ter me dado a oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, pela confiança, pela disponibilidade e pela orientação.*

*À Professora Márcia Gomes, pela colaboração e pelas discussões sobre os resultados e pelo auxílio com o material argiloso.*

*Aos professores do Instituto de Química: Edílson Benvenuto, Elina Caramão, Maria do Carmo Peralba e João Henrique Z. dos Santos pelas análises nos óleos e nos sistemas suportados.*

*À técnica Joice Martins e à colega Diana P. Bottega, pelas inúmeras análises no RMN. Ao colega Diego Pizzoni, por algumas delas. À colega Denize M. Bechi, pelas dicas e pelo auxílio no MEV.*

*À colega Maritana Farias, pelo trabalho em grupo, pela força, incentivo, questionamentos, conselhos, idéias e opiniões incansáveis.*

*Aos colegas de laboratório, em especial ao Tales K. Alcalde e à Carla F. C. Ruschel, que contribuíram muito para o início das atividades. Ao colega Jorge Sonego, pela colaboração com muita boa vontade nas reações.*

*Às bolsistas de iniciação científica Caroline Saucier e Silvana Hoff, agradeço com carinho toda a atenção, dedicação e empenho na aquisição de dados.*

*À Larissa R. Rodrigues, pela amizade, pelas discussões e sugestões sobre catálise heterogênea.*

*Ao meu esposo, Rodrigo Zarth, pela compreensão, pelo imenso incentivo, pelo companheirismo, pelas caronas, pelo silêncio nas horas que mais precisei, por tudo.*

*Aos meus pais e irmãos e à minha irmã Paula, pelas correções, pela força, pela solicitude, por toda a ajuda.*

*Aos meus sogros e cunhados, pela torcida e atenção, ao padrinho C. Fischer.*

*À Capes, pelo apoio financeiro inicial.*

*Ao Centro Tecnológico do Couro - SENAI, por me possibilitar a conclusão deste trabalho.*

*“São fúteis e cheias de erros as ciências que não nasceram da experimentação, mãe de todo o conhecimento”.*

Leonardo da Vinci

## TRABALHOS APRESENTADOS APARTIR DOS RESULTADOS DESTA DISSERTAÇÃO

1. ZARTH, C.S.P., MARTINELLI, M., SAUCIER, C., SONEGO, J.L.S. Transesterificação de Óleo de Soja com VO(acac)<sub>2</sub>. In: XII Congresso Latino-americano de Óleos e Gorduras, 2007, Florianópolis. SBOG – Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras. Florianópolis: XII Congresso Latino-americano de Óleos e Gorduras, 2007. p. LAAOCS 144.
2. ZARTH, C.S.P., MARTINELLI, M., SONEGO, J.L.S., GOMES, M.E.B. Transesterification of soybean oil with VO(acac)<sub>2</sub>: tests better results, In: International Congress on Biodiesel: The Science and The Technologies, 2007, Viena. AOCS – The American Oil Chemists’ Society. Urbana, 2007. Disponível em: <[https://www.aocs.org/archives/icb/index.cfm?page=icb\\_posters.htm](https://www.aocs.org/archives/icb/index.cfm?page=icb_posters.htm)> Acesso em: 01 jul. 2008.

## SUMÁRIO

	Pág.
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 Óleos Vegetais .....	3
2.1.1 Produção de Óleo de Soja .....	4
2.1.2 Constituição do Óleo de Soja .....	4
2.2 Modificações em Óleos Vegetais .....	6
2.3 Reação de Transesterificação .....	7
2.3.1 Peculiaridades da Transesterificação .....	9
2.3.2 Processos Catalíticos .....	10
2.3.2.1 Catalisadores Usuais .....	10
2.3.2.2 Sistemas Catalíticos Alternativos .....	13
2.3.2.2.1 Catalisadores Homogêneos .....	13
2.3.2.2.2 Catalisadores Heterogêneos .....	17
2.3.2.2.3 Catalisadores Suportados .....	19
2.3.3 Novas Tecnologias: Fluido Supercrítico na Transesterificação .....	20
2.4 Reação de Epoxidação .....	21
2.4.1 Processo Industrial .....	22
2.4.2 Sistemas Catalíticos com Metais de Transição .....	23
2.5 Argilas .....	27
2.5.1 Catálise por Argilas .....	31
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	34
3.1 Análises Realizadas nas Matérias-primas .....	34
3.1.1 Índice de Iodo .....	35
3.1.2 Índice da Acidez .....	34
3.1.3 Teor de Água .....	35
3.1.4 Determinação da Concentração de <i>Terc</i> -butilhidroperóxido (TBHP) .....	36
3.2 Preparação do Sistema Homogêneo .....	37
3.2.1 Preparação do VO(acac) <sub>2</sub> .....	37
3.3 Preparação dos Sistemas Heterogêneos .....	37
3.3.1 Preparação da Celadonita <i>In Natura</i> .....	37
3.3.1.1 Purificação da Argila .....	37
3.3.1.2 Caracterização da Argila por Difração de Raios X – DRX .....	39
3.3.2 Preparação do Sistema Celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	44
3.3.2.1 Imobilização do Complexo VO(acac) <sub>2</sub> na Celadonita .....	43
3.3.2.2 Caracterização por Difração de Raios X – DRX .....	43
3.3.2.3 Caracterização por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP .....	44



3.3.2.4	Caracterização BET e BJH.....	44
3.3.2.5	Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	45
3.3.2.6	Caracterização por Análise Química Elementar.....	45
3.3.2.7	Caracterização por Análise Termogravimétrica.....	45
3.3.2.8	Microanálise e MEV.....	45
3.4	Reação de Transesterificação.....	46
3.4.1	Reações em Meio Homogêneo – VO(acac) <sub>2</sub> .....	46
3.4.2	Reações em Meio Heterogêneo – Celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	47
3.4.3	Reações em Meio Heterogêneo – Celadonita.....	48
3.4.4	Procedimento de Preparo das Reações e Purificação dos Produtos.....	48
3.5	Reação de Epoxidação.....	49
3.5.1	Reações em Meio Heterogêneo e Homogêneo.....	50
3.5.2	Reações em Meio Heterogêneo.....	51
3.5.3	Procedimento de Preparo das Reações e Purificação dos Produtos.....	51
3.6	Caracterizações por RMN de <sup>1</sup> H.....	52
3.6.1	Determinação da Concentração de TBHP.....	52
3.6.2	Análise em Óleos, Ésteres e Epóxidos.....	54
3.6.2.1	Determinação da Massa Molar Média e do Número de Ligações Duplas do Óleo de Soja.....	55
3.6.2.2	Determinação do Rendimento em Ésteres Metílicos.....	57
3.6.2.3	Análise em Reações de Epoxidação.....	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>62</b>
4.1	Caracterização dos Óleos e Reagentes.....	62
4.1.1	Índice de Iodo, Índice de Acidez e Teor de Água.....	62
4.2	Caracterização dos Sistemas Heterogêneos.....	64
4.2.1	Análise por Difração de Raios X.....	65
4.2.2	Análise por ICP-OES.....	69
4.2.3	Análise da Área Específica e do Volume de Poro.....	70
4.2.4	Análise por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	74
4.2.5	Análise Química Elementar.....	77
4.2.6	Análise Termogravimétrica.....	78
4.2.7	Determinação da Morfologia por MEV e Microanálise.....	81
4.3	Avaliação das Propriedades Catalíticas do Sistema Homogêneo e Heterogêneo na Transesterificação do Óleo de Soja.....	86
4.3.1	Desempenho de VO(acac) <sub>2</sub> – Fase Homogênea.....	88
4.3.1.1	Comparação do Sistema Catalítico VO(acac) <sub>2</sub> e NaOH.....	96
4.3.2	Desempenho da Celadonita – Fase Heterogênea.....	96
4.3.3	Desempenho do Sistema Celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> – Fase Heterogênea.....	98
4.3.4	Comparação entre os Sistemas Homogêneo e Heterogêneo.....	102
4.4	Avaliação das Propriedades Catalíticas do Sistema Heterogêneo em Testes de Epoxidação em Óleo de Soja.....	104

4.4.1	Epoxidação com Celadonita .....	104
4.4.2	Epoxidação com Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ .....	105
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	108
6	<b>SUGESTÕES</b> .....	109
7	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	110

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1-Exemplo de molécula de triacilglicerol .....	5
Figura 2-Transesterificação de triglicerídeo com álcool .....	9
Figura 3-Mecanismo de transesterificação alcalina.....	11
Figura 4-Mecanismo de transesterificação ácida.....	12
Figura 5-Estrutura da base orgânica TBD .....	15
Figura 6-Mecanismos de transesterificação utilizando complexos metálicos.....	16
Figura 7-Reação de Prileshajev .....	22
Figura 8-Mecanismo de reação da epoxidação por perácidos .....	23
Figura 9-Representação da estrutura argilomineral 2:1.....	28
Figura 10-Representação de moléculas interagindo nos espaços interlamelares de uma argila 2:1 expansível.....	29
Figura 11-Estimativa do tamanho do complexo VO(acac) <sub>2</sub> .....	29
Figura 12-Estrutura de uma illita/mica e disposição dos átomos na estrutura TOT .....	30
Figura 13-Célula unitária monoclinica.....	39
Figura 14-Representação das moléculas de TBHP e tolueno.....	53
Figura 15-Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da solução de TBHP em tolueno .....	53
Figura 16-Representação dos hidrogênios presentes na molécula do óleo de soja.....	55
Figura 17-Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do óleo de soja .....	56
Figura 18-Representação da molécula de éster metílico .....	57
Figura 19-Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da mistura óleo refinado/éster metílico.....	58
Figura 20-Representação de uma molécula de óleo monoepoxidado .....	59
Figura 21-Espectro de RMN de <sup>1</sup> H da mistura óleo desgomado/óleo epoxidado.....	60
Figura 22-Difratogramas da celadonita isolada.....	66
Figura 23-Difratograma do material celadonita impregnada com VO(acac) <sub>2</sub> .....	67
Figura 24-Difratograma do complexo metálico VO(acac) <sub>2</sub> .....	67
Figura 25-Sobreposição entre os difratogramas dos sistemas celadonita e celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	68

Figura 26-Sobreposição entre os difratogramas celadonita e VO(acac) <sub>2</sub> .....	69
Figura 27-Isoterma de adsorção da celadonita.....	71
Figura 28-Isoterma de adsorção do sistema celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	71
Figura 29-Distribuição do tamanho de poro da celadonita .....	73
Figura 30-Distribuição do tamanho de poro de celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	73
Figura 31-Espectro de FTIR da celadonita isolada .....	74
Figura 32-Espectros de FTIR do VO(acac) <sub>2</sub> , do sistema celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> , celadonita natural à temperatura ambiente e celadonita após tratamento térmico .....	76
Figura 33-Termograma da celadonita .....	79
Figura 34-Termograma do sistema celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	79
Figura 35-Termograma do complexo metálico VO(acac) <sub>2</sub> . .....	80
Figura 36-Micrografias da argila celadonita .....	82
Figura 37-Micrografia do sistema celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	82
Figura 38-Análise por MEV/EDS do sistema celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	83
Figura 39-Determinação de vanádio no sistema celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	84
Figura 40-Micrografias do sistema celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> .....	85
Figura 41-Representação estrutural do complexo metálico VO(acac) <sub>2</sub> .....	86
Figura 42-Ciclo catalítico proposto por nós para a transesterificação de um triglicerídeo com metanol e VO(acac) <sub>2</sub> .....	87
Figura 43-Avaliação do tempo de reação, variando de 1 a 48 horas de reação .....	89
Figura 44-Variação da razão molar metanol:óleo de 6:1 a 32:1 .....	90
Figura 45-Investigação da variação do tempo com o aumento de catalisador.....	91
Figura 46-Variação da quantidade de metanol, da razão molar de 6:1 a 190:1 (metanol:óleo).....	92
Figura 47-Variação do rendimento em função do teor de catalisador .....	94
Figura 48-Comparação entre espectros dos produtos obtidos nas reações 4 e 6.....	95

Figura 49-Sugestão proposta nessa dissertação sobre a atuação dos ácidos de Lewis da celadonita catalisando a transesterificação .....	97
Figura 50-Variação da razão molar metanol:óleo (32:1 e 64:1) em relação ao tempo (8, 24 e 48 horas) .....	98
Figura 51-Avaliação da concentração de metanol, com razão molar de 13:1 a 190:1 (metanol:óleo).....	99
Figura 52-Avaliação da necessidade do uso de mais catalisador .....	101
Figura 53-Análise da reação de epoxidação com o uso do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ por RMN de $^1\text{H}$ .....	105

## LISTA DE TABELAS

	<b>Pág.</b>
Tabela I – Composição aproximada de ácidos graxos no óleo de soja .....	6
Tabela II – Modificações em óleos vegetais e algumas aplicações.....	7
Tabela III – Comparação entre sólidos básicos como catalisadores para a transesterificação do óleo de canola .....	18
Tabela IV – Comparação entre os catalisadores sólidos ácidos como catalisadores da transesterificação do óleo de <i>pongamia pinnata</i> .....	19
Tabela V – Exemplos do uso de catalisadores suportados na transesterificação de óleo de soja.....	20
Tabela VI – Epoxidação em cicloocteno usando catalisadores à base de metais, com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante .....	24
Tabela VII – Epoxidação em ésteres metílicos de óleos vegetais com titânio suportado como catalisador, TBHP como oxidante e acetato de etila como solvente .....	25
Tabela VIII – Epoxidação do geraniol usando VO(acac) <sub>2</sub> suportado e TBHP como oxidante .....	26
Tabela IX – Constituição química da celadonita.....	31
Tabela X – Dados obtidos no difratograma de algumas argilas: distâncias interplanares características.....	41
Tabela XI – Posições referentes às distâncias interlamelares (001) dos argilominerais em condições orientada natural, orientada com posterior glicolagem e orientada com posterior calcinação .....	42
Tabela XII – Quantidade de catalisador utilizada nas reações em meio homogêneo e em meio heterogêneo.....	47
Tabela XIII – Quantidade de catalisador utilizada nas reações em meio homogêneo e em meio heterogêneo.....	50
Tabela XIV – Valores dos índices de iodo, número de ligações duplas, índice de acidez e teor de água dos óleos desgomado e refinado .....	63
Tabela XV – Comparação de sistemas impregnados .....	70
Tabela XVI – Comparação entre bandas espectroscópicas de celadonitas .....	75

Tabela XVII – Resultados da análise elementar na celadonita e no sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ .....	77
Tabela XVIII – Rendimentos obtidos em éster metílico (figura 43).....	89
Tabela XIX – Rendimentos obtidos em éster metílico (figura 44) .....	90
Tabela XX – Rendimentos obtidos em éster metílico (figura 45).....	92
Tabela XXI – Rendimentos obtidos em éster metílico (figura 46) .....	93
Tabela XXII – Rendimentos obtidos em éster metílico (figura 47) .....	93
Tabela XXIII – Rendimentos obtidos em éster metílico (figura 50).....	99
Tabela XXIV – Rendimentos obtidos em éster metílico (figura 51).....	100
Tabela XXV – Rendimentos obtidos em éster metílico (figura 52).....	101
Tabela XXVI – Comparação entre os melhores resultados do sistema homogêneo com o sistema heterogêneo.....	103
Tabela XXVII – Epoxidações do óleo de soja com $\text{VO}(\text{acac})_2$ e com o sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ realizadas nesse trabalho.....	106
Tabela XXVIII – Sistemas heterogêneos usados na epoxidação do óleo de soja e de seus ésteres .....	107

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

- $\delta$  – Deslocamento químico em ressonância magnética nuclear  
**Acac** – Acetilacetato  
**APTES** – (3-aminopropil)trietoxisilano  
**ATD** – Análise Térmica Diferencial  
**ATG** – Análise Termogravimétrica  
**BET** – Brunauer-Emmett-Teller - Método para determinação da área superficial específica  
**BJH** – Barret, Joyner e Halenda - Método para a determinação do volume de poro  
**CHN** – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.  
**DMF** – Dimetilformamida  
**DRX** – Difração de Raios X  
**EDS** – *Energy Dispersive Spectroscopy* (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X)  
**FAME** – *Fatty Acid Methyl Ester* (éster metílico de ácido graxo)  
**FTIR** – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)  
**ICP/OES** – *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer* (espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente)  
**IV** – Infravermelho  
**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura  
**ND** – Número de ligações duplas  
**RMN de <sup>1</sup>H** – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio  
**Salen** – N,N-bis(salicilideno)etilenodiamina  
**SAP** – Base de Schiff constituída por salicilaldeído e *o*-aminofenol  
**TBD** – Guanidina 1,5,7-triazobociclo[4,4,0]dec-5-eno  
**TBHP** – *Terc*-butilhidroperóxido  
**THF** – Tetrahidrofurano  
**TOT** – Camadas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica da argila, intercaladas.  
**TPA** – Ácido dodeca-tungstofosfórico ( $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ )  
**VO(acac)<sub>2</sub>** – *Bis*(acetilacetato)oxovanádio(IV)



## Resumo

Neste trabalho foi realizado o estudo de transformações de óleo de soja com o catalisador VO(acac)<sub>2</sub> em meio homogêneo e heterogêneo. Estes processos catalíticos estão de acordo com os conceitos de química limpa, no sentido de economia de reagentes e diminuição de subprodutos, enquanto que a matéria-prima, óleo vegetal, foi escolhida por ser de fonte renovável, sustentável e abundante no Rio Grande do Sul e no Brasil. A reação de transesterificação do óleo de soja foi realizada através do sistema VO(acac)<sub>2</sub> e VO(acac)<sub>2</sub> suportado em uma argila celadonita, cujo depósito localiza-se na região de Ametista do Sul – RS. O sistema heterogêneo foi caracterizado pelas técnicas de DRX, BET, BJH, ATG, FTIR, CHN, MEV/EDS e ICP/OES. O teor de vanádio impregnado na argila foi de 1,06 %. O melhor rendimento das reações de transesterificação foi de 36 % e 30 % para os sistemas homogêneo e heterogêneo, respectivamente, para as condições de 2 % em mol e 5 % em mol de vanádio, a 65 °C de temperatura e 48 horas de reação. Alguns testes foram realizados em reações de epoxidação. Do sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> foi obtido conversão de 44 %, 15 % de monoepóxido e 34 % de seletividade, em 3 horas de reação. A avaliação quantitativa das reações foi realizada por RMN de <sup>1</sup>H.

**Palavras-chave:** transesterificação, epoxidação, óleo de soja, VO(acac)<sub>2</sub>, argilas, celadonita.

## Abstract

This work presents the study of soybean oil reactions with  $\text{VO}(\text{acac})_2$  in homogeneous and heterogeneous catalytic systems. The catalytic systems follow the green chemistry principles of economy of reagents and reduction in sub-products of the reaction while the starting material, soybean oil, was chosen as a renewable source, sustainability of its crop and abundance. Soybean oil transesterification reactions were done with the catalytic system  $\text{VO}(\text{acac})_2$  and  $\text{VO}(\text{acac})_2$  supported in celadonita, which is a mineral found in Ametista do Sul / RS. The heterogeneous system was characterized by the XRD, BET, BJH, TGA, FTIR, CHN, SEM/EDX and ICP/OES techniques. The amount of vanadium impregnated in the clay it was 1,06%. The best conditions for transesterification reaction gave 36 % yield for homogeneous system and 30 % yield for heterogeneous system, using 2 % molar and 5 % molar of vanadium, respectively, at 65 °C of temperature and 48 hours of reaction. Some tests on epoxidation reactions were performed. With celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  system it was obtained a conversion of 44%, 15% of monoepoxide and 34 % of selectivity after 3 hours of reaction. The quantitative evaluation of the reactions was made by  $^1\text{H}$  NMR.

**Keywords:** transesterification, epoxidation, soybean oil,  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , clay, celadonite.

# 1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são importantes matérias-primas para a indústria. Muitos deles são compostos atóxicos, obtidos de fontes renováveis e ambientalmente corretos. Os resíduos vegetais podem ser utilizados como adubo, devolvendo ao solo sua matéria orgânica.<sup>1</sup>

Dentre os óleos vegetais, destaca-se o óleo de soja devido ao grande volume da produção mundial e à grande oferta nacional. A produção brasileira do grão deve atingir este ano mais de 60 milhões de toneladas, com 21,8 milhões de hectares de área plantada.<sup>2</sup>

Desde 1960, o Rio Grande do Sul começou a investir na soja como rotação ideal para o trigo, destacando-se como produtor. Mais tarde, o cultivo expandiu-se e hoje domina o cenário rural em vários estados, ocupando 45 % da área nacional do plantio de grãos.

O país produz cerca de 6 milhões de toneladas/ano de óleo de soja, destinando ao biodiesel pouco mais de 13 % desta produção.<sup>3</sup> Atualmente, o Rio Grande do Sul é o terceiro maior produtor de óleo de soja no Brasil, sendo superado pelo Paraná (maior produtor) e pelo Mato Grosso.<sup>4</sup>

Devido à crise energética mundial, se tornou de extrema importância a pesquisa na síntese de compostos obtidos a partir de óleos vegetais. Processos obtendo altos rendimentos a curto período são desejáveis para que haja o aproveitamento máximo da matéria-prima.

Duas reações importantes para a indústria oleoquímica são a transesterificação e a epoxidação.

A transesterificação dos óleos vegetais gera os ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) através da reação do triacilglicerol com metanol. A busca constante da melhoria desse processo foi um dos principais objetivos deste trabalho.

Já os epóxidos, produtos da reação de epoxidação, são compostos muito utilizados em novos materiais, devido a sua alta reatividade. Na epoxidação, a reação química ocorre nas funções olefínicas presentes na molécula do triglicerídeo com a formação dos anéis oxirânicos.<sup>5</sup>

Apesar dos métodos clássicos usarem processos catalíticos para as reações descritas acima, estas ainda geram muitos resíduos e necessitam grandes volumes de reagentes para sua ocorrência. Novas alternativas catalíticas são sugeridas para minimizar essas questões e o uso de catálise heterogênea nas reações torna possível a recuperação do catalisador.<sup>6</sup>

As argilas podem ser usadas como catalisadores e/ou suportes de catalisadores metálicos.<sup>7</sup> Elas agem como catalisadores, na maioria das vezes, por possuírem sítios ativos em sua estrutura. Como suporte de complexos metálicos, elas proporcionam melhoria nas condições de reação e separação do meio reacional.<sup>8</sup>

Este trabalho tem o intuito de aproveitar os recursos naturais disponíveis no Estado, o óleo de soja e a argila celadonita (Ametista do Sul - RS), com possível sítio ativo –  $Fe^{+3}$  – em sua estrutura, propondo um sistema alternativo para a reação de transesterificação.

Neste trabalho, estuda-se ineditamente a argila natural celadonita como catalisador na forma pura e impregnada com o complexo metálico  $VO(acac)_2$ .

O uso dos catalisadores celadonita,  $VO(acac)_2$  e celadonita/ $VO(acac)_2$  foram aqui testados na produção de ésteres metílicos a fim de contribuir para a produção de um sistema limpo quimicamente, pois propõe a eficiência da catálise e o reaproveitamento do catalisador. O complexo metálico  $VO(acac)_2$  já foi estudado em outros trabalhos na reação de epoxidação do óleo de soja,<sup>5</sup> no entanto, não houve relatos da sua utilização como catalisador para transesterificação de óleos vegetais.

Celadonita e celadonita/ $VO(acac)_2$  foram também testados como sistemas catalíticos em algumas reações de epoxidação, na tentativa de reduzir as desvantagens, como por exemplo o excesso de reagentes, existentes no emprego dos métodos convencionais.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Há uma grande preocupação, atualmente, em se obter processos químicos com o mínimo de impacto ambiental. Nestes processos, chamados de química limpa ou química verde,<sup>1</sup> estão envolvidos os conceitos do uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima, do aumento da eficiência de energia (ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto), e de se evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

O processo catalítico usa reagentes em menor quantidade (tão seletivos quanto possível) que são melhores que os reagentes estequiométricos. O processo em função da busca pela eficiência de energia leva à redução de impactos ambientais e econômicos. Se possível, os procedimentos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.<sup>1</sup>

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura abordando aspectos de interesse que motivam estudos sobre o processamento de óleos vegetais, destacando os processos de transesterificação e epoxidação do óleo de soja relativos ao uso de catálise homogênea e heterogênea como contribuinte para os processos da “química verde”.<sup>9</sup>

### **2.1 ÓLEOS VEGETAIS**

Os óleos vegetais são materiais de partida obtidos de fontes renováveis e de baixo custo. Dentre as matérias-primas oleaginosas, pode-se destacar a soja com teor de óleo de 18-20 %.<sup>9</sup>

O óleo de soja é um dos óleos vegetais de maior volume comercial no mundo,<sup>9</sup> devido ao seu imenso cultivo: 25 milhões de hectares plantados nos Estados Unidos e 20 milhões plantados no Brasil.<sup>10</sup>

Tal óleo possui características peculiares que possibilitam reações químicas em sua estrutura, sendo ótima matéria-prima para a produção de ésteres e de epóxidos. A mamona, outra fonte de óleo vegetal, possui, no entanto, teor em óleo de rícino de 45-50 %, porém seu cultivo ainda não é muito extenso no país.

### **2.1.1 Produção de Óleo de Soja**

Segundo Barbosa e colaboradores,<sup>4</sup> o óleo de soja passou a ter sua hegemonia no mercado mundial a partir do crescimento do mercado do farelo de soja no pós-guerra, e em especial, nos países desenvolvidos. Como subproduto da produção do farelo de soja, expandiu-se a produção desse óleo como uma fonte de óleo vegetal. A expansão da produção e do consumo do óleo de soja foram atribuídos, a grande demanda produzida no continente asiático, devido ao seu crescimento econômico.

Os Estados Unidos são os maiores produtores, com 26 % da produção de óleo de soja, enquanto o Brasil é o segundo maior produtor, com 18,8 %.

No Brasil, a maior parcela da produção é destinada ao mercado interno. O Estado do Paraná tem a maior parte da capacidade de processamento de oleaginosas (42,9 % da produção nacional), sendo este Estado o maior produtor brasileiro. O Estado do Mato Grosso ocupa o segundo lugar no ranking nacional (20,6 %), superando as exportações do Estado do Rio Grande do Sul (20,0 %).<sup>4</sup>

O óleo de soja é um insumo que dispõe de um mercado consolidado para alimentação, podendo sofrer variações em função de flutuações econômicas. No entanto, ainda é possível aproveitar os 80 a 90 milhões de hectares agriculturáveis ociosos do Brasil e as peculiaridades de cada região para o cultivo desse grão e de outras oleaginosas. Assim, o potencial de oferta deste insumo para indústrias como biocombustíveis e estabilizantes de PVC, por exemplo, poderia ser ampliado.<sup>4</sup>

### **2.1.2 Constituição do Óleo de Soja**

Óleos vegetais são substâncias imiscíveis em água, formadas predominantemente de produtos da condensação entre glicerol e ácidos graxos, denominadas triacilgliceróis (figura 1).<sup>9</sup>

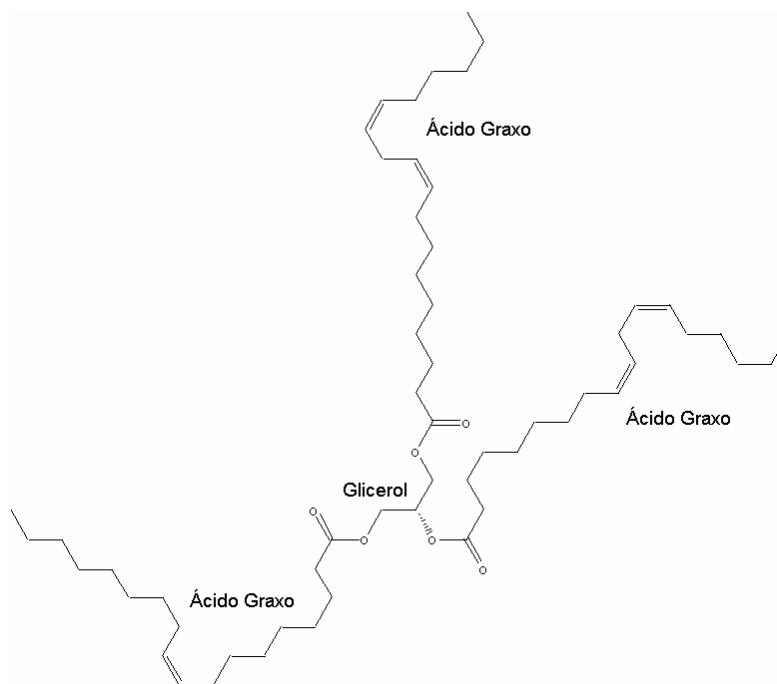


Figura 1 – Exemplo de molécula de triacilglicerol.

No óleo, também se encontram em pequenas quantidades, ácidos graxos na forma livre, ou na forma de mono ou diglicerídeo, apresentando cadeias alifáticas de tamanho e grau de insaturação variados.<sup>9</sup> Sua constituição variada contribui para as propriedades diferenciadas dos óleos e gorduras, tais como ponto de fusão, índice de iodo, etc. A cadeia alifática é representada por  $C_{xx:y}$ , onde xx indica o número de carbonos na cadeia relativa ao ácido graxo com y ligações duplas.

Na tabela I, se observa uma composição aproximada de ácidos graxos para o óleo de soja. No óleo de soja, há abundância dos ácidos graxos insaturados  $C_{18:2}$ , ácido linoleico, e  $C_{18:1}$ , ácido oleico. Os ácidos oleico, linoleico e linolenico apresentam 18 carbonos em sua estrutura, sendo diferenciados pelo número e posição das insaturações. O ácido oleico apresenta insaturação no carbono 9, o linoleico, no carbono 9 e 12 e o linolenico, no carbono 9, 12 e 15.

As ligações duplas das cadeias carbônicas dos óleos vegetais possibilitam sua ativação química para uma série de reações químicas de interesse na indústria alimentícia e na oleoquímica, como por exemplo, a hidrogenação, epoxidação, aminação, sulfonação entre outras.<sup>12</sup>

Tabela I – Composição aproximada de ácidos graxos no óleo de soja.<sup>11</sup>

Ácido Graxo	Composição no óleo (%)
Ácido Linoleico (C <sub>18:2</sub> )	55,26
Ácido Oleico (C <sub>18:1</sub> )	23,61
Ácido Palmítico (C <sub>16:0</sub> )	12,66
Ácido Linolenico (C <sub>18:3</sub> )	4,52
Ácido Esteárico (C <sub>18:0</sub> )	3,96

O óleo de soja possui ainda os ácidos palmítico e esteárico, que são ácidos saturados, com 16 e 18 carbonos em sua estrutura, respectivamente, os quais não apresentam a mesma reatividade que os insaturados.

Além dos triglicerídeos, os óleos brutos são constituídos, também, de fosfatídeos, esteróis, ceras, hidrocarbonetos, tocoferóis, corantes e água, numa proporção inferior a 5 %.<sup>9</sup> O refino do óleo diminui ou elimina essas substâncias.

## 2.2 MODIFICAÇÕES EM ÓLEOS VEGETAIS

O óleo vegetal é uma matéria-prima versátil, uma vez que sua molécula contém vários sítios reativos para transformação.

As indústrias químicas, de maneira geral, empregam diferentes processos para sua modificação, dependendo do interesse de cada uma delas. Alguns exemplos são mostrados na tabela II.



Tabela II – Modificações em óleos vegetais e algumas aplicações.<sup>12</sup>

Reação Química	Produto Formado	Principal Aplicação
Hidrólise ácida	Glicerol/ ácidos graxos	Ácidos graxos de cadeia longa/glicerina
Hidrólise alcalina	Glicerol/ sal de sódio ou potássio de ácido graxo	Sabão
Transesterificação	Ésteres metílicos de ácidos graxos/ glicerol	Biodiesel/álcoois graxos
Hidrogenação	Triglicerídeo hidrogenado	Alimentos
Aminação	Alcalonamidas	Lubrificante
Epoxidação	Triglicerídeos Epoxidados	Matéria-prima em tintas e em estabilizantes de PVC
Etoxilação	Triglicerídeos Etoxilados	Detergentes
Hidroxilação	Triglicerídeos Hidroxilados	Poliuretanas
Sulfatação	Triglicerídeos Sulfatados	Amaciamento de couros, cosméticos

### 2.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação têm recebido maior destaque, recentemente, devido à demanda por biodiesel, incentivada pelo PROBIODIESEL - programa nacional de combustíveis alternativos derivados de óleos vegetais - além dos fatores políticos e econômicos envolvendo a escassez e o alto custo do petróleo e, dos fatores de impacto ambiental.<sup>13</sup>

Com a implementação do uso de biocombustíveis está prevista a diminuição da emissão de gases relacionados com o efeito estufa e chuva ácida tais como hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, que são provenientes da queima de combustíveis fósseis.<sup>13-15</sup>

No final do século XIX, Diesel utilizou como combustível, o óleo de amendoim.<sup>13-15</sup> Nos veículos atuais, os óleos vegetais não podem ser usados diretamente como combustíveis.<sup>16</sup> Os óleos são altamente viscosos (32,6 mm<sup>2</sup>/s a 38 °C),<sup>17</sup> podem polimerizar e causar entupimento nos motores. Para se obter um produto similar ao óleo diesel (1,2 a 3,5 mm<sup>2</sup>/s a 38 °C)<sup>16-18</sup> é necessária a transformação do óleo em ésteres, de viscosidade mais baixa (1,9 a 6,0 mm<sup>2</sup>/s a 38 °C)<sup>17</sup> através da reação de transesterificação. Outras formas de diminuir a viscosidade do óleo vegetal são processos que envolvem pirólise/craqueamento,<sup>6</sup> micro-emulsão<sup>17</sup> e diluição.<sup>19</sup>

O processo de pirólise ou craqueamento térmico do óleo vegetal consiste na conversão de uma substância em outra por meio do uso de calor.<sup>20</sup> O óleo é aquecido na ausência de ar (ou oxigênio) em temperaturas superiores a 350 °C produzindo uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água.

Em outro processo, micro-emulsões podem ser preparadas a partir de óleos vegetais com ésteres e co-solventes como agentes dispersantes, ou de óleos vegetais com álcoois e surfactantes ligados ou não com diesel mineral.<sup>17</sup> Através da formação de micelas, as micro-emulsões melhoram as características *spray* dos constituintes de alto ponto de ebulição durante a vaporização explosiva nos motores.<sup>16, 17</sup>

O processo de diluição consiste na mistura de óleos vegetais com alguns materiais como óleo diesel, solventes ou etanol. No entanto, o uso dessa técnica não é aconselhado, visto que, em longo prazo, causa problemas no funcionamento do motor.<sup>19</sup>

O termo **biodiesel** vêm sendo bastante utilizado para o biocombustível automotivo. No entanto, muitas discussões são realizadas a respeito da melhor definição para este termo.<sup>21</sup> Quanto a sua constituição química, fica claro que o biocombustível puro (B100) é formado por 100 % de ésteres metílicos ou ésteres etílicos de ácidos graxos.<sup>13</sup> Quanto às propriedades de

combustão, este material deve ser caracterizado como biodiesel ao serem seguidas as normas EN 14214 ou ASTM 6751-02, segundo Lois.<sup>21</sup>

### 2.3.1 Peculiaridades da Transesterificação

A reação de transesterificação consiste na interação entre uma molécula de triglicerídeo e uma molécula de álcool, cuja representação da equação geral é mostrada na figura 2(a). Tal reação consiste de três passos consecutivos e reversíveis, conforme ilustra a figura 2(b). O primeiro passo é a conversão do triglicerídeo em diglicerídeos. Em seguida, os diglicerídeos são convertidos em monoglicerídeos e estes, em glicerol. Em cada etapa, após a reação de um glicerídeo, há a formação de uma molécula de éster.<sup>16</sup>

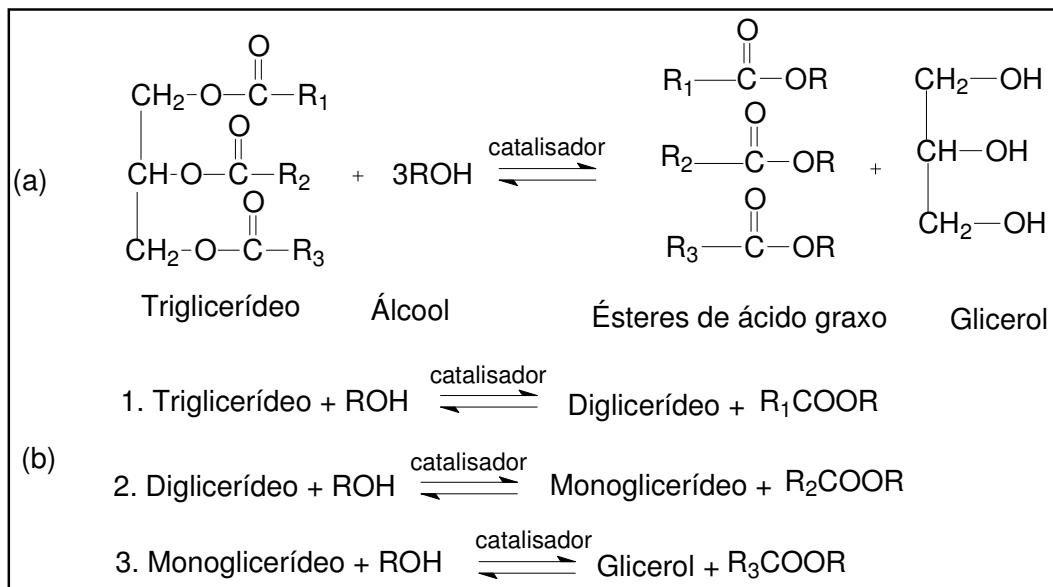


Figura 2 – Transesterificação de triglicerídeo com álcool. (a) Equação genérica; (b) Três reações consecutivas e reversíveis. R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam os radicais alquila.<sup>16</sup>

Álcoois de cadeia curta são muito utilizados nas reações de transesterificação.<sup>22</sup> O uso de metanol para a produção dos ésteres de ácidos graxos é tecnicamente mais viável, se comparado ao etanol.<sup>17</sup>

O metanol é o álcool mais propício para as reações de transesterificação. Após o aquecimento do meio reacional, ele se mistura bem com o triglicerídeo, promovendo interação satisfatória com a carboxila, por ser mais polarizado.

O etanol, por ser menos polar que o metanol, forma emulsões mais estáveis quando inicia a formação de diglicerídeos e monoglicerídeos. Esta emulsão formada com o etanol dificulta a conclusão da reação e a formação do glicerol (figura 2b).<sup>16, 18</sup>

Na reação de transesterificação, após a formação do glicerol e do éster metílico, a separação dos produtos é feita por uma decantação simples, onde o glicerol ficará na fase aquosa e o éster na fase orgânica.<sup>23</sup>

Na reação de transesterificação, são utilizados catalisadores que possibilitam a formação dos ésteres metílicos em um menor período de tempo.<sup>6, 16</sup> A seguir, serão discutidos os processos catalíticos mais utilizados, suas vantagens e desvantagens, assim como o uso de catalisadores alternativos para a melhor obtenção dos produtos.

## **2.3.2 Processos Catalíticos**

### **2.3.2.1 Catalisadores Usuais**

Na produção de biodiesel são amplamente utilizados catalisadores homogêneos álcalis e ácidos.<sup>24</sup> Entre os álcalis, podem ser citados o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, o metóxido de sódio, o etóxido de sódio, o propóxido de sódio e o butóxido de sódio. Como catalisadores ácidos destacam-se os ácidos: sulfúrico, fosfórico, clorídrico, organossulfônicos e o sal ácido  $\text{BF}_3$  metanólico.<sup>6, 14</sup> Os catalisadores ácidos são recomendados para materiais graxos de alto índice de acidez e água e baixo teor em triglicerídeos, pois estas substâncias desativariam os catalisadores básicos.<sup>19</sup>

A figura 3 representa o mecanismo proposto na literatura para a transesterificação alcalina e a figura 4, para a transesterificação ácida. Esses mecanismos ocorreriam nas três etapas consecutivas e reversíveis mostradas na figura 2(b).

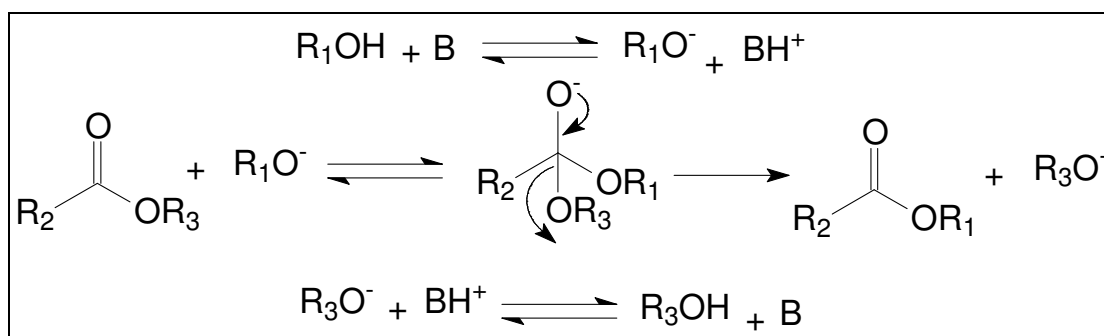


Figura 3 – Mecanismo de transesterificação alcalina, onde B = base de Brønsted, R<sub>1</sub> = cadeia carbônica referente ao álcool, R<sub>2</sub> = cadeia carbônica referente ao ácido graxo e R<sub>3</sub> = cadeia carbônica glicerídica.<sup>6</sup>

A espécie ativa do mecanismo mostrado na figura 3 é um alcóxido. Tal espécie é formada através da reação do álcool com a base (B). Usando hidróxidos de sódio ou potássio, por exemplo, o alcóxido induzirá à reações secundárias como a hidrólise e a saponificação. Em decorrência disso, o uso direto de metóxido de sódio melhora os rendimentos.<sup>6, 25</sup>

Assim, a carbonila do éster sofre o ataque nucleofílico do alcóxido, formando um intermediário tetraédrico. Após, há um rearranjo com a formação do éster derivado do álcool e a regeneração da base com a desprotonação do ácido conjugado da base.<sup>6, 25</sup>

Na figura 4 é mostrado o mecanismo proposto para a transesterificação ácida, no qual a carbonila do triglicerídeo sofre um ataque eletrofílico do H<sup>+</sup>, formando um carbocátion. Tal carbocátion sofre um ataque nucleofílico da molécula de álcool, formando um intermediário tetraédrico. Há a eliminação de um diglicerídeo e de um éster graxo derivado do álcool com a regeneração da espécie H<sup>+</sup>.

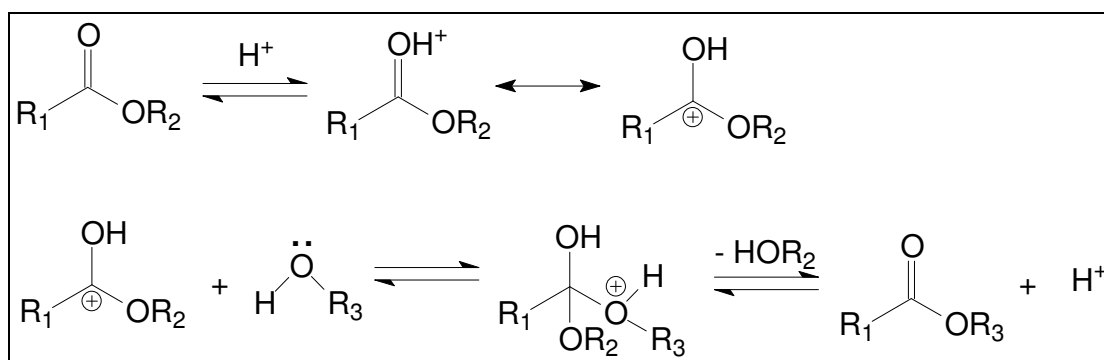


Figura 4 – Mecanismo de transesterificação ácida, onde  $R_1$  = cadeia carbônica referente ao ácido graxo,  $R_2$  = cadeia carbônica glicerídica e  $R_3$  = cadeia carbônica referente ao álcool. Adaptado da referência 6.

Os catalisadores básicos são, aproximadamente, 4000 vezes mais eficientes<sup>16</sup> que os catalisadores ácidos, considerando-se os aspectos termodinâmicos e cinéticos. Além do baixo custo, os catalisadores básicos são também menos corrosivos aos equipamentos industriais.<sup>19</sup> Estes são os principais motivos do uso preferencial desses catalisadores.

Com relação à razão molar álcool:óleo, estudos indicam que a razão ideal usando catalisadores básicos é de 6 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeo, ou seja, 100 % de excesso quando comparado com a quantidade estequiométrica (3:1),<sup>16</sup> sugerindo que esses catalisadores seguem uma equação cinética de segunda ordem.<sup>15</sup> Tal excesso também se justifica pelo deslocamento do equilíbrio da reação no sentido termodinâmico da formação do produto, ou seja, se pode usar excesso de álcool ou fazer a remoção de um dos produtos do meio reacional.<sup>19</sup>

Além de apresentar desvantagens em relação à catálise básica, o emprego de catalisadores ácidos necessita uma razão molar álcool:óleo maior, em torno de 30:1, seguindo uma equação cinética de pseudo-primeira ordem.<sup>15, 16</sup>

A quantidade de catalisador utilizada na catálise usual ou alcalina, normalmente, varia de 0,5 a 1 % da massa de óleo.<sup>15, 16</sup>

O tempo de reação varia com o tipo de catalisador e com a temperatura.

Freedman e colaboradores realizaram estudos a respeito da variação do rendimento em ésteres metílicos do óleo de soja refinado em função da variação da temperatura. Com 1 % de NaOH e razão molar metanol:óleo de 6:1 em três diferentes temperaturas de 60, 45, 32 °C, foram obtidos rendimentos de 94, 87 e 64 %, respectivamente, após 6 minutos de reação, demonstrando que a conversão e a velocidade da reação são dependentes da temperatura.<sup>26</sup>

Apesar da excelente reatividade, para o emprego dos catalisadores básicos é necessária a utilização de álcool e óleo ambos anidros e com baixo teor de ácidos graxos livres (< 0,5 %).<sup>16</sup> A água contida nos reagentes juntamente com o alcóxido (formado conforme indicado na figura 3) causa a hidrólise dos ésteres, levando à formação de ácidos graxos livres. Os ácidos graxos são formadores de sabões, consumindo o catalisador e reduzindo a eficiência catalítica.<sup>6</sup> Além disso, em decorrência da saponificação, ocorre também a formação de géis no meio reacional, o aumento da viscosidade e dificuldade na separação do glicerol. Assim sendo, é necessário o uso de mais catalisador para compensar a formação de sabões.<sup>15, 16, 25</sup>

Apesar do uso de catalisadores ácidos ser mais indicado quando o material graxo apresenta umidade (> 1 %) e acidez elevada, é necessário levar em consideração as propriedades ácidas residuais quanto à corrosão dos motores.<sup>19</sup>

Como alternativas para resolver esses problemas, atualmente têm sido testados outros sistemas catalíticos para a transesterificação de óleos vegetais. A seguir, são citados alguns desses sistemas.

### **2.3.2.2 Sistemas Catalíticos Alternativos**

#### **2.3.2.2.1 Catalisadores Homogêneos**

Estudos com novas classes de catalisadores homogêneos foram realizados para que fossem otimizados os processos industriais de transesterificação de triglicerídeos, melhorando a atividade do sistema, na presença de ácidos graxos livres e água. Dentre esses catalisadores, pode-se citar: enzimas,<sup>14, 17</sup> bases orgânicas<sup>25, 27</sup> e complexos metálicos.<sup>6, 22, 28, 29</sup>

## **- Enzimas**

O uso de enzimas, como as lipases,<sup>16, 17</sup> mostraram-se satisfatórios. A catálise enzimática ocorre por mecanismo diferente ao da catálise básica. Primeiramente, a enzima faz a hidrólise dos triglicerídeos a glicerídeos parciais e ácidos graxos, consecutivamente. Com os ácidos graxos produzidos, acrescidos a metanol, são sintetizados os ésteres metílicos. Assim, por este processo, óleos com alto teor de ácidos graxos livres podem ser utilizados.

Em contrapartida, as enzimas são caras e necessitam de condições especiais de operação, podendo vir a se desativar na presença de várias substâncias, como, por exemplo, álcoois de cadeia curta. Suas atividades enzimáticas e a resistência à desativação por álcool dependem do microorganismo do qual a enzima foi isolada e das condições do meio reacional. Adicionar água, solventes ou álcool aos poucos, pode contribuir para que não haja a desativação.<sup>30, 31</sup>

## **- Bases Orgânicas**

Dentre as bases orgânicas, foram testadas as guanidinas, amidinas, piridinas e amino-fosforanos, com metanol.<sup>27</sup> Usando a guanidina 1,5,7-triazobicyclo[4,4,0]dec-5-eno (TBD) foram obtidos os melhores resultados, os quais foram similares aos obtidos com hidróxido de sódio, 90 % e 98,7 % em ésteres metílicos, respectivamente. As condições empregadas foram 1 % em mol de catalisador, 70 °C, razão molar metanol:óleo 6:1, 1 hora, com óleo de canola. A catálise com bases orgânicas também ocorre segundo o mecanismo indicado na figura 3. O melhor desempenho de TBD pode ser atribuído por essa base ter disponível na sua estrutura um sítio catalítico praticamente desimpedido (par de elétrons não-compartilhados no orbital  $sp^2$  do nitrogênio), facilitando o acesso do metanol para a transferência do próton e a formação do alcóxido (figura 5).



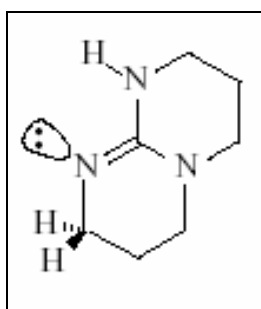


Figura 5 – Estrutura da base orgânica TBD. Par de elétrons não-compartilhados no orbital  $sp^2$  do nitrogênio estão desimpedidos.<sup>27</sup>

### - Complexos Metálicos

Os complexos de metais agem como ácidos de Lewis na sua forma oxidada ( $M^{+n}$ ) juntamente com ligantes oxigenados e bidentados, como é o caso dos complexos (acac) entre outros. Complexos metálicos do tipo  $M(3\text{-hidróxi-2-metil-4-pirona})_2(H_2O)_2$ , onde  $M = Sn, Zn, Pb$  e  $Hg$ ,<sup>6, 29</sup> foram testados na metanólise de óleo de soja<sup>28</sup> e de outros óleos.<sup>22</sup> O complexo metálico com Sn mostrou o melhor rendimento: > 90 % em éster metílico, em 3 horas de reação, usando uma razão molar metanol:óleo de 4:1 e 1 % em mol de catalisador em relação ao óleo, a 60 °C. Os demais catalisadores metálicos resultaram em até 40 % de rendimento, entre 1 e 10 horas, durante o período da reação, mantendo o restante nas mesmas condições. Foi mostrado<sup>22, 28</sup> que quanto maior for a acidez de Lewis, mais eficiente é o catalisador para a transesterificação, ou seja,  $Sn^{+2} \gg Zn^{+2} > Pb^{+2} \cong Hg^{+2}$ . Também foi observado,<sup>22</sup> que quanto maior a ramificação e o comprimento da cadeia carbônica do álcool, menor é a atividade do complexo metálico.

O mecanismo proposto para a atuação dos catalisadores metálicos está mostrado na figura 6. O complexo é ativado pela reação com uma molécula do álcool, formando uma espécie com sítio vazio. Posteriormente, o oxigênio da carbonila do éster do triglicerídeo se coordena no sítio vazio da espécie catalítica ativa, aumentando sua polaridade e facilitando o ataque nucleofílico do álcool. Depois de quebrar a ligação O-C-O e formar ligações C-O do ácido graxo e O-H, o ciclo finaliza com a dissociação do éster do centro metálico e a regeneração do catalisador.<sup>6</sup>

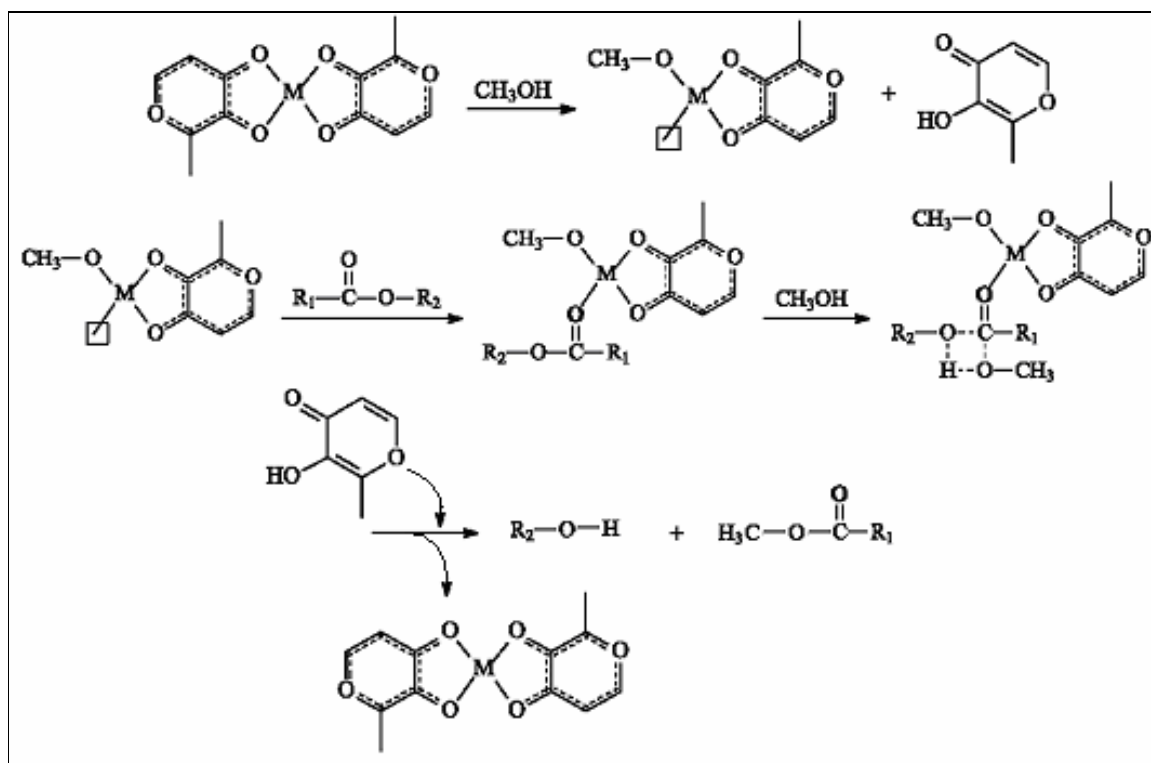


Figura 6 – Mecanismos de transesterificação utilizando complexos metálicos bivalentes, onde  $R_1$  e  $R_2$  representam as cadeias carbônicas associadas ao ácido graxo e a cadeia glicéridica, respectivamente. Adaptada da referência 6.

Os catalisadores à base de metais dos grupos IV, V e VI da tabela periódica na reação de transesterificação de moléculas orgânicas foi também investigado.<sup>32</sup> Nas condições reacionais utilizando 4-dimetilaminobenzoato de etila com 2-etil-1-hexanol (1:1, proporção estequiométrica), 5 % em mol de catalisador, sob refluxo de tolueno, observa-se que entre os complexos metálicos do grupo IV, o que apresentou o melhor desempenho foi o  $TiO(acac)_2$ , com 98 % de rendimento, em 18 horas de reação. Entre os metais do grupo V, a melhor atividade foi obtida com o catalisador  $VO(OTf)_2$ , 94 % de produto, em 30 horas, sob refluxo de THF. Usando complexos metálicos do grupo VI, os rendimentos foram mais baixos: o catalisador mais eficiente foi  $CrO_2Cl_2$ , que apresentou 59 % de formação do produto em 96 horas de reação.

O  $VO(acac)_2$  é um complexo neutro e solúvel em água<sup>32</sup> e face à comparação com os complexos  $VO^{+2}$  (vanadila) nas reações acima e em função dos estudos anteriores realizados com

VO(acac)<sub>2</sub> para reações em óleos vegetais,<sup>5</sup> este metal foi escolhido para ser testado na transesterificação do óleo de soja no trabalho aqui proposto.

Os uso de complexos metálicos como catalisadores é de grande interesse, pois são catalisadores muito seletivos. No entanto, devido à dificuldade de separação do catalisador dos produtos, o custo dos processos que empregam catálise homogênea é muito elevado. Uma opção para isto seria a imobilização destas moléculas em suportes sólidos, visando a recuperação do catalisador e sua reutilização.

### **2.3.2.2 Catalisadores Heterogêneos**

Na catálise heterogênea, os catalisadores normalmente são sólidos dispersos, ou em leitos fixos, presentes em um meio reacional que pode ser líquido ou gasoso. Uma das vantagens deste sistema é a facilidade em separar o catalisador dos produtos. Vários sólidos têm sido usados nas reações de transesterificação de triglicerídeos. Um dos problemas a ser considerado com o uso de catalisadores heterogêneos é a diminuição da atividade devido a problemas de difusão dos reagentes e produtos quando comparada ao uso de catalisadores homogêneos.<sup>6, 34-36</sup>

#### **- Sólidos Básicos**

Os catalisadores sólidos básicos são materiais que possuem sítios catalíticos básicos de Brønsted e de Lewis. Os catalisadores sólidos de caráter básico mais utilizados são as zeólitas básicas<sup>34, 37</sup> (faujzitas e titanossilicatos), as argilas aniônicas<sup>34, 38</sup> (hidrotalcitas) e os óxidos metálicos.<sup>34, 38</sup>

Na tabela III é mostrada uma comparação entre três diferentes sólidos básicos como catalisadores da reação de transesterificação do óleo de canola.<sup>34</sup> A solubilidade do óleo e a dispersão do catalisador no meio reacional, foram melhoradas através do emprego de altas razões molares metanol:óleo. Dos catalisadores testados, o óxido de magnésio apresentou o melhor

rendimento (94 %) em ésteres metílicos, pois, após ter sido calcinado à altas temperaturas (450 °C e 550 °C), apresentou a maior disponibilidade de sítios básicos ( $O^{2-}$ ) em sua superfície.<sup>34,39</sup>

Tabela III – Comparação entre sólidos básicos como catalisadores para a transesterificação do óleo de canola.<sup>34</sup>

Catalisador	Rendimento em éster metílico (% em mol) <sup>a</sup>	Razão molar metanol:óleo	Tempo (h)	Massa Catalisador (g)	Massa Óleo (g)
MgO	94	75:1	22	0,5	5
NaCsX	82	275:1	22	0,5	5
Hidrotalcita	65	275:1	22	0,5	5

a) Condições reacionais sob refluxo de metanol.

Apesar dos resultados positivos, o uso de sólidos básicos é limitado industrialmente, quando comparados a catalisadores de aplicação comercial mais baratos e bastante eficientes, porque além de caros, necessitam de uma etapa de preparação bastante dispendiosa, envolvendo calcinações.<sup>36</sup>

### - Sólidos Ácidos

Os catalisadores sólidos ácidos são materiais que possuem sítios catalíticos ácidos de Brønsted ou de Lewis mais disponíveis.<sup>40, 41</sup> Entre os sólidos ácidos podem ser destacados as argilas catiônicas caulinitas<sup>42</sup> e as montmorilonitas,<sup>35, 43</sup> as zeólitas ácidas<sup>6</sup> e as aluminas.<sup>17,41</sup>

Os rendimentos observados quando os catalisadores sólidos ácidos são utilizados para a transesterificação de óleos são inferiores aos dos catalisadores básicos. Um exemplo representativo é mostrado na tabela IV onde os catalisadores H $\beta$ -zeólita e montmorilonita K10 foram testados.<sup>35</sup> Em relação à tabela III, foram utilizadas menores proporções metanol:óleo e

temperatura mais alta (120 °C), no entanto, o rendimento em éster metílico foi mais baixo. O catalisador H $\beta$ -zeólita apresentou o melhor rendimento (59 %) em ésteres metílicos.

Tabela IV – Comparação entre os catalisadores sólidos ácidos como catalisadores da transesterificação do óleo de *pongamia pinnata*.<sup>35</sup>

Catalisador	Rendimento em éster metílico (% em mol) <sup>a</sup>	Razão molar metanol:óleo	Tempo (h)	Massa Catalisador (g)	Massa Óleo (g)
H $\beta$ -zeólita	59	10:1	24	0,5	5
Montmorilonita K10	47	10:1	24	0,5	5

a) Condições reacionais na temperatura de 120 °C.

No entanto, quando os catalisadores ácidos são modificados estruturalmente para a ativação da sua propriedade ácida, mostram-se bons catalisadores para a reação.<sup>44-46</sup> Exemplo disso foi a transesterificação da tricaprilina com zircônia sulfatada.<sup>44</sup> A reação realizada utilizou 10 % em massa de zircônia sulfatada (1,74 % de enxofre) como catalisador, a 120 °C e pressão de aproximadamente 7 atm de metanol (razão molar de 12:1). O resultado obtido em 2 horas de reação foi de 84 % de rendimento.

### 2.3.2.2.3 Catalisadores Suportados

Os catalisadores suportados são sistemas contendo materiais, nos quais são fixados na sua estrutura, por um processo de adsorção, por exemplo, um catalisador homogêneo<sup>47</sup> ou metais.<sup>48</sup>

Os objetivos do uso desse sistema são:

- 1º) recuperar o material que age como catalisador;
- 2º) reutilizar o catalisador;
- 3º) separar por um processo físico simples os produtos do catalisador.

A separação do catalisador de um sistema suportado do meio reacional é realizada, normalmente, por decantação seguida de filtração.

Alguns exemplos de sistemas catalíticos suportados para a transesterificação do óleo de soja são mostrados na tabela V. Comparando-se o sistema  $I_2/Zn$ <sup>36</sup> com  $Li/ZnO$ <sup>48</sup> e com  $KF/alumina$ ,<sup>49</sup> o catalisador que apresentou a melhor atividade foi  $Li/ZnO$ . Com seu uso foi obtido ótimo rendimento (95,2 %) em éster metílico, no menor tempo, com a menor proporção metanol:óleo.

Tabela V – Exemplos do uso de catalisadores suportados na transesterificação de óleo de soja.<sup>36,48,49</sup>

Catalisador	Rendimento em ésteres metílicos (% em mol)	Condições reacionais sob refluxo de metanol		
		Razão molar metanol:óleo	Tempo (horas)	Catalisador (% em mol de óleo)
$I_2/Zn$	96	42:1	26	5
$Li/ZnO$	95,2	12:1	5	5
$KF/alumina$	93,5	9:1	4	40

### 2.3.3 Novas Tecnologias: Fluido Supercrítico na Transesterificação

Novas metodologias para a transesterificação de óleos estão sendo estudadas.<sup>14, 16</sup> Tais reações não envolvem o uso de catalisador, mas sim o emprego de condições supercríticas. Usar uma condição supercrítica significa utilizar temperaturas e pressões acima do ponto supercrítico de uma determinada substância.

Um dos métodos citados na literatura consiste no pré-aquecimento do metanol ou etanol a 350 °C, fazendo a reação ocorrer nas condições supercríticas desse solvente.<sup>16</sup>

A obtenção de ésteres metílicos com o uso dessa técnica<sup>16</sup> é mais eficaz que com o uso dos catalisadores básicos convencionais. Assim, usando as condições reacionais de tempo de 4 minutos e de razão molar metanol:óleo 42:1, foi observada a conversão total do óleo de canola em ésteres metílicos. As análises cinéticas demonstraram que a conversão em ésteres metílicos é muito mais rápida nas condições supercríticas.<sup>16</sup>

Uma hipótese para a aceleração da reação é a de que o metanol no estado supercrítico tenha natureza hidrofóbica com baixa constante dielétrica, dessa forma, os triglicerídeos apolares podem ser bem solvatados pelo metanol no estado supercrítico, formando um sistema unifásico de metanol/óleo. Além disso, o metanol líquido é um solvente polar e apresenta pontes de hidrogênio intermoleculares formando clusters de metanol, dificultando o acesso do triglicerídeo.<sup>16</sup>

A não utilização de catalisadores químicos torna mais fácil a separação dos produtos dessa reação, porém este sistema apresenta algumas desvantagens. A utilização de altas temperaturas (350 °C) e baixas pressões (0,44 atm) e o uso de grandes quantidades de metanol mostram serem necessárias mais investigações do processo para a aplicação industrial.

## **2.4 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO**

A epoxidação de óleos vegetais é uma reação comercialmente muito importante. Os epóxidos formados são usados como intermediários na produção de uma variedade de derivados, uma vez que o anel oxirânico possui alta reatividade. Os produtos da abertura do anel com reagentes adequados, pode levar à formação de importantes produtos oleoquímicos como monoálcoois, diálcoois, alcoxiálcoois, hidroxistéres, n-hidroxialquilamidas, mercaptoálcoois e hidroxinitrilas.<sup>50</sup> Tais produtos são usados como estabilizantes, plastificantes em polímeros, aditivos em lubrificantes, componentes em plásticos e espumas de uretanas, entre outros.<sup>51</sup>

### 2.4.1 Processo Industrial

O processo em escala industrial ocorre pela **reação de Prileshajev**,<sup>52-55</sup> que consiste na reação de um triglicerídeo insaturado com ácido percarboxílico, peracético ou perfórmico (figura 7). Tal ácido é obtido através da oxidação catalítica ácida do ácido orgânico com peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico.

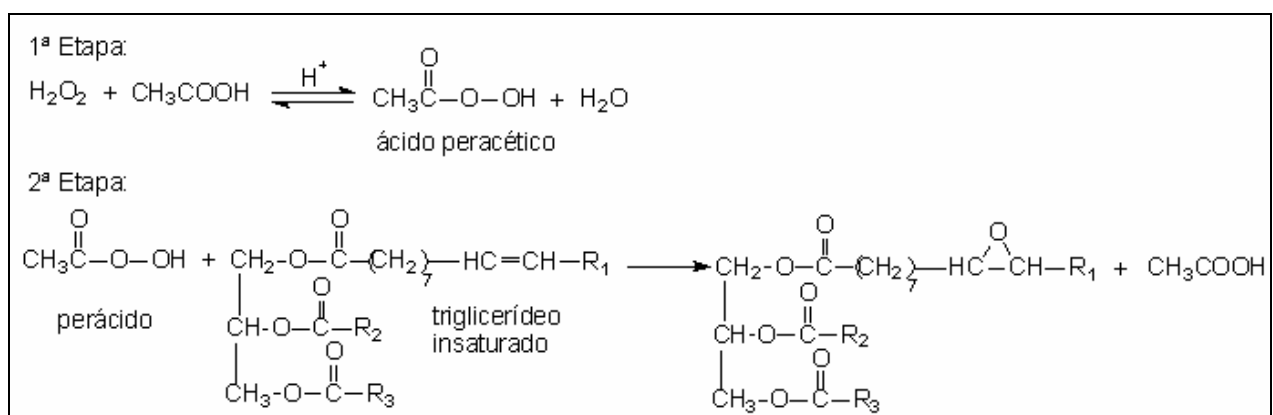


Figura 7 – Reação de Prileshajev:<sup>52</sup> a 1ª etapa indica a formação do ácido peracético e a 2ª etapa indica a formação do epóxido, a partir da reação do ácido peracético com o triglicerídeo insaturado.

A epoxidação de uma ligação dupla com ácido peracético baseia-se no mecanismo mostrado na figura 8. Ocorre o ataque nucleofílico da olefina ao perácido, resultando em um estado de transição cíclico. Neste estado de transição, os elétrons  $\pi$  estão deslocalizados e o hidrogênio é transferido ao oxigênio carbonílico.<sup>56</sup> Ao mesmo tempo, as ligações C-O-C, C=O e O-H são formadas, resultando no epóxido e no ácido carboxílico, através de um processo concertado.<sup>56</sup>



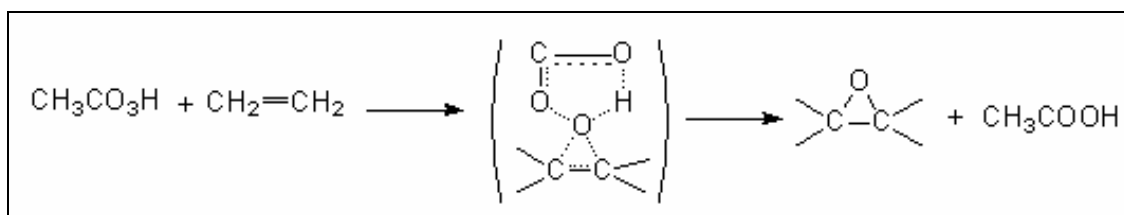


Figura 8 – Mecanismo de reação da epoxidação por perácidos.<sup>56</sup>

O processo utilizado na indústria, apresenta baixa seletividade e gera grande volume de efluentes.<sup>57</sup> O uso de ácido forte em meio oxidante e perácido causa a corrosão<sup>52</sup> dos reatores além da grande geração de resíduos, e ainda pode provocar a abertura do anel oxirânico, com a formação de diol. Novas alternativas foram buscadas para a melhoria dessa reação.<sup>58-60</sup> Dentre elas, a catálise por metais de transição destaca-se por sua eficiência.<sup>50</sup>

#### 2.4.2 Sistemas Catalíticos com Metais de Transição

Reações usando o metal rênio como catalisador em meio bifásico foram utilizadas na epoxidação do óleo de soja.<sup>57</sup> As condições reacionais empregadas foram metiltrioxorênio (MTO), peróxido de hidrogênio e diclorometano como solvente. Nesta reação, houve a conversão de 100 % das ligações duplas, com 95 % de seletividade.

As vantagens das reações em meio bifásico são a facilidade da separação do produto e a proteção dos epóxidos na fase orgânica, porque eles não estão em contato constante com a fase aquosa ácida.<sup>57</sup> Quando o epóxido é extremamente sensível a meios ácidos, o uso de biperidina,<sup>61</sup> é recomendado para tornar o meio mais básico, protegendo o anel.

Devido ao alto custo dos catalisadores à base de rênio, outros metais foram testados para epoxidações.

Reações em fase homogênea, com tungstênio ( $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ) e molibdênio ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ )<sup>62</sup> foram utilizadas na epoxidação de *cis* – cicloocteno, com peróxido de hidrogênio como oxidante. As condições empregadas foram: razão molar de 1:100:150 para catalisador:cicloocteno: $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2 mL de etanol como solvente, a 70 °C, durante 6 horas. O sistema

Ni(salen)/polioxometalatos também foi testado na epoxidação do cicloocteno usando peróxido de hidrogênio.<sup>63</sup> As condições reacionais foram: razão molar de 1:50:300 para catalisador:cicloocteno:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 mL de acetonitrila como solvente, a 60 °C, durante 6 horas. Na tabela VI é feito um comparativo dos sistemas homogêneos, quanto à conversão e seletividade em epóxido. O sistema com tungstênio apresentou a melhor atividade.

Tabela VI – Epoxidação em cicloocteno usando catalisadores à base de metais, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.<sup>62, 63</sup>

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)
WO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OPPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	82	> 99
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OPPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	36	> 99
Ni(salen)/polioxometalatos <sup>b</sup>	77	28

a) Razão molar 1:100:150 (catalisador:cicloocteno:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 70 °C, 6 horas.

b) Razão molar 1:50:300 (catalisador:cicloocteno:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 60 °C, 6 horas.

Outros catalisadores com molibdênio<sup>64</sup> foram testados em meio homogêneo, na epoxidação do óleo de canola rico em ácido erúico (C<sub>22:1</sub>), usando TBHP como oxidante e clorobenzeno como solvente. O melhor resultado foi obtido com MoO<sub>2</sub>(SAP)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) como catalisador: 75 % de conversão e 90 % de seletividade, após 13 horas de reação, a 80 °C, sob argônio.

Catalisadores à base de vanádio (IV) e (V) em presença de um oxidante, como o TBHP, têm sido muito usados na epoxidação de olefinas, álcoois alílicos, e na oxidação de tioéteres, álcoois e hidrocarbonetos.<sup>65</sup> O sistema VO(acac)<sub>2</sub>/TBHP se destacou por apresentar alta atividade e seletividade na formação do produto.<sup>66-68</sup> Esse sistema foi utilizado para a epoxidação de polidienos,<sup>33</sup> usando tolueno ou diclorometano como solvente. A produção de 17 % de epóxido, após 1 hora de reação à temperatura ambiente, a partir de 20 mL de solução de polibutadieno hidroxilado em tolueno, com razão molar 100:150:1 (ligações duplas do polímero:

TBHP:VO(acac)<sub>2</sub>, mostrou o sistema como uma alternativa em potencial para a epoxidação de polidienos.

O sistema VO(acac)<sub>2</sub>/TBHP também foi investigado na epoxidação de óleo de soja,<sup>5</sup> utilizando TBHP anidro e tolueno. As condições reacionais foram: razão molar 100:100:1 de ligações duplas do óleo:TBHP:VO(acac)<sub>2</sub>, 2 mL de tolueno, 3 horas de reação, sob refluxo. O melhor resultado obtido foi de 81 % de conversão das ligações duplas, 28 % de seletividade em epóxido e grau de epoxidação de 23 %.

Catalisadores de titânio suportado,<sup>49, 51</sup> Ti – MCM – 41, Ti – SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, foram usados na epoxidação de ésteres metílicos insaturados, provenientes de óleos de soja, de mamona, de coentro e de girassol.<sup>51</sup> Nesta reação, as condições empregadas foram: 0,5 mL de ésteres metílicos, TBHP anidro como oxidante (razão molar TBHP:éster de 1,33:1), 25 mg de catalisador sólido (razão molar éster:catalisador de 230:1), 4 mL de acetato de etila (razão molar acetato:éster de 8:1), a 90 °C, em 24 horas. O sistema heterogêneo de titânio suportado apresentou altas conversões e altas seletividades (tabela VII).

Tabela VII – Epoxidação em ésteres metílicos de óleos vegetais com titânio suportado como catalisador, TBHP como oxidante e acetato de etila como solvente.<sup>51</sup>

Catalisador	Tipo de Óleo <sup>c</sup>							
	Soja		Coentro		Mamona		Girassol	
	C <sup>a</sup> (%)	S <sup>b</sup> (%)	C (%)	S (%)	C (%)	S (%)	C (%)	S (%)
Ti/MCM-41	90	56	94	91	97	98	98	85
Ti/SiO <sub>2</sub>	66	36	62	94	76	97	95	96
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	36	19	42	80	80	> 98	66	90

a) C = conversão;

b) S = seletividade;

c) Condições: razão molar 1:230:306 (catalisador:éster:TBHP), 90 °C, 24 horas.

Recentemente, o complexo VO(acac)<sub>2</sub> foi suportado nas argilas montmorilonita K10, laponita e em montmorilonita K10/APTES, laponita/APTES (argilas amino-funcionalizadas).<sup>69</sup> Os sistemas foram testados na epoxidação do álcool alílico geraniol (3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol), usando TBHP como oxidante e diclorometano como solvente. As condições utilizadas nestas reações foram: razão molar 1:1,5 de geraniol:TBHP, 0,10 g de catalisador, 5 mL de diclorometano, 48 horas de reação à temperatura ambiente. Os resultados obtidos são apresentados na tabela VIII.

Tabela VIII - Epoxidação do geraniol usando VO(acac)<sub>2</sub> suportado e TBHP como oxidante.<sup>69</sup>

Catalisador <sup>a</sup>	Conversão (%)	Seletividade <sup>b</sup> (%)
Laponita/APTES/VO(acac) <sub>2</sub>	7	97
K10/APTES/VO(acac) <sub>2</sub>	49	98
Laponita/VO(acac) <sub>2</sub>	68	99
K10/VO(acac) <sub>2</sub>	100	98
Laponita	7	95
Montmorilonita K10	40	84
Laponita/APTES	11	97
K10/APTES	6	95

a) Razão molar 1:1,5 (geraniol:TBHP), 0,10 g de catalisador, 5 mL de diclorometano, temperatura ambiente, 48 horas de reação.

b) Seletividade em 2,3-epoxigeraniol.

No entanto, apesar de todos os sistemas epoxidarem o geraniol e apresentarem alta seletividade, somente o sistema montmorilonita K10 – VO(acac)<sub>2</sub> apresentou a melhor atividade com 100 % de conversão e 98 % de seletividade em 2,3-epoxigeraniol, em 48 horas de reação. A

montmorilonita K10 pura e VO(acac)<sub>2</sub> em meio homogêneo também foram testados,<sup>69</sup> para a epoxidação do geraniol. No teste com a K10, foi obtido 40% de conversão das ligações duplas e 84 % de seletividade em epóxido, após 48 horas de reação. No teste com VO(acac)<sub>2</sub>, usando 0,5 % em mol em relação ao geraniol, em meia hora de reação, nas mesmas condições, foi obtido 100 % de conversão e 99 % de seletividade em 2,3-epoxigeraniol.

Assim, evidencia-se o potencial do VO(acac)<sub>2</sub> em sistemas homogêneos e heterogêneos para reações de epoxidação.

## 2.5 ARGILAS

As argilas puras podem ser usadas como catalisadores heterogêneos<sup>42</sup> ou como suporte para catalisadores homogêneos.<sup>7</sup> Estes argilominerais podem ser de origem natural ou sintética.

Os silicatos hidratados, principalmente os catiônicos, possuem estrutura em camadas (folhas ou lamelas) contínuas, formadas por conjuntos tetraédricos de silício (ou alumínio) e oxigênio, e conjuntos octaédricos formados por alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas.<sup>70</sup>

Algumas argilas são do tipo 2:1, ou seja, suas lamelas são formadas por duas camadas tetraédricas (T) e uma octaédrica (O), conforme figura 9.<sup>70</sup> As camadas TOT são unidas entre si por cátions. As argilas montmorilonita e celadonita, por exemplo, são ambas do tipo 2:1, porém a montmorilonita possui Ca<sup>+2</sup> como cátion interlamelar e a celadonita, K<sup>+</sup>. Já as caulinitas são argilas do tipo 1:1, com lamelas formadas por camadas octaédricas e tetraédricas.<sup>42</sup>

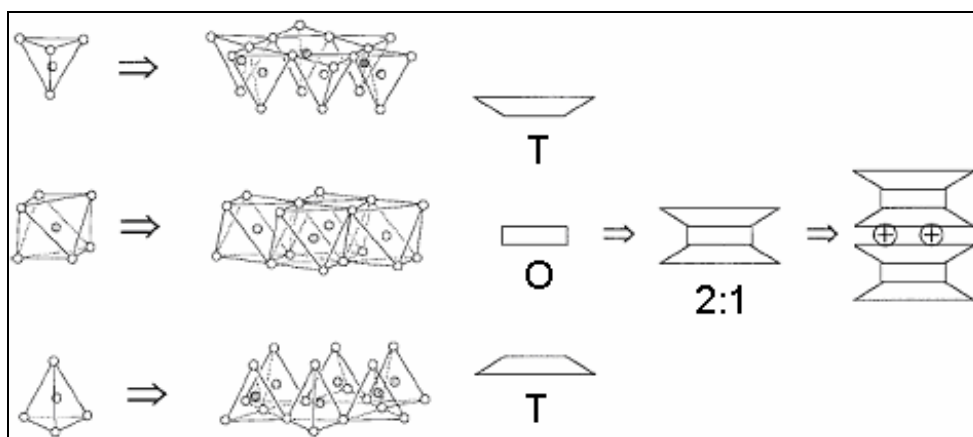


Figura 9 – Representação da estrutura argilomineral 2:1, com lamelas unidas por cátion.<sup>70</sup>

Entre as lamelas, as argilas catiônicas podem conter água, que mantém um equilíbrio de ionização com o cátion. A mobilidade lateral nas argilas hidratadas conferem características plásticas ao material.<sup>71</sup>

Argilas aniônicas, como a hidrotalcita, são raras na natureza, podendo ser sintetizadas, de forma controlada, com grande facilidade. Possuem cátions divalentes ou trivalentes e ânions com cargas negativas (geralmente  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{Cl}^-$ ) que estão localizados no espaço interlamelar.<sup>72</sup>

As argilas interagem fortemente com espécies químicas, tanto através de sua região interlamelar como através de sua superfície externa. A figura 10 representa moléculas interagindo nos espaços interplanares ou interlamelares de uma argila expansível.<sup>71</sup> A característica de expansibilidade torna a argila mais suscetível à interações moleculares entre lamelas. Para as argilas não-expansíveis, o fator limitante para ocorra essa interação interlamelar é que o tamanho da molécula seja inferior à distância interplanar basal. Entre as argilas não-expansíveis, podem ser citadas as micas, cuja troca catiônica interlamelar fora relatada na literatura para ativação dos sítios ácidos e atuação como catalisador da desidratação do t-butanol.<sup>73</sup>

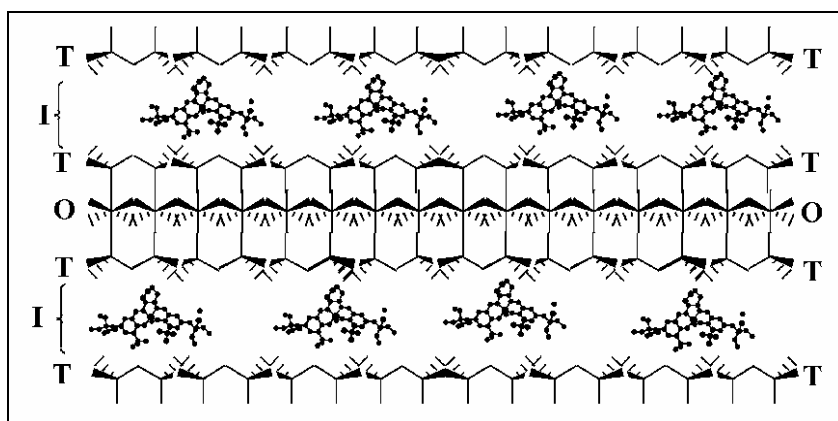


Figura 10 – Representação de moléculas interagindo nos espaços interlamelares (I) de uma argila 2:1 expansível.<sup>71</sup>

Neste trabalho, a argila celadonita, não-expansível e catiônica, apresenta distância interplanar basal de 10 Å. O complexo metálico VO(acac)<sub>2</sub> a ser imobilizado nessa argila tem altura de aproximadamente 6 Å e largura de aproximadamente 9 Å (figura 11),<sup>74</sup> havendo a possibilidade de que ele interaja na superfície externa e entre as lamelas.

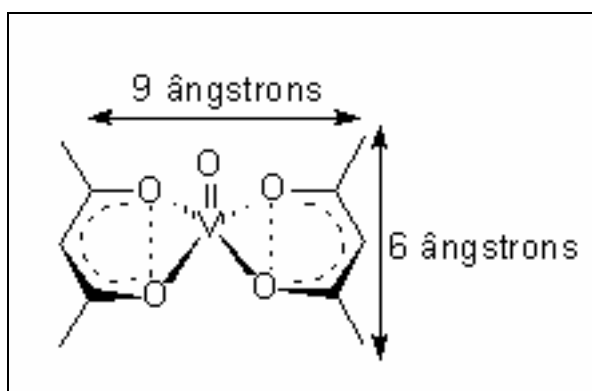


Figura 11 – Estimativa do tamanho do complexo VO(acac)<sub>2</sub>.<sup>74</sup>

Os argilominerais, minerais característicos das argilas, podem ser divididos em quatro principais grupos: caulinitas, ilitas, esmectitas e cloritas. A argila natural celadonita pertence ao grupo das ilitas/micas e sub-grupo das muscovitas; de coloração verde claro.

Geologicamente, ela é o mineral indicativo da existência da formação de ametistas numa região, pois essa argila forma-se nas camadas externas dos geodos provenientes de derramamentos basálticos, onde estão oclusas as ametistas.<sup>75, 76</sup> Um depósito dessa argila foi localizado na região de Ametista do Sul – RS (região do Alto Uruguai).<sup>76</sup> Outros depósitos desse mineral foram localizados na Itália, na Áustria, na Escócia, nas Ilhas Faraó, em vários lugares dos Estados Unidos, na Nicarágua e no Japão.<sup>77</sup>

Morfologicamente, a estrutura cristalina da celadonita é constituída por células unitárias monoclinicas com  $a = 5,23$ ,  $b = 9,06$  e  $c = 10,13$ .<sup>77</sup> Sua fórmula e constituição química foram determinadas pelo Instituto de Geociências (UFRGS) através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia mössbauer, ICP e microsonda eletrônica.<sup>76, 78</sup> A fórmula química apresentada é  $K_{0,88}Ca_{0,01}(Si_{3,88}Al_{0,11})(Al_{0,99}Fe_{0,92}Mg_{0,63})$  (figura 12).

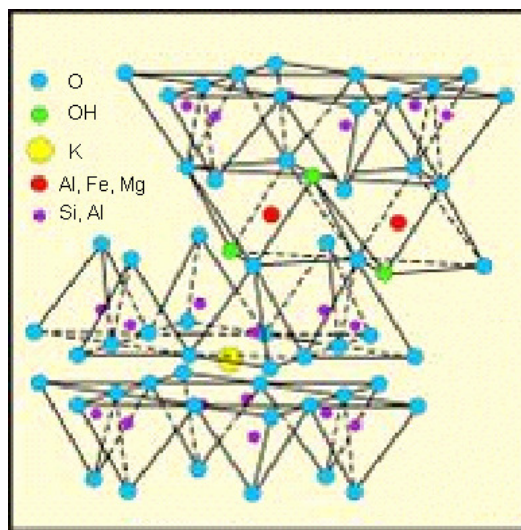


Figura 12 – Estrutura de uma ilita/mica e disposição dos átomos na estrutura TOT.<sup>79</sup>

A tabela IX mostra a constituição química da argila em questão. A quantidade do elemento ferro encontrada foi especificada em 63 % de  $Fe^{+3}$  e 37 % de  $Fe^{+2}$ .<sup>78</sup> No trabalho aqui descrito, foi investigado o potencial catalítico da celadonita em função do alto teor de  $Fe^{+3}$  em suas camadas octaédricas, agindo como ácido de Lewis, caso os mesmos estivessem disponíveis.



Tabela IX – Constituição química da celadonita.<sup>78</sup>

Mineral	Composição média (%)
SiO <sub>2</sub>	56,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO	18,09
MgO	4,99
TiO <sub>2</sub>	0,08
CaO	0,05
K <sub>2</sub> O	10,42
H <sub>2</sub> O	4,39

Até o presente momento, não há relatos desta argila quanto a sua atuação como catalisador heterogêneo ou uso como suporte de catalisador.

### 2.5.1 Catálise por Argilas

Na maioria das vezes, as argilas são usadas industrialmente como adsorventes de moléculas orgânicas,<sup>70, 80</sup> pois em sua superfície há cátions orgânicos que participam de um equilíbrio de troca iônica. As moléculas adsorvidas interagem diferentemente com a superfície argilosa, visto que ela permitem uma adsorção competitiva.<sup>70</sup>

Como catalisadores heterogêneos, as argilas são materiais de fácil manuseio, ambientalmente aceitáveis, de alta seletividade, não-corrosivos, de baixo custo, facilmente isoláveis dos produtos e regeneráveis. Devido a sua acidez de Brønsted e Lewis na forma natural e por ser trocadoras de íons,<sup>42</sup> elas podem funcionar como catalisadores eficientes para várias transformações orgânicas. Podem ser consideradas micro-reatores, pois em seus poros ocorre a coordenação dos reagentes, que se posicionam de acordo com os sítios catalíticos.<sup>81, 82</sup>

As argilas apresentam constituição de tetraedro, octaedro e cátions de compensação diferenciadas. A ausência de alguns metais nas camadas TOT pode criar uma distribuição de cargas localizadas, que atuam no processo de quimiosseletividade do catalisador.<sup>117</sup> Tais características são fatores contribuintes para desempenho catalítico de uma determinada argila.

Além disso, elas também são extensamente usadas como suportes para catalisadores. Varma<sup>7</sup> relata que a impregnação de cobre, ferro, zinco e níquel em montmorilonita com boa estabilidade. Como exemplo disso, pode-se citar o uso desta argila suportada com cloreto de zinco como bom catalisador para reações de alquilação de Friedel-Crafts de compostos benzenóicos, e o uso de montmorilonita/nitrato de ferro, como catalisador da nitração de estireno.<sup>7</sup>

Na literatura, há alguns relatos para argilas puras e impregnadas como catalisadores das reações de transesterificação<sup>42, 43 e 83</sup> e epoxidação.<sup>69, 71</sup> Por exemplo, na transesterificação de cetoéster metílico foi usada caulinita natural como catalisador.<sup>42</sup> Essa argila possui em sua estrutura sítios ácidos de Lewis ( $Al^{+3}$  e  $Fe^{+3}$ ) e ácidos de Brønsted, que podem ser aumentados através da lavagem ácida da argila. Na transesterificação de  $\beta$ -cetoésteres, esses sítios ligam-se fracamente aos enolatos, estabilizando-os e permitindo, assim, o ataque na carbonila.<sup>42, 116</sup> Neste estudo, foi obtido 90 % de rendimento, em 4 horas de reação, usando álcool tetrahydrofurfurílico e tolueno como solvente.

A montmorilonita K10 pura foi utilizada na transesterificação de  $\beta$ -cetoésteres com álcoois de cadeia longa.<sup>43</sup> Da reação de cetoéster metílico com n-butanol, foi obtido 96 % de cetoéster butílico, em 3 horas de reação, usando tolueno como solvente.<sup>43</sup>

Já a montmorilonita K10 enriquecida com  $Fe^{+3}$  foi testada na esterificação de ácidos carboxílicos com metanol.<sup>84</sup> Neste trabalho, foi obtido 96 % de rendimento em éster metílico, em 7 horas de reação.

Nas reações de transesterificação com óleos vegetais, a montmorilonita-K10 (ativada por 2 horas a 120 °C) foi empregada nas seguintes condições: 50 % em massa de argila ativada, 6 horas de reação, razão molar (metanol:óleo) de 9:1, sob refluxo. Neste estudo obtiveram 35 % de rendimento.<sup>49</sup>

O sistema montmorilonita K10/TPA também foi testado para transesterificação.<sup>8</sup> A argila foi usada por eles como suporte para heteropoliácidos. As condições empregadas foram razão molar catalisador:óleo:metanol 5:100:1500, 8 horas de reação, a 170 °C. O melhor resultado foi encontrado para a K-10 contendo 10 % de TPA, onde apresentou uma conversão de 86 % do óleo em éster.<sup>8</sup>

Uma hidrotalcita<sup>85</sup> foi modificada através da adição de Fe<sup>+3</sup> e calcinada, para provocar a troca de íons Mg<sup>+2</sup>/Al<sup>+3</sup> de sua lamela pelo Fe<sup>+3</sup>. Assim, o sólido com 10 % de ferro foi avaliado como catalisador na transesterificação do óleo de soja nas condições reacionais: razão molar metanol:óleo 6:1, 1 % em peso de sistema catalítico, a 80 °C. O rendimento foi de 38 % em éster metílico, em 1 hora de reação.

Complementando o que fora descrito no item 2.4.2, na epoxidação de alcenos não-funcionalizados, montmorilonita K10 foi testada como suporte para complexos quirais de Mn(III)(salen).<sup>71</sup> Neste trabalho, foram obtidos rendimentos superiores a 99 % em epóxido isolado para a epoxidação de 2,2-dimetil-6-nitrocromeno, usando o sistema piridina/NaOCl como oxidante e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente.

Outros estudos envolvendo a montmorilonita<sup>86, 87</sup> como suporte catalítico para reações de epoxidação também são encontrados. Um exemplo é o sistema montmorilonita K10/complexos de Mn(III)(salen).<sup>71, 88</sup>

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 ANÁLISES REALIZADAS NAS MATÉRIAS-PRIMAS

##### 3.1.1 Índice de Iodo

A análise do índice de iodo define o número de insaturações existentes em substâncias graxas. O método aqui utilizado é baseado na norma ABNT NBR 9231:2002.<sup>89</sup>

Procedimento – Em triplicata, foram pesados 0,3 g de óleo de soja em erlenmeyer de 500 mL com tampa, e solubilizados com 15 mL de clorofórmio. Volumetricamente, foram adicionados 25 mL de solução de Wijs, efetuando-se uma prova em branco paralelamente. O sistema ficou em repouso, durante 1 hora, a 20 °C tempo este necessário para que ocorresse a adição dos halogênios nas insaturações. Posteriormente, foram adicionados 150 mL de água destilada e 20 mL de solução de iodato de potássio (10 %). A amostra foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio (0,1 N) até amarelo claro, agitando-se vigorosamente. Solução de amido (1 %) foi adicionada como indicador (~ 3 mL), continuando-se a titulação até o ponto de viragem colorimétrico (de preto para branco).

O índice de iodo é expresso em “g de iodo por 100 g de amostra”.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{126,9 \cdot M \cdot (P_b - V)}{10 \cdot m} \quad (1)$$

Na equação 1, **M** é a molaridade padrão da solução de tiosulfato de sódio (mol.L<sup>-1</sup>), **P<sub>b</sub>** é o volume titulado com o ensaio em branco (mL), **V** é o volume titulado com a amostra (mL), **m** é a massa de amostra (g) e **126,9** é o valor da massa molar do iodo (g).

### 3.1.2 Índice de Acidez

A análise do índice de acidez define o número de mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de substância graxa. O emprego deste método foi baseado na norma ABNT NBR 11115:1998.<sup>90</sup>

Procedimento – Em triplicata, foram pesados 7 g de óleo de soja em erlenmeyer de 500 mL, e solubilizados com 100 mL de etanol p.a. previamente neutralizados. O sistema foi aquecido até a total solubilização do óleo no etanol. Ainda quente, foram acrescentadas ao erlenmeyer 5 gotas de fenolftaleína como indicador e a solução foi titulada com solução padrão de KOH etanólica (0,1 N). Foi definido como ponto de viragem a obtenção de uma solução com tom rosa mantido por 10 segundos no mínimo.

O índice de acidez é expresso em “mg de KOH por g de amostra”.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \cdot M \cdot 56,1}{m} \quad (2)$$

Na equação 2, **M** é a molaridade padrão da solução de hidróxido de potássio ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), **V** é o volume titulado com a amostra (mL), **m** é a massa de amostra (g) e **56,1** é o valor da massa molar do hidróxido de potássio (g).

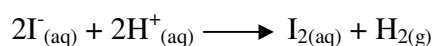
### 3.1.3 Teor de Água

A análise do teor de água irá definir o percentual de umidade existente nos materiais de partida.

O método utilizado para determinar o teor de água foi o método coulométrico de Karl Fischer através do equipamento Metrohm 756 KF Coulometer, Brinkmann. Na análise, foi utilizada a solução Karl Fischer Coulométrica Apura, Merck.

Procedimento – Primeiramente, a célula do equipamento é condicionada. Uma porção de amostra é coletada com auxílio de agulha e seringa secas e o conjunto é pesado em balança analítica. Geralmente, as alíquotas de massa entre 0,5 - 1g, apresentam teor de água de 100 a 2000 mg.L<sup>-1</sup>. A amostra é adicionada dentro da célula e o conjunto seringa-agulha é pesado novamente, determinando-se a massa analisada por diferença. O equipamento indica o teor de água através dos princípios de medição amperométrica, que são baseados na redução do iodo da solução de Karl Fischer e oxidação do hidrogênio, tendo como cátodo a Pt e como ânodo, a tela metálica.

Ou seja,



A molécula I<sub>2</sub> é formada através da reação com o hidrogênio da água, sendo detectada pelo equipamento, que indica o teor de umidade.

### 3.1.4 Determinação da Concentração de *Terc*-butilhidroperóxido (TBHP)<sup>91</sup>

O reagente TBHP é comercializado a 70 %, em água. Neste trabalho, para que o TBHP pudesse ser utilizado nas reações de epoxidação como agente oxidante, foi necessário obter sua forma anidra em tolueno e determinar a sua concentração.

Procedimento – Em um funil de decantação de 250 mL foi colocada uma alíquota de 50 mL de TBHP (70 %) aquoso e 85 mL de tolueno p.a.. O funil foi agitado vigorosamente durante 1 minuto. Após a decantação, a fase orgânica foi separada da fase aquosa, seca em sulfato de sódio anidro e filtrada obtendo-se assim o TBHP anidro em tolueno. Do filtrado, pesou-se exatamente 20 mL, determinando-se sua densidade. A fase orgânica filtrada foi analisada por RMN de <sup>1</sup>H (50 mg da solução, 0,6 mL de clorofórmio deuterado) conforme descrito em 3.6.1, para determinação da concentração de TBHP em tolueno.

## 3.2 PREPARAÇÃO DO SISTEMA HOMOGÊNEO

### 3.2.1 Preparação do VO(acac)<sub>2</sub>

VO(acac)<sub>2</sub> foi preparado e caracterizado, segundo procedimento descrito por Rowe e colaboradores.<sup>92</sup>

Procedimento – Em um béquer de 600 mL, adiciona-se óxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 10 g, 50 mmols), 25 mL de água destilada, 17,5 mL de ácido sulfúrico (96 %) e 50 mL de metanol p.a.. Aquece-se a mistura até a ebulição e se mantém durante 35 minutos, até a completa redução de vanádio (V) para vanádio (IV), observando-se a mudança da coloração da solução (de alaranjado intenso para azul escuro). Filtra-se a solução e, posteriormente, adiciona-se a ela 25 mL (243 mmols) de acetilacetona p.a.. Neutraliza-se, lentamente, o sistema com uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16 %), e observa-se a formação de precipitado. Filtra-se o precipitado bruto a vácuo, deixando-o secar ao ar. Procede-se à recristalização a partir da solubilização do produto em clorofórmio. Rendimento: 97 % VO(acac)<sub>2</sub> bruto e 71 % VO(acac)<sub>2</sub> recristalizado.

Caracterização – ponto de fusão: 258°C (256 - 259°C); IV 3438 (f), 2999 (f), 1557 (F), 1418 (m), 1374 (F), 996 (F).<sup>93</sup>

As técnicas utilizadas para identificação do complexo metálico foram DRX, FTIR e ATG.

## 3.3 PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS HETEROGÊNEOS

### 3.3.1 Preparação da Celadonita *In Natura*

#### 3.3.1.1 Purificação da Argila

A amostragem da argila celadonita foi realizada em local próximo à cidade de Ametista do Sul – RS. Na sua forma bruta, o mineral foi retirado da jazida e levado ao laboratório de separação de argilas.

O processo descrito a seguir é empregado em minerais brutos, a fim de que seja separado somente o argilomineral do material coletado em campo. A celadonita é um argilomineral e, como tal, possui tamanho de partícula inferior a 4  $\mu\text{m}$ .

Primeiramente, aproximadamente 60 g do mineral foram macerados brandamente em grau de porcelana. Adicionando-se 250 mL de água destilada, o mineral ficou sob agitação, em velocidade média, por 30 minutos. O material foi colocado, então, num béquer, em que as partículas maiores foram desagregadas através de ultra-som com ponteira, por 5 minutos, em pulso contínuo.

Pela lei de Stokes,<sup>94</sup> calculou-se o tempo médio em que partículas maiores que 4  $\mu\text{m}$  levariam para decantar, segundo a equação 3.

$$\text{Tempo (s)} = \frac{\text{Altura} \cdot \text{Viscosidade} \cdot 9 \cdot \text{Razão}_A}{2 \cdot \text{Gravidade} \cdot (D_1 - D_2) \cdot \text{Raio}^2 \cdot \text{Razão}_B} \quad (3)$$

Em que,

Tempo (s) – tempo de decantação na temperatura trabalhada (4912,62 s);

Altura (cm) – distância de decantação a partir da superfície (8 cm);

Viscosidade (g/(cm.s)) – viscosidade (0,00804 g/(cm.s));

Gravidade (cm/s<sup>2</sup>) – aceleração da gravidade (980 cm/s<sup>2</sup>);

D<sub>1</sub> (g/cm<sup>3</sup>) – densidade das partículas em queda (2,5 g/cm<sup>3</sup>);

D<sub>2</sub> (g/cm<sup>3</sup>) – densidade do meio líquido ou gasoso (0,997g/cm<sup>3</sup>);

Raio (cm) – ½ . diâmetro da partícula (0,0002 cm);

Razão<sub>A</sub> – razão densidade/viscosidade na temperatura de 20°C (149,5);

Razão<sub>B</sub> – razão densidade/viscosidade na temperatura de trabalho (164,4).



A temperatura média do recipiente de trabalho foi de 24 °C e o tempo de decantação, calculado conforme a equação 3, foi de 1 hora, 14 minutos e 27 segundos.

Após a decantação, a fração sobrenadante (partículas menores que 4 µm – fração argilosa) foi coletada por sifonação (distância de 8 cm). Posteriormente, foi depositada por centrifugação (5000 rpm, 30 min) e levada à estufa ( $\pm 60$  °C), até secagem.

Após a realização de quatro procedimentos de separação consecutivos, obtém-se 25 g, ou seja, 41 % de argila celadonita.

As técnicas utilizadas para a caracterização da argila natural foram DRX (método pó), FTIR, isotermas BET e BJH, CHN, ATG e MEV/EDS. Previamente, foi realizado um preparo da amostra por aquecimento a 110 °C, durante 4 horas.

### 3.3.1.2 Caracterização da Argila por Difração de Raios X – DRX

#### - Índices de Miller<sup>95</sup>

A argila celadonita é cristalina, abrigando em sua estrutura células unitárias do tipo monoclinica (figura 13), com todas arestas diferentes ( $a \neq b \neq c$ ). Um plano em um cristal pode ser definido dentro da célula unitária intersectando os principais eixos cristalográficos do sólido.

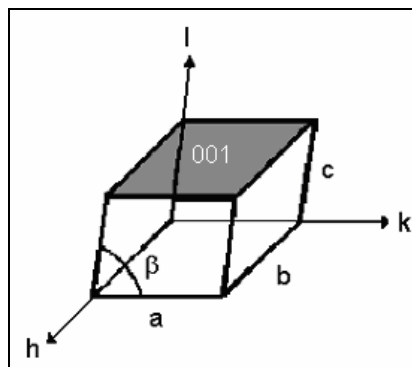


Figura 13 – Célula unitária monoclinica, com  $a \neq b \neq c$  e plano 001.

O conjunto desses parâmetros conduz à atribuição dos Índices de Miller (hkl). Os Índices de Miller são o conjunto de números que quantificam a intersecção do plano e, dessa forma, podem ser usados para identificar um plano ou uma superfície na célula unitária. Na análise de DRX de argilas preparadas de forma orientada, o pico de maior intensidade corresponde ao plano 001, mostrado na figura 13, correspondente a  $h = 0$ ,  $k = 0$  e  $l = 1$ .

### **- Análise em Lâmina Orientada Natural, Glicolada e Calcinada**

A pureza da argila foi determinada por difração de raios X no equipamento D-5000 Siemens-Bruker-AXS, 40 kV, 25 mA, radiações Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), varredura de 2 a 28° (escala 2 $\theta$ ). A velocidade usada foi de 1,2°/min para amostras naturais e calcinadas, com 0,02° de variação angular do goniômetro a cada segundo e 0,4°/min para amostras glicoladas, com 0,02° de variação angular do goniômetro a cada 3 segundos.

Foram preparadas lâminas orientadas do material para a análise da celadonita sob as formas orientada natural, glicolada e calcinada. A preparação orientada em lâminas apresenta a vantagem de reforçar as intensidades dos raios na distância em relação aos planos 001, os quais caracterizam cada espécie de mineral.

A análise orientada consistiu em adicionar água destilada em um recipiente contendo a argila, agitar, retirar uma alíquota e gotejá-la sobre uma lâmina de vidro. A lâmina foi seca à temperatura ambiente e analisada por DRX.

Após o ensaio de difração de raios X, as distâncias interplanares (d) calculadas através da lei de Bragg são comparadas entre si, de acordo com o método empregado para a análise.<sup>96</sup>

Considerando os mais simples minerais, o ângulo 2 $\theta$  principal de um difratograma, que corresponde ao pico de maior intensidade, é referente à distância entre planos 00l, indicando a distância interplanar ou interlamelar. Os sinais secundários dependem do sinal principal e auxiliam na identificação do mineral. Assim, a tabela IV mostra as distâncias interplanares calculadas de acordo com o sinal mais intenso e com os secundários de alguns argilominerais.

De acordo com a tabela X, utilizando-se apenas o pico mais intenso, muitas vezes não é possível determinar com segurança o argilomineral presente, como é o caso da clorita, da montmorilonita e da vermiculita. Portanto, é realizada a análise do mineral glicolado e calcinado, descritas a seguir, para auxiliar na caracterização do mineral.

Tabela X – Dados obtidos no difratograma de algumas argilas: distâncias interplanares características.<sup>96</sup>

Distância Interplanar <sup>a</sup> (Å) (ângulo 2θ principal)	Distância Interplanar <sup>a</sup> (Å) (ângulo 2θ secundários)	Argilo-mineral
7	3,58	Caulinita
10	5,0 e 3,33	Ilita
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita expansível
12 ou 14	5,1 e 3,5	Montmorilonita sódica ou potássica
14	-	Vermiculita

a) distância interplanar calculada a partir da lei de Bragg para ângulos 2θ principais e secundários.

A análise glicolada consiste na solvatação da argila por etilenoglicol p.a., colocando-se a lâmina preparada anteriormente dentro de um recipiente que contém o líquido, sem que esse encoste na argila. O recipiente é vedado e colocado na estufa a 90 °C, por 5 horas. Após, a lâmina é imediatamente analisada por DRX.

O fundamento deste procedimento baseia-se na capacidade de alguns argilominerais admitirem em sua estrutura ligações com álcoois, e estes, por sua vez, com a água. Dessa forma, aumenta-se a distância interplanar (001). Como exemplo prático, tem-se a distância interplanar da montmorilonita, que passa de 12 ou 14 Å para aproximadamente 17 Å (argila expansível

solvatada com etilenoglicol), sendo possível distingui-la da vermiculita, que mantém o pico em 14 Å (argila não-expansível).<sup>96</sup>

A análise calcinada consistiu no aquecimento da lâmina orientada a 550 °C, em mufla, por 2 horas. O objetivo foi eliminar as moléculas de água adsorvidas nos argilominerais, resultando na redução da distância interplanar (001). Da tabela XI, como exemplo, novamente tem-se a distância interplanar da montmorilonita calculada a partir do sinal mais intenso, que se desloca para 10 Å após aquecimento. O mesmo ocorre com a distância interlamelar da vermiculita.<sup>96</sup>

Tabela XI – Posições referentes às distâncias interlamelares (001) dos argilominerais em condições orientada natural, orientada com posterior glicolagem e orientada com posterior calcinação.<sup>96</sup>

Distância Interplanar (Å) (orientada)	Distância Interplanar (Å) (após glicolagem)	Distância Interplanar (Å) (após aquecimento)	Argilo-mineral
7	7	-	Caulinita
10	10	10	Ilita
14	14	14	Clorita
14	17	14	Clorita expansível
12	17	10	Montmorilonita sódica
14	17	10	Montmorilonita potássica
14	14	10	Vermiculita

### 3.3.2 Preparação do Sistema Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$

Para o preparo do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , foi utilizada a técnica de **imobilização** de complexos metálicos em um suporte (*grafting*<sup>107</sup> ou *anchoring*<sup>69</sup>).

#### 3.3.2.1 Imobilização do Complexo $\text{VO}(\text{acac})_2$ na Celadonita<sup>97, 98</sup>

Depois da argila separada e seca, foram pesados 10 g de celadonita para ativação em estufa a vácuo (0,94 atm) durante 5 horas, a 110 °C e mantidos sob argônio.

Concomitantemente à secagem da argila, foi preparada uma solução de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  0,1 M em tolueno seco e destilado, calculando-se 10 mL de solução para cada grama de argila.

A solução foi adicionada à argila, mantendo o sistema sob argônio e agitação magnética durante a noite (15 horas), à temperatura ambiente.

Após, a argila impregnada foi filtrada em funil sinterizado e lavada com uma seqüência de solventes, a fim de eliminar por lixiviação o complexo metálico não adsorvido. Neste procedimento foram utilizados 150 mL de acetona p.a., 150 mL de tolueno p.a. e 150 mL de diclorometano p.a.. O procedimento de lavagem foi repetido com os mesmos solventes, porém, a quente, finalizando-se com 150 mL de etanol. O material impregnado foi seco em dessecador por 24 horas e em linha de vácuo por 30 minutos. Após, foi armazenado em balão de vidro.

Para a caracterização do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  através das técnicas de DRX, BET, BJH, CHN, MEV/EDS, a amostra foi preparada previamente por aquecimento a 110 °C, durante 4 horas.

#### 3.3.2.2 Caracterização por Difração de Raios X - DRX

Celadonita,  $\text{VO}(\text{acac})_2$  e o sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  foram analisados por DRX pelo método do pó. O equipamento utilizado foi D-5000 Siemens-Bruker-AXS, 40 kV, 25 mA,

radiações Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), varredura de  $2^\circ$  a  $30^\circ$  (escala  $2\theta$ ), com velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ ,  $0,02^\circ$  de variação angular do goniômetro a cada 1,5 segundos.

### **3.3.2.3 Caracterização por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP**

Uma amostra de 0,2002 g do catalisador celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  foi digerida (em bombas de teflon acopladas num bloco digestor), usando 2 mL de HCl p.a e 6 mL de HF p.a., durante 20 horas. As amostras foram preparadas em triplicata.

O material digerido foi transferido em balão volumétrico de 50 mL e o volume total foi completado com água ultrapura. A análise foi realizada no equipamento ICP-OES OPTIMA 4300 DV, Perkin Elmer, 1300 W e fluxo de argônio de 0,6 a 0,8  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os resultados das amostras foram comparados com uma curva de calibração contendo de 0 a 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de vanádio. A amostra foi diluída 16 vezes para a quantificação de vanádio total.

### **3.3.2.4 Caracterização BET e BJH**

A área superficial e o volume dos poros foram obtidos a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de ebulição do  $\text{N}_2$  líquido, utilizando-se o método BET<sup>99</sup> para o cálculo da área superficial e o método BJH<sup>100</sup> para a distribuição de tamanho dos poros. Os equipamentos utilizados na análise de BET e BJH foram Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report e Micromeritics Gemini Series, respectivamente. Dentro dos equipamentos, as amostras foram desgaseificadas e aquecidas a  $110^\circ\text{C}$ , por 4 horas.

### 3.3.2.5 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho

A análise por FTIR foi realizada no equipamento SHIMADZU, modelo FT-IR 8300 em uma faixa de número de onda de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O método usado para análise foi o de pastilhas em KBr anidro, usando aproximadamente 30 % de amostra em KBr.

### 3.3.2.6 Caracterização por Análise Química Elementar

O teor de elementos como nitrogênio (N), carbono (C) e hidrogênio (H), foram analisados nas amostras de celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  e comparados com a análise na argila celadonita. O equipamento utilizado foi o analisador elementar Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400, com acetanilida com padrão ( $70,94 \pm 0,04$  % de carbono,  $6,78 \pm 0,14$  % de hidrogênio e  $10,41 \pm 0,04$  % de nitrogênio).

### 3.3.2.7 Caracterização por Análise Termogravimétrica

As análises de termogravimetria diferencial (ATG/DTG) foram conduzidas em balança termogravimétrica (TGA 2050 Thermogravimetric analyzer-TA Instruments V 5.4 A), com velocidade de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ , sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , a partir da temperatura ambiente até 800  $^{\circ}\text{C}$  e, sob atmosfera oxidativa, de 800 – 1000  $^{\circ}\text{C}$ , na mesma velocidade de aquecimento. Foram analisadas, nessa técnica, amostras de celadonita, celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  e  $\text{VO}(\text{acac})_2$ .

### 3.3.2.8 Microanálise e MEV<sup>101</sup>

Para a análise em MEV/EDS, as amostras foram fixadas em *stub* e metalizadas com ouro. A morfologia da celadonita foi analisada e comparada com a do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  através do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6300 F, em 20 kV. Na microanálise, a

determinação da distribuição de vanádio na argila foi realizada pelos equipamentos Noran System Instruments EDX e JEOL JSM 6300 F, em 20 kV e tempo de aquisição de 4 minutos. A magnitude das micrografias variou de 8500 a 17000 vezes.

### **3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

As reações de transesterificação foram realizadas em duplicata, pela interação entre óleo de soja refinado Cocamar<sup>®</sup>, metanol p.a. (F.Maia) e catalisador  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , celadonita ou celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , conforme descrito a seguir.

Os parâmetros da concentração de metanol, da concentração de catalisador e do tempo reacional foram variados, de modo que a otimização da reação fosse obtida. Em todas as reações, foram utilizados 1 g (1,22 mmol) de óleo de soja refinado e temperatura reacional de  $65 \pm 5$  °C. A massa molar média utilizada para esse óleo ( $816 \text{ mol.g}^{-1}$ ) foi determinada conforme o item 3.6.2.1.

O uso de óleo de soja refinado nestas reações foi determinado, a fim de que impurezas inerentes ao óleo bruto não viessem a interferir nos resultados. Testes com o emprego de metanol seco e o comercial não tratado não mostraram diferenças nos resultados obtidos.

#### **3.4.1 Reações em Meio Homogêneo – $\text{VO}(\text{acac})_2$**

Nas reações em meio homogêneo, o uso de metanol foi variado em função da proporção molar de óleo, nas razões molares de 6:1 (7 mmol, 0,30 mL), 13:1 (16 mmol, 0,70 mL), 32:1 (40 mmol, 1,70 mL) e 190:1 (232 mmol, 10 mL).  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , que foi sintetizado por nosso grupo de pesquisa, foi testado nas reações em proporções em relação ao óleo de 2 % em mol (0,02 mmol, 7 mg) e 5 % em mol (0,06 mmol, 17 mg). O rendimento das reações foi determinado nos tempos reacionais de 1, 2, 4, 6, 8, 24 e 48 horas.



### 3.4.2 Reações em Meio Heterogêneo – Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$

Nas reações em meio heterogêneo, o uso de metanol foi variado em função do mol de óleo, nas razões molares de 13:1 (16 mmol, 0,70 mL), 32:1 (40 mmol, 1,70 mL), 64:1 (78 mmol, 3,20 mL) e 190:1 (232 mmol, 10 mL). O sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , que foi sintetizado neste trabalho, foi testado nas reações em proporções em relação ao óleo de 2 % em mol de vanádio (0,02 mmol, 121 mg) e 5 % em mol de vanádio (0,06 mmol, 303 mg).

No cálculo para determinar a quantidade de vanádio a ser empregada, pois o metal havia sido imobilizado na argila, foi utilizado o teor de 209  $\mu\text{mol}$  de vanádio por grama de argila, determinado no item 4.2.2. A tabela XII mostra uma comparação entre as quantidades de catalisadores utilizadas no meio homogêneo e no meio heterogêneo.

Tabela XII – Quantidade de catalisador utilizada nas reações em meio homogêneo e em meio heterogêneo.

Sistema catalítico	2 % em mol de vanádio (0,02 mmol de $\text{VO}(\text{acac})_2$ )	5 % em mol de vanádio (0,06 mmol de $\text{VO}(\text{acac})_2$ )
$\text{VO}(\text{acac})_2$	7 mg	17 mg
Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2^a$	121 mg	303 mg

a) O sistema Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  contém 209  $\mu\text{mol}$  de vanádio. $\text{g}^{-1}$ .

Da tabela XII, observa-se que nas reações heterogêneas, grande quantidade de argila (sólido) é colocada no meio reacional (121 e 303 mg). Isso traz dificuldades ao uso do sistema para a transesterificação. Como alternativa para melhorar a dispersão do sistema catalítico<sup>35</sup> em solução, em alguns ensaios foram adicionados 20 mL de THF p.a., Merck.

O rendimento das reações foi determinado nos tempos reacionais de 8, 24 e 48 horas.

### 3.4.3 Reações em Meio Heterogêneo – Celadonita

Nas reações com celadonita, o uso de metanol foi variado em função do mol de óleo, nas razões molares de 3:1 (3,7 mmol, 0,15 mL), 6:1 (7 mmol, 0,30 mL), 9:1 (11 mmol, 0,45 mL) e 18:1 (22 mmol, 0,90 mL). A argila celadonita, que foi isolada neste trabalho, foi testada nas reações em proporções em relação ao óleo de 2 % em massa (20 mg), 10 % em massa (100 mg), 20 % em massa (200 mg) e 50 % em massa (500 mg). O desempenho do catalisador foi analisado com o uso da argila natural e com o uso da argila aquecida a 110 °C durante 4 horas (argila seca).

Também nestas reações, grande quantidade de argila é colocada no meio reacional (20 a 500 mg). Para melhorar a dispersão do catalisador em solução, alguns testes foram realizados usando 20 mL de THF p.a., Merck.<sup>35</sup>

O rendimento das reações foi determinado nos tempos reacionais de 4, 6, 24 e 48 horas.

### 3.4.4 Procedimento de Preparo das Reações e Purificação dos Produtos

Os experimentos foram conduzidos num reator de vidro, em refluxo ( $65 \pm 5$  °C), sob agitação magnética. Na reação homogênea, primeiramente foi adicionado o VO(acac)<sub>2</sub> e o metanol ao balão reacional. O sistema ficou sob agitação até solubilização do catalisador e, somente após isso ocorrer, o óleo foi adicionado e o meio foi aquecido. Nas reações heterogêneas, os reagentes e o catalisador foram adicionados simultaneamente, levando a reação ao aquecimento e à agitação magnética. Os experimentos reagiram em agitação e aquecimento constantes.

Nos três sistemas catalíticos, para melhorar a separação das fases, foi adicionado 10 mL de n-hexano pelo topo do condensador, faltando 10 minutos para o término da reação. O produto foi lavado 3 vezes com 15 mL de água a cada vez para a remoção total da glicerina. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e os solventes foram evaporados por intermédio de evaporador rotatório.

A separação do catalisador VO(acac)<sub>2</sub> foi realizada em coluna de sílica gel usando eluição com n-hexano e acetato de etila (6:4), após o processo de lavagem do produto com água. A separação dos catalisadores celadonita e celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> foi realizada por filtração, antes deste processo.

A análise quantitativa do éster metílico foi realizada por RMN de <sup>1</sup>H.<sup>104</sup>

### 3.5 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

A reação de epoxidação foi realizada de maneira exploratória, usando o sistema celadonita e celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> em comparação com o sistema VO(acac)<sub>2</sub>. As condições reacionais para epoxidação com VO(acac)<sub>2</sub> como catalisador homogêneo para óleo de soja encontravam-se descritas na literatura<sup>5</sup> e foram repetidas neste trabalho.

As reações de epoxidação foram realizadas em duplicata, através da interação entre óleo de soja desgomado, cedido pela empresa Oleoplan S.A., com TBHP anidro<sup>91</sup> (Merck) como oxidante, tolueno p.a. (Nuclear) como solvente e catalisador (VO(acac)<sub>2</sub>, celadonita ou celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>), conforme descrito a seguir.

Em todas as reações, foram utilizados 1g (1,15 mmol, 4 mmol de ligações duplas) de óleo de soja desgomado, 1,20 mL (4 mmol) de TBHP anidro, 2,0 mL de tolueno. Os sistemas reagiram a 118 ± 7 °C de temperatura, em tempo reacional de 3 horas. A massa molar média utilizada para esse óleo (873 mol.g<sup>-1</sup>), o número de ligações duplas (3,58 mol de ligações duplas por mol de óleo) e a concentração de TBHP anidro (3,54 mmol.mL<sup>-1</sup>) foram determinados conforme o item 3.6.

Foi determinado o uso do óleo de soja desgomado nestas reações, uma vez que ele é um óleo tratado e não possui anti-oxidantes em sua composição, como o óleo de soja refinado possui.

### 3.5.1 Reações em Meio Heterogêneo e Homogêneo – VO(acac)<sub>2</sub> e Celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>

As reações em meio homogêneo foram realizadas com 1 % em mol (0,04 mmol, 11,36 mg) de VO(acac)<sub>2</sub> em relação ao número de ligação duplas do mol de óleo desgomado. O catalisador VO(acac)<sub>2</sub> foi sintetizado por nosso grupo de pesquisa.

As reações em meio heterogêneo foram realizadas com 1 % em mol (0,04 mmol, 0,20 g) de vanádio imobilizado na argila, em relação ao número de ligação duplas do mol de óleo desgomado. O catalisador celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> foi sintetizado neste trabalho.

No cálculo para determinar a quantidade de vanádio a ser empregada, foi utilizado o teor de 209 μmol de vanádio por grama de argila, determinado no item 4.2.2.

A tabela XIII mostra uma comparação entre as quantidades de catalisadores utilizadas no meio homogêneo e no meio heterogêneo. Nessa tabela, é observado que para a obtenção da mesma quantidade de VO(acac)<sub>2</sub> no meio reacional, é necessária uma grande quantidade de argila imobilizada na reação.

Tabela XIII – Quantidade de catalisador utilizada nas reações em meio homogêneo e em meio heterogêneo.

Sistema catalítico	1 % em mol de vanádio (em ND) <sup>b</sup> (0,04 mmol de VO(acac) <sub>2</sub> )
VO(acac) <sub>2</sub>	11,36 mg
Celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	200 mg

a) O sistema Celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> contém 209 μmol de vanádio.g<sup>-1</sup>.

b) Valor calculado considerando que 1,15 mmols de óleo tem 4 mmols de ligações duplas.

### 3.5.2 Reações em Meio Heterogêneo – Celadonita

A argila celadonita, que foi isolada neste trabalho, foi testada nas reações em proporções de 2 % em massa (20 mg) e 20 % em massa (200 mg) em relação ao número de ligações duplas do óleo desgomado. O desempenho do catalisador foi analisado com o uso da argila natural e com o uso da argila seca.

### 3.5.3 Procedimento de Preparo das Reações e Purificação dos Produtos

Os experimentos foram conduzidos num reator de vidro, em refluxo ( $118 \pm 7$  °C), sob agitação magnética. Na reação homogênea, primeiramente foram adicionados o  $\text{VO}(\text{acac})_2$  e o tolueno ao balão reacional. O sistema ficou sob agitação até solubilização do catalisador e, somente após isso ocorrer, o óleo foi adicionado e o meio foi aquecido. Nas reações heterogêneas, o óleo, o catalisador e o tolueno foram adicionados simultaneamente, levando a reação ao aquecimento e à agitação magnética. O oxidante TBHP foi adicionado nas reações depois do óleo, sendo gotejado lentamente através do topo do condensador, deixando-se reagir em agitação e aquecimento constantes.

Após a reação, o reator de vidro foi imerso em banho de gelo, em baixa agitação magnética, para que fosse adicionada lentamente 2,96 mL (4 mmol) de solução de bissulfito de sódio a 15 % em água. Bissulfito de sódio foi adicionado em quantidade estequiométrica em relação ao oxidante, para que reagisse com o TBHP residual e cessasse a reação de epoxidação do óleo. Usou-se o teste com papel indicador de peróxido para detecção da presença do TBHP em solução.

Após a reação com bissulfito, os produtos foram separados através de funil de separação e secos sob sulfato de sódio anidro. Após filtração, os solventes foram removidos por intermédio de evaporador rotatório.

A separação do catalisador  $\text{VO}(\text{acac})_2$  foi realizada em coluna de sílica gel usando eluição com clorofórmio, após o processo de decantação em funil de separação. A separação dos

catalisadores celadonita e celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  foi realizada por centrifugação, antes da adição da solução de bissulfito.

A mistura óleo desgomado/óleo epoxidado foi analisada quantitativamente por RMN de  $^1\text{H}$ .<sup>104</sup>

### 3.6 CARACTERIZAÇÕES POR RMN DE $^1\text{H}$

Ressonância magnética nuclear foi a metodologia escolhida para análise quantitativa dos óleos vegetais de partida, reagentes (TBHP) e produtos ou mistura de produtos.

Através dessa técnica foi possível calcular a concentração de TBHP em tolueno, a massa molar média dos óleos, o número de ligações duplas, o rendimento em ésteres metílicos da transesterificação, o grau de epóxido, a conversão e a seletividade das reações de epoxidação.

Exemplos dos cálculos efetuados são mostrados a seguir, baseando-se em espectros adquiridos experimentalmente, apresentados na seqüência.

O equipamento Varian INOVA-300, 300 MHz, foi utilizado nas análises, com tetrametilsilano (TMS) como referência.

#### 3.6.1. Determinação da Concentração de TBHP<sup>91</sup>

O oxidante TBHP, utilizado neste trabalho nas reações de epoxidação, é comercializado na forma aquosa. Para que ele seja usado na forma anidra, é necessário extraí-lo com tolueno, obtendo-se uma solução TBHP/tolueno.

A determinação da concentração do oxidante no solvente foi realizada por RMN de  $^1\text{H}$ , conforme descrito a seguir.

De acordo com as figuras 14 e 15, através do espectro de RMN da mistura de TBHP/tolueno, é possível identificar os sinais referentes aos hidrogênios desses compostos. A

molécula de *tert*-butilhidroperóxido possui dez hidrogênios em sua estrutura, sendo que nove deles são ativos em ressonância magnética nuclear ( $\text{CH}_3$ ,  $\delta = 1,3$  ppm, *s*, 9 H). A molécula de tolueno possui oito hidrogênios ativos ( $\text{CH}_3$ ,  $\delta = 2,3$  ppm, *s*, 3 H;  $\text{H}_{\text{anel aromático}}$ ,  $\delta = 7,2$  ppm, *m*, 5 H).

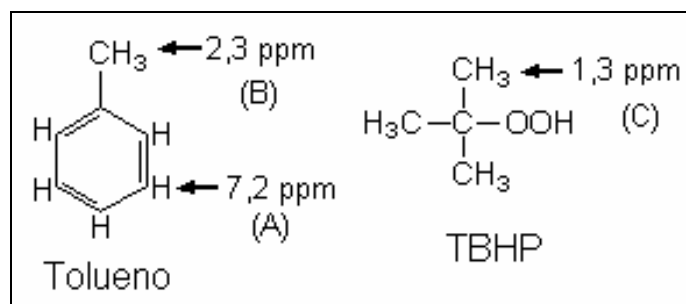


Figura 14 – Representação das moléculas de TBHP e tolueno.

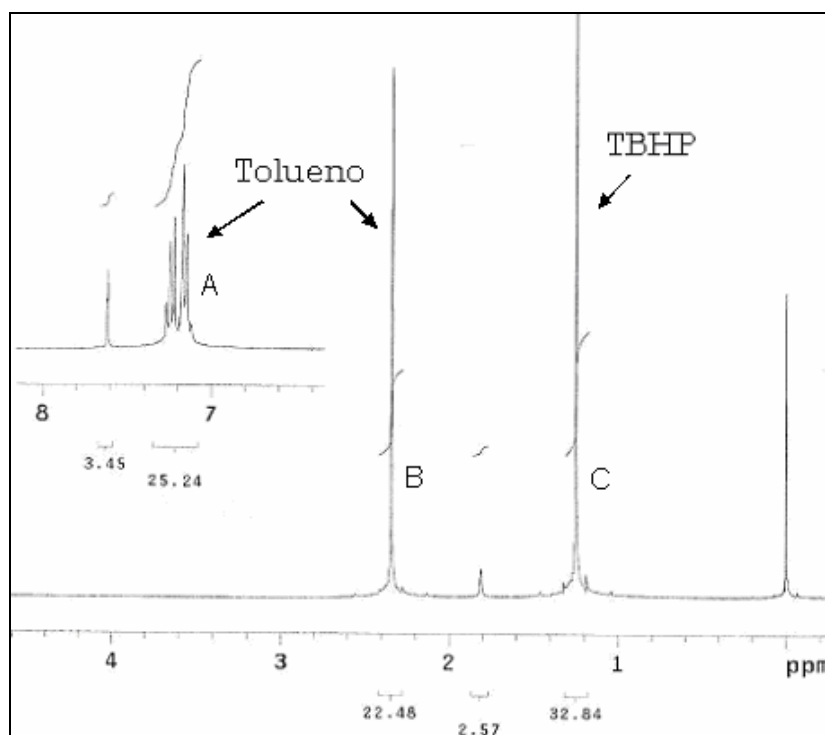


Figura 15 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da solução de TBHP em tolueno.

Observando-se as figuras 14 e 15, a partir da área das ressonâncias A e B, correspondentes aos hidrogênios da estrutura do tolueno, e C, correspondente aos hidrogênios da estrutura do TBHP, pode-se fazer uma correlação com o número de mol (n) desses compostos, conforme as equações 4 e 5. As áreas podem ser correlacionadas entre si através da equação 6, onde x representa a fração molar.

$$\text{Tolueno} \longrightarrow \frac{A+B}{8H} = \frac{(25,24 + 22,48)}{8} = \frac{47,72}{8} = 5,96 = n_{\text{tolueno}} \quad (4)$$

$$\text{TBHP} \longrightarrow \frac{C}{9H} = \frac{32,84}{9} = 3,65 = n_{\text{TBHP}} \quad (5)$$

$$x = \frac{n_{\text{tolueno}}}{n_{\text{TBHP}}} = \frac{5,96}{3,65} = 1,63 \quad (6)$$

Da densidade da solução ( $d = 0,8513 \text{ g.mL}^{-1}$ ), obtida no item 3.1.4, a partir do peso da mistura TBHP/tolueno, temos que 1 mL é equivalente a 0,8513 g, o que corresponde a  $\text{massa}_{\text{tolueno}}$  somada a  $\text{massa}_{\text{TBHP}}$ . Tendo  $90 \text{ g.mol}^{-1}$  como a massa molar de TBHP e  $92 \text{ g.mol}^{-1}$ , como a massa molar de tolueno, e como os dados obtidos são de número de mols, utiliza-se a equação 7 a seguir:

$$0,85128 = \text{massa}_{\text{tolueno}} + \text{massa}_{\text{TBHP}} \quad (7)$$

$$0,85128 = 92.n_{\text{tolueno}} + 90.n_{\text{TBHP}}$$

$$0,85128 = 92.(x.n_{\text{TBHP}}) + 90.n_{\text{TBHP}}$$

$$0,85128 = 239,96.n_{\text{TBHP}}$$

$$n_{\text{TBHP}} = 0,00354 \text{ mol}$$

A concentração de TBHP em tolueno determinada foi de  $0,00354 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $3,5 \text{ mmol.mL}^{-1}$ . Este resultado foi utilizado no preparo das reações de epoxidação deste trabalho.

### 3.6.2 Análise em Óleos, Ésteres e Epóxidos

Para as análises em óleos, ésteres e epóxidos por RMN de  $^1\text{H}$ , as amostras foram preparadas pesando-se 120 mg do analito dissolvendo-se em 0,6 mL de clorofórmio deuterado.



As condições de análise empregadas nas determinações a seguir, foram utilizadas segundo Miyake e colaboradores,<sup>102</sup> onde  $PW = 7,5$ ,  $D_1 = 2,5$  e 32 scans.

### 3.6.2.1 Determinação da Massa Molar Média e do Número de Ligações Duplas do Óleo de Soja<sup>103</sup>

A molécula de óleo de soja é mostrada esquematicamente na figura 16, onde:

- os hidrogênios A representam aqueles ligados aos carbonos contendo ligação dupla entre si e ligados ao carbono terciário;
- os hidrogênios B representam aqueles ligados aos carbonos metilênicos do glicerol;
- os hidrogênios C e E representam aqueles ligados aos carbonos metilênicos, entre carbonos que fazem ligações duplas, e aqueles ligados aos seus carbonos laterais, respectivamente;
- os hidrogênios D e F representam aqueles ligados aos carbonos próximos à carboxila, em  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente;
- os hidrogênios G e H representam aqueles ligados aos carbonos metilênicos da cadeia longa e a metila terminal, respectivamente.

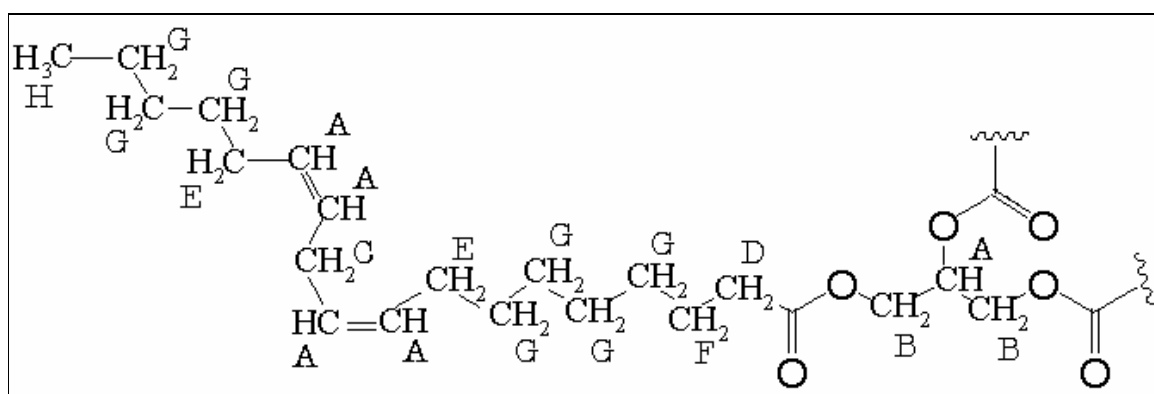


Figura 16 – Representação dos hidrogênios presentes na molécula do óleo de soja.

Os hidrogênios representados na figura 16 podem ser identificados no espectro de RMN apresentado na figura 17.

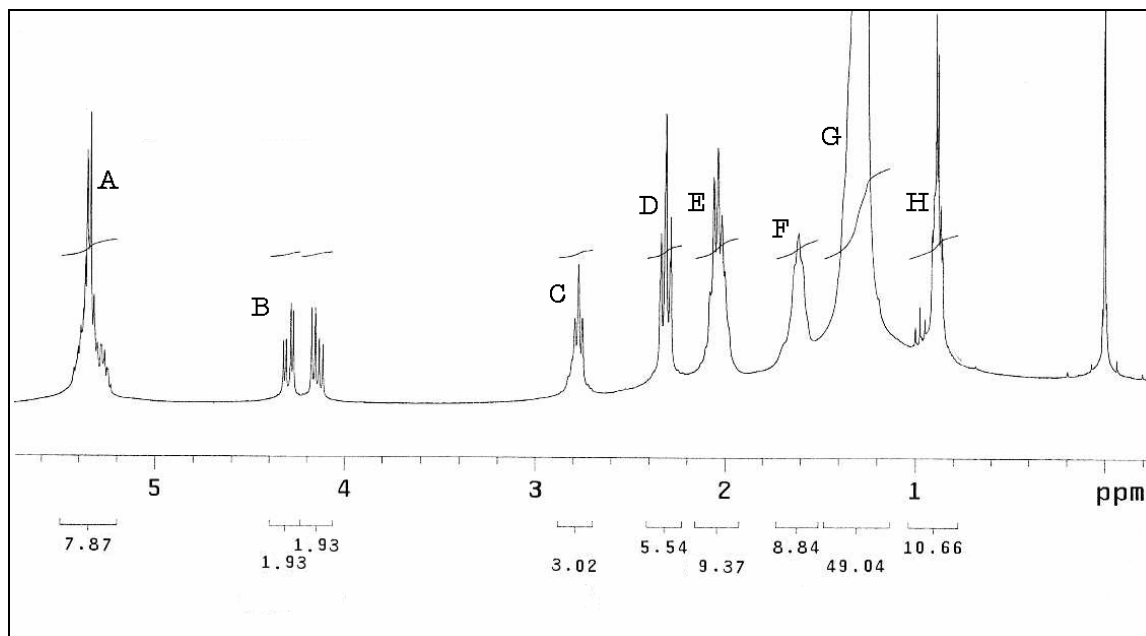


Figura 17 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de soja.

A massa molar média do óleo pode ser calculada<sup>105</sup> através da equação 8, e o número de duplas, através da equação 9, considerando-se a área das ressonâncias integradas no espectro (figura 17). O termo  $B/4$  é chamado de fator de normalização, pois representa os quatro hidrogênios dos grupos metilenos, indicando a área integrada por hidrogênio. Esse fator pode ser utilizado quantitativamente quando modificações na molécula não estão sendo realizadas no glicerol (hidrogênios B).

$$\text{Massa molar} = \frac{15,034 \cdot H}{3 \cdot (B/4)} + \frac{14,026 \cdot (C + D + E + F + G)}{2 \cdot (B/4)} + \frac{26,016 \cdot [A - (B/4)]}{2 \cdot (B/4)} + 173,1 \quad (8)$$

$$\text{ND} = \frac{(4A) - B}{2B} \quad (9)$$

Para a amostra de óleo desgomado, a qual corresponde o espectro apresentado na figura 17, temos que a integral de A é 7,87; de B é  $(1,93 + 1,93) = 3,86$ ; de C é 3,02; de D é 5,54; de E é 9,37; de F é 8,84; de G é 49,04 e de H é 10,66. Aplicando tais valores na equação 8, a massa molar média determinada para o óleo de soja desgomado usado neste trabalho foi de  $873 \text{ g.mol}^{-1}$ . A massa molar determinada para o óleo de soja refinado foi de  $816 \text{ g.mol}^{-1}$ . O número de ligações duplas obtido para o óleo desgomado foi de 3,6 mol de ligações duplas por mol de óleo.

### 3.6.2.2 Determinação do Rendimento em Ésteres Metílicos<sup>104, 105</sup>

A reação de transesterificação modifica a estrutura do óleo na região do glicerol. Os hidrogênios A e B indicados na figura 16, tendem a desaparecer com a total formação do éster metílico indicado pelo hidrogênio I, na figura 18. Assim, as áreas das ressonâncias dos hidrogênios A e B diminuem, com o aumento da área da ressonância do hidrogênio I, conforme observado no espectro da figura 19.

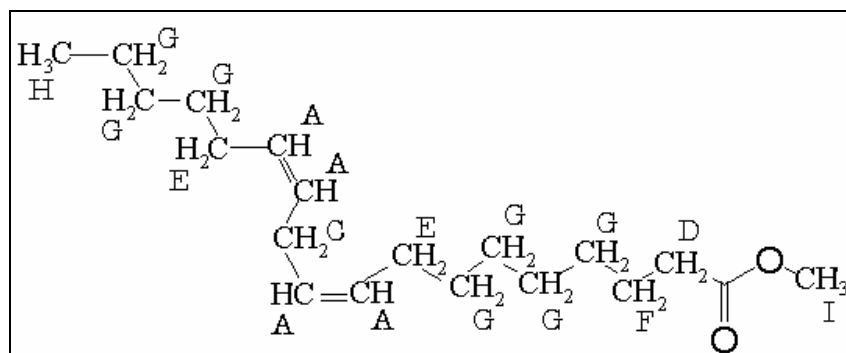


Figura 18 – Representação da molécula de éster metílico.

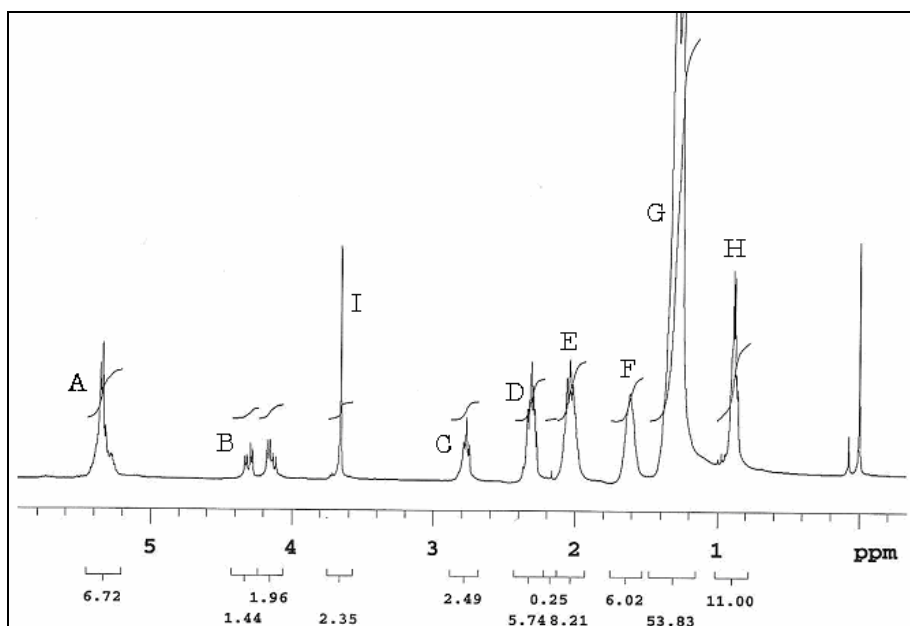


Figura 19 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da mistura óleo refinado/éster metílico.

O rendimento dos ésteres metílicos consiste na análise direta das áreas integradas das ressonâncias do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação, a partir da proporção relativa das áreas referentes aos hidrogênios do grupo metileno  $\alpha$ -carboxila (hidrogênio D, figuras 16 e 19,  $\delta = 2,3$  ppm) e aos hidrogênios do grupo metóxi (hidrogênio I, figuras 18 e 19,  $\delta = 3,7$  ppm). Os hidrogênios D participam tanto da molécula de triglicerídeo e ácido graxo, quanto da molécula de monoglicerídeo, de diglicerídeo e de ésteres metílicos correspondentes. Entretanto, a ressonância relativa dos hidrogênios I é característica somente dos espectros com formação de ésteres metílicos. Assim, a área dos hidrogênios D pode ser usada como fator de normalização na quantificação do produto após a reação de transesterificação.

Desta forma, a conversão em ésteres metílicos pode ser determinada pela razão dos valores da integração destes sinais, conforme a equação 10.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{100 (2.I)}{3.D} \quad (10)$$

Do espectro apresentado na figura 19, temos que a área do hidrogênio D é 5,74 e do hidrogênio I é 2,35. Aplicando tais valores na equação 10, determina-se que nessa mistura óleo/éster metílico, há 27 % em éster metílico. O cálculo aqui apresentado é um exemplo do produto formado numa das reações descritas no item 4.3.1. O grau de incerteza da análise foi de 1 %.

### 3.6.2.3 Análise em Reações de Epoxidação<sup>5</sup>

A reação de epoxidação acarreta mudança nas ligações duplas da molécula do óleo (letra J, figura 20). As ressonâncias dos hidrogênios A, C e E representados na figura 21, próximos às ligações duplas, tendem a reduzir suas áreas com a formação de epóxidos. O hidrogênios representados por J na figura 21, por estarem ligados a um anel oxirânico, mais blindado eletricamente, deslocam seu sinal de 5,2 ppm (A) para 2,9 ppm (J), conforme figura 21. A área referente aos hidrogênios J é utilizada na quantificação do produto das epoxidações, quando há formação de monoepóxido.

Na epoxidação, B/4 é usado como fator de normalização, visto que as áreas das ressonâncias dos hidrogênios B permanecem constantes nessas reações, conforme apresentam as figuras 17 e 21.

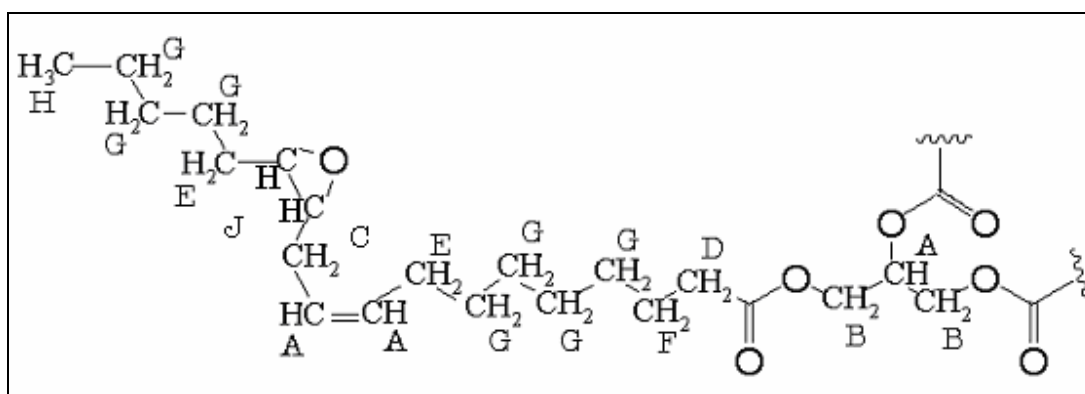


Figura 20 – Representação de uma molécula de óleo monoepoxidado.

A conversão nas reações de epoxidação é determinada pela ruptura da ligação dupla e formação ou não de epóxido (letra J, figura 20). Portanto, a conversão de uma reação pode ser obtida de acordo com a equação 11, comparando-se o ND do espectro da mistura reacional (figura 21) com o ND do espectro do óleo de partida, calculados conforme a equação 9.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{ND}_{\text{óleo}} - \text{ND}_{\text{reação}}}{\text{ND}_{\text{óleo}}} \cdot 100 \quad (11)$$

Nos espectros apresentados nas figuras 17 e 21, temos que  $\text{ND}_{\text{óleo}} = 3,6$  e  $\text{ND}_{\text{reação}} = 1,9$ . Os cálculos aqui apresentados são exemplos dos cálculos realizados para avaliação das reações, descrita no item 4.4.2. Aplicando tais valores na equação 11, a conversão obtida para esta reação foi de 46 %.

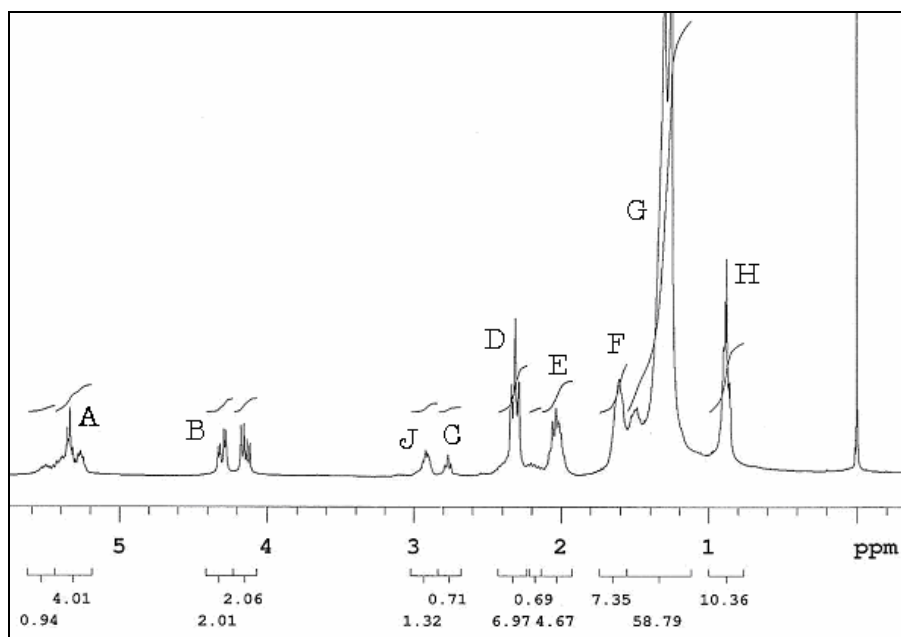


Figura 21 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da mistura óleo desgomado/óleo epoxidado.

O grau de epoxidação foi determinado analisando-se a quantidade de epóxido formado na reação, identificado pelos hidrogênios J, na figura 21, considerando-se o ND calculado no

espectro do produto da reação, segundo a equação 9. O grau de epoxidação pode ser obtido segundo a equação 12.

$$\text{Epóxido (\%)} = \frac{100.(J/2)}{(B_{\text{reação}}/4) \cdot ND_{\text{óleo}}} \quad (12)$$

Através dos espectros apresentados nas figuras 17 e 21,  $ND_{\text{óleo}} = 3,6$ ,  $J = 1,3$  e  $B_{\text{reação}} = 4,1$ . Aplicando tais valores na equação 12, o grau de epóxido obtido nesta reação foi de 18 %.

A seletividade da reação de epoxidação indica a proporção de óleo convertida (equação 11) que se tornou epóxido (equação 12). A seletividade pode ser calculada através da equação 13.

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{\text{Epóxido (\%)}}{\text{Conversão (\%)}} \cdot 100 \quad (13)$$

Dos espectros apresentados nas figuras 17 e 21 e dos valores obtidos nas equações 11 e 12, calcula-se pela equação 13 que a seletividade deste sistema foi de 39 %.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E REAGENTES

A composição dos triglicerídeos e a quantidade de ácidos graxos livres podem variar em função da variedade de soja utilizada, da constituição do solo e das condições climáticas durante o desenvolvimento da planta.

Após a extração do óleo de soja, ocorre o processo de oxidação natural deste óleo conforme o passar do tempo. Neste envelhecimento natural, observa-se o aumento do índice de acidez (formação de ácidos graxos livres) e a diminuição do índice de iodo (oxidação das ligações duplas). Para evitar alterações significativas nas características do óleo de soja utilizado neste estudo, ele foi mantido resfriado, ao abrigo da luz.

#### 4.1.1 Índice de Iodo, Índice de Acidez e Teor de Água

As análises do índice de iodo, do índice de acidez e do teor de água foram realizadas conforme os procedimentos descritos na parte experimental. Os valores determinados experimentalmente foram comparados com os valores citados na literatura<sup>106</sup> e com os determinados por RMN de  $^1\text{H}$  do mesmo óleo, conforme tabela XIV.

De acordo com os dados apresentados na tabela XIV, os óleos refinado e desgomado apresentaram índices de iodo semelhantes aos encontrados na literatura.

Utilizando as massas molares determinadas para os óleos por RMN de  $^1\text{H}$ , os valores obtidos para o índice de iodo experimental podem ser convertidos em número de ligações duplas ( $\text{ND}_{\text{IO}}$ ). Segundo a tabela XIV, para o óleo refinado, o número de ligações duplas determinado por RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{ND}_{\text{RMN}}$ ) foi igual ao  $\text{ND}_{\text{IO}}$ : aproximadamente 4 mol de ligações duplas por mol de óleo. No entanto, para o óleo de soja desgomado, o  $\text{ND}_{\text{IO}}$  foi superior ao  $\text{ND}_{\text{RMN}}$ .



Tabela XIV – Valores de índice de iodo, número de ligações duplas, índice de acidez e teor de água dos óleos desgomado e refinado.

Ensaio	Óleo de soja		Unidade
	Desgomado	Refinado	
Índice de iodo experimental	118	124	g de I <sub>2</sub> /100g óleo
Índice de iodo teórico <sup>c</sup>	115 - 135	125 - 140	g de I <sub>2</sub> /100g óleo
Número de ligações duplas	4,0	4,0	Lig. duplas/mol
Titulometria	4,0	4,0	Lig. duplas/mol
RMN de <sup>1</sup> H	3,6 <sup>a</sup>	4,0 <sup>b</sup>	Lig. duplas/mol
Índice de acidez experimental	2,4	0,13	mg de KOH/g óleo
Índice de acidez teórico <sup>c</sup>	máximo 5,0	máximo 0,15	mg de KOH/g óleo
Umidade experimental	0,24	0,01	%
Umidade teórica <sup>c</sup>	825	640	mg.L <sup>-1</sup>
	0,08	0,06	%
	máx. 1,50	máx. 0,06	%

a) Massa molar = 873 g.mol<sup>-1</sup>, obtida por RMN de <sup>1</sup>H.

b) Massa molar = 816 g.mol<sup>-1</sup>, obtida por RMN de <sup>1</sup>H.

c) Referência 106.

Contudo, o valor de ND utilizado como base de cálculo neste trabalho foi o valor obtido por RMN de <sup>1</sup>H (3,6), conforme descrito na parte experimental, visto que o produto das reações foi analisado pela mesma técnica.

Comparando-se os valores de índice de acidez obtidos experimentalmente com os valores descritos na literatura,<sup>106</sup> verifica-se que os valores determinados nos óleos utilizados neste trabalho estão de acordo com as especificações para óleos de soja desgomados e refinados.

Quanto ao teor de água, os dois óleos apresentaram umidade percentual de acordo com as especificações descritas na literatura.<sup>106</sup> O teor de água também foi medido no metanol p.a., que

foi utilizado nas reações de transesterificação. O valor determinado foi de 303 mg.L<sup>-1</sup> ou 0,03 % de água no metanol.

Considerando as análises que foram realizadas nos insumos, podemos concluir que o alto teor de ligações duplas no óleo de soja desgomado, determinado pelo índice de iodo, proporciona a ocorrência da reação de epoxidação, com a formação do anel oxirânico.

Observando-se os percentuais relativos ao índice de acidez e teor de água, mostrados na tabela XIV, verifica-se que os valores obtidos foram inferiores a 0,5 % e 1 %, respectivamente. Ou seja, os óleos possuem baixos teores de ácidos graxos livres e de água, constituindo-se em bons insumos para as reações de transesterificação e epoxidação.<sup>16, 52</sup>

Os valores obtidos para o índice de iodo, índice de acidez e teor de água nas matérias-primas utilizadas neste trabalho, nos levaram a concluir que tanto os óleos quanto o metanol foram de ótima qualidade, não apresentando interferentes significativos quando usados nas reações estudadas.

## **4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS HETEROGÊNEOS**

A argila celadonita, após tratamento para sua separação dos demais minerais que estavam no geodo, foi submetida a obtenção de amostra com granulação inferior a 4 µm (granulometria argilosa). Uma vez purificada, foi caracterizada através das técnicas de DRX, FTIR, BET, BJH, CHN, ATG e MEV/EDS.

Os materiais celadonita e celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> foram preparados conforme foi descrito no item 3.3. No procedimento utilizado neste trabalho, não foi realizada a etapa de calcinação, pois tínhamos interesse em manter a integridade do complexo metálico VO(acac)<sub>2</sub>, uma vez que ele foi testado como catalisador.

A seguir, serão discutidas as análises realizadas no sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>, após a etapa de imobilização, comparando-se os resultados deste sistema com os obtidos para a celadonita pura e para o complexo VO(acac)<sub>2</sub>.

### 4.2.1 Análise por Difração de Raios X

A análise de difração de raios X foi realizada na celadonita natural orientada e calcinada orientada.

A distância interplanar das argilas foi calculada de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta;$$

Em que,

$n$  = número inteiro de comprimentos de onda (ordem da reflexão),  $n= 1, 2, 3...$

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação monocromática (Ex: Cu- $k\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ).

$\theta$  = ângulo de difração (ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado).

$d$  = distância entre os planos de átomos, íons ou moléculas de uma determinada estrutura cristalina.

Conforme difratograma da figura 22, a distância interplanar da argila natural foi determinada através do sinal de maior intensidade (plano 001), resultando em  $9,98 \text{ \AA}$  (distância entre as lamelas).

Observa-se ainda, o sinal entre os ângulos de difração 17 e 19 na escala de  $2\theta$ , no valor de  $4,97 \text{ \AA}$ , indicando o uso de  $2\lambda$  para a determinação do plano 002. Observa-se que este valor é metade da distância obtida no plano 001. Outros planos ainda podem ser identificados com os valores de  $4,53 \text{ \AA}$  e  $3,31 \text{ \AA}$ , nos ângulos de 19 a 20 e de 26 a 28 da escala  $2\theta$ , os quais são característicos da celadonita.

A caracterização de um mineral é normalmente determinada através da comparação dos sinais do difratograma com fichas padrões existentes no banco de dados do software dos equipamentos de difração de raios X, geradas por análises realizadas pelo método do pó. Este método de preparação de amostras é muito utilizado, visto que ele indica o maior número de planos, orientados ou não, de uma estrutura cristalina.

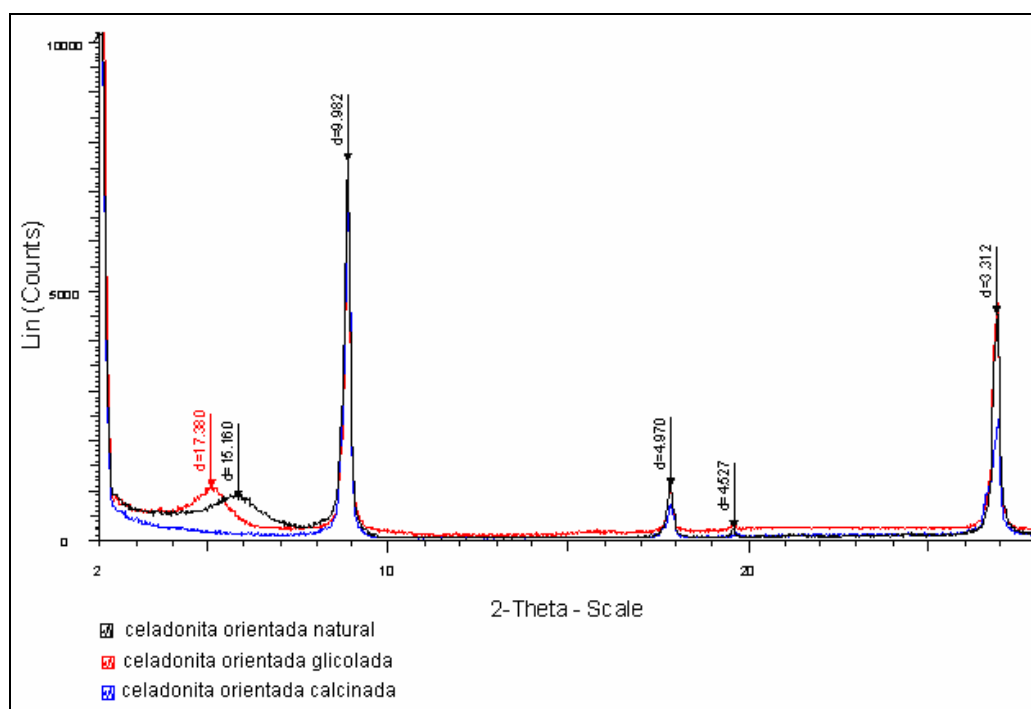


Figura 22 – Difratoformas da celadonita isolada – método lâmina orientada.

Na figura 22, a análise da amostra glicolada mostrou que esta argila é não-expansível, pois o valor de  $d = 9,98 \text{ \AA}$  indica que sua lamela não foi expandida pela presença de etilenoglicol. Esta análise mostrou, também, a presença de outro mineral pouco cristalino, que se formou junto a celadonita, com  $d = 15,16 \text{ \AA}$ . A análise da lâmina orientada natural e orientada glicolada, possibilitou a identificação deste mineral como uma esmectita, segundo a ficha 13-0135, pois apresentou expansão entre as lamelas ( $d = 17,38 \text{ \AA}$ ).

Na figura 22, após a análise da celadonita calcinada, ficou constatado que a argila não entrou em colapso na temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , apresentando-se, portanto, rígida ou estável. A esmectita colapsou sua estrutura com o aquecimento durante a calcinação, comprovando suas características, segundo a ficha 83-2008.

O difratograma da figura 23 apresenta a análise do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , através do método do pó. Nesse método, sinais relativos a outros planos da célula cristalina evidenciam-se. O análise baseada no método do pó foi empregada no sistema imobilizado, para que não houvesse modificações no material com a orientação das lamelas.

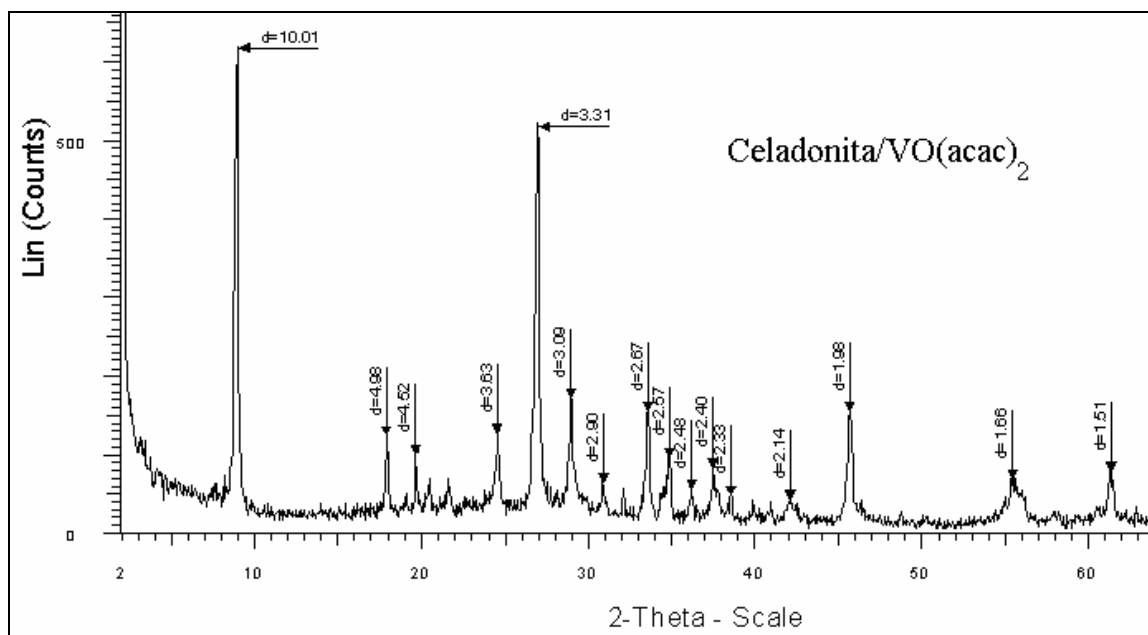


Figura 23 – Difratoograma da celadonita impregnada com  $\text{VO}(\text{acac})_2$  – método do pó.

As figuras 24 e 25 apresentam o difratograma do complexo metálico  $\text{VO}(\text{acac})_2$  e da argila celadonita, preparados pelo método do pó. O difratograma do  $\text{VO}(\text{acac})_2$  apresenta este complexo metálico bastante cristalino, com sinais bem intensos e característicos.

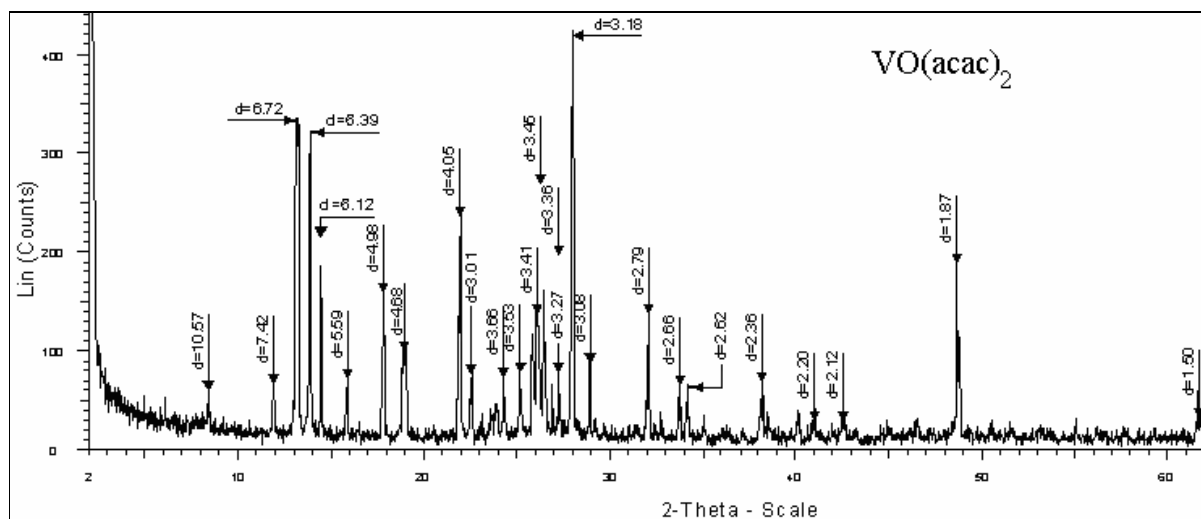


Figura 24 – Difratoograma do complexo metálico  $\text{VO}(\text{acac})_2$  – método do pó.

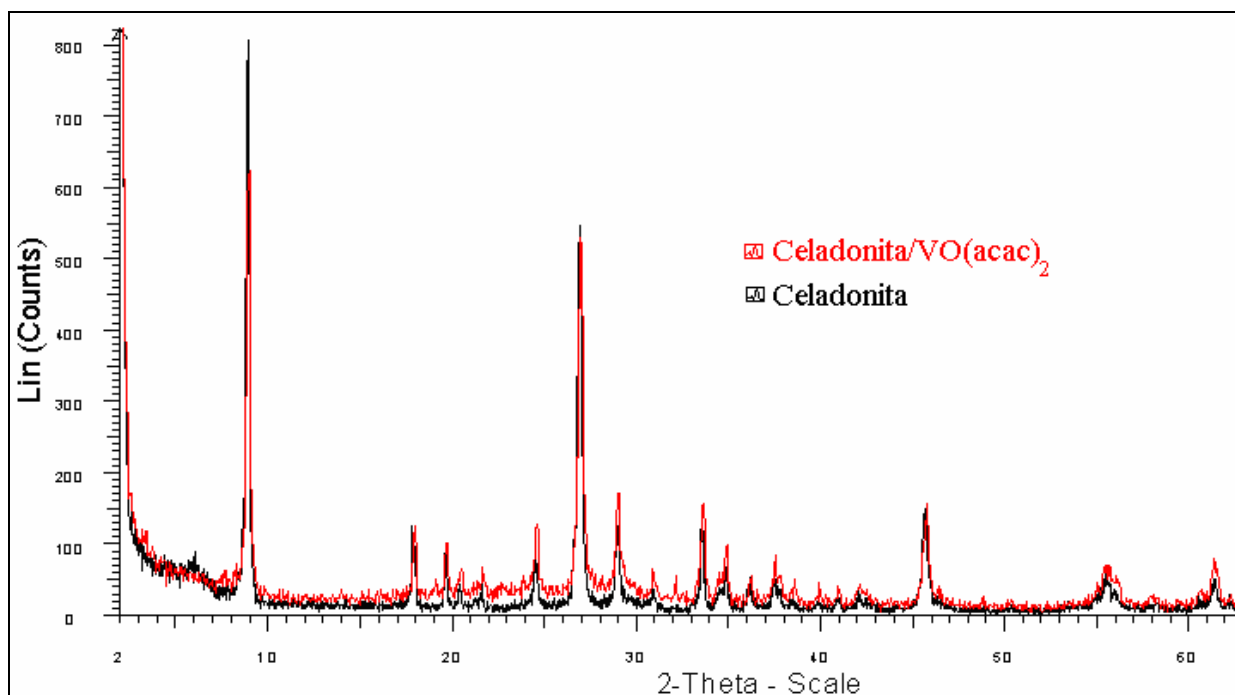


Figura 25 – Sobreposição entre os difratogramas dos sistemas celadonita e celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , preparados pelo método do pó.

Na figura 25, foi feita a sobreposição do difratograma da celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  com o difratograma da celadonita isolada (método do pó). Analisando-se as figuras sobrepostas, constatou-se que não houve alteração na estrutura cristalina da argila após a imobilização do complexo metálico.

Na figura 26, o difratograma de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  foi sobreposto ao difratograma da celadonita, mostrando que seus principais sinais (ângulos da escala  $2\theta$ ) da forma cristalina não foram visualizados na análise da mesma.

O método de difração de raios X possui baixo limite de detecção (aproximadamente 1%), sendo necessária uma grande quantidade de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  imobilizado para que esse seja identificado nos difratogramas.

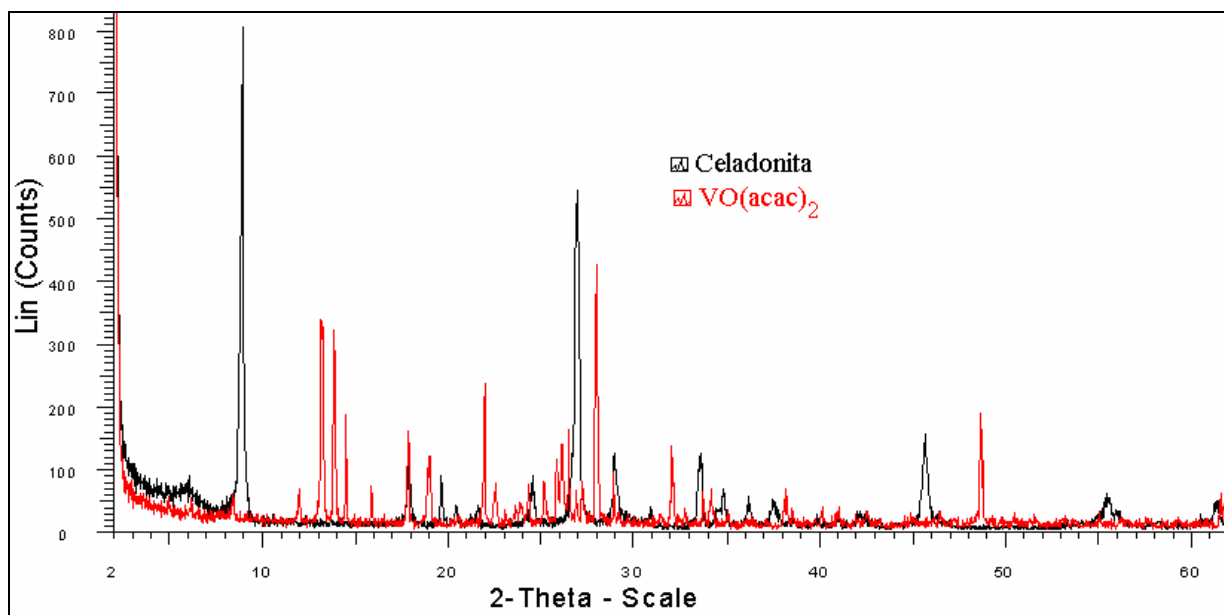


Figura 26 – Sobreposição entre os difratogramas celadonita e VO(acac)<sub>2</sub>.

Apesar de não serem identificados os planos do VO(acac)<sub>2</sub> cristalino no difratograma do sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>, as análises de ICP-OES e MEV/EDS indicam a existência de vanádio suportado.

#### 4.2.2 Análise por ICP-OES

Através da análise de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, foi possível determinar a concentração de vanádio imobilizado no suporte. A amostra celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> foi submetida à digestão ácida para garantir que as espécies metálicas presentes no sólido fossem liberadas durante o processo, dissolvendo-se totalmente o material.

O teor de vanádio obtido para as amostras realizadas em triplicata foi de  $1,06 \pm 0,04$  % ou 209  $\mu\text{mol}$  de vanádio. $\text{g}^{-1}$  de celadonita.

O teor de vanádio imobilizado na celadonita neste trabalho foi comparado com a quantidade imobilizada nos sistemas montmorilonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  e laponita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ ,<sup>69</sup> e também com outros sistemas descritos na literatura<sup>51</sup> (tabela XV).

Tabela XV – Comparação de sistemas impregnados.

Sistema	Vanádio imobilizado ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )
Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ <sup>a</sup>	209
Laponita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$	130
Montmorilonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$	53
$\text{TiO}_2$ / $\text{VO}(\text{acac})_2$ <sup>98</sup>	640
Sílica/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ <sup>108</sup>	450

a) Sistema suportado no trabalho aqui desenvolvido.

De acordo com a tabela XV, usando o sistema desenvolvido neste trabalho foi o que obteve a melhor retenção do metal no suporte argila. Dentre os demais suportes, o óxido de titânio destacou-se como suporte para  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , imobilizando 640  $\mu\text{mol}$  de vanádio por grama de  $\text{TiO}_2$ .

Através dos valores de vanádio encontrados nos sistemas de argila como suporte, observa-se que a celadonita foi a que apresenta maior capacidade de imobilização do complexo.

#### 4.2.3 Análise da Área Específica e do Volume de Poro

As medidas da adsorção física de um gás inerte sobre a superfície interna de uma argila microporosa podem fornecer valiosas informações sobre a natureza do seu sistema de poros. Experimentalmente, mede-se a quantidade de gás adsorvido por uma quantidade de amostra enquanto se varia a pressão parcial desse gás, mantendo-se o sistema à temperatura constante.<sup>109</sup>



Um dos métodos mais utilizados para a determinação da área específica é o método BET, que pressupõe que várias camadas de nitrogênio são adsorvidas sobre a superfície do sólido, aproximando-se mais da realidade.<sup>99</sup>

O método BET foi utilizado na determinação da área superficial específica da celadonita e do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ . As figuras 27 e 28 apresentam as isotermas de adsorção obtidas com esse método, variando-se a pressão parcial ( $P/P_0$ ).

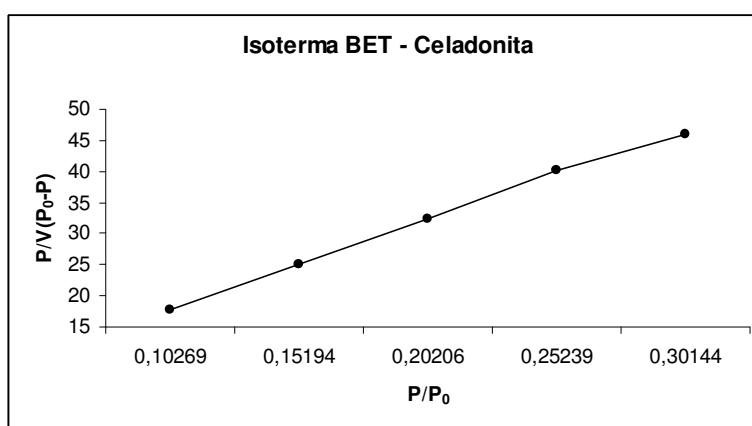


Figura 27 – Isoterma de adsorção da celadonita, usando método BET.

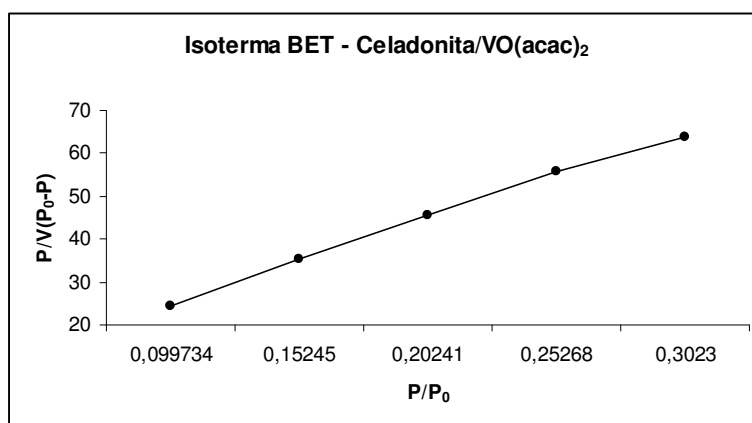


Figura 28 – Isoterma de adsorção do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , usando método BET.

O método BET foi aplicado nos resultados obtidos a partir da adsorção de nitrogênio na argila e na argila impregnada. As áreas superficiais obtidas para a celadonita e para celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  foram de  $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Considerando que essa técnica apresenta erro de 5 %, <sup>99</sup> os resultados indicam que houve a diminuição da área específica da argila em 27 % após a impregnação de  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . Isto evidencia a presença do complexo metálico que diminui a área superficial, diminuindo a área livre para a adsorção de  $\text{N}_2$ .

Para a glauconita, diferentes áreas superficiais foram determinadas pelo método BET:  $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . <sup>110</sup> A glauconita é uma argila pertencente ao grupo das ilitas, assim como a celadonita. O decréscimo na análise da área superficial foi possivelmente atribuído ao fato de o mineral abrigar diferentes teores de caulinita em sua estrutura.

Na literatura, a montmorilonita mostrou variação na área superficial de 20,0 a  $30,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , trocando-se os cátions em sua estrutura. <sup>111</sup> Argilas brasileiras como esmectita, atapulgita e vermiculita, apresentaram áreas específicas de  $69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. <sup>83</sup>

A celadonita, descrita neste trabalho, apresentou área superficial inferior às demais argilas.

O volume médio dos poros foi determinado pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda), através da análise das isotermas de adsorção de nitrogênio na amostra. Aplicando-se o método BJH nos resultados obtidos através da adsorção, os dados obtidos podem ser dispostos em curvas de distribuição de tamanho de poro (figura 29 e 30).

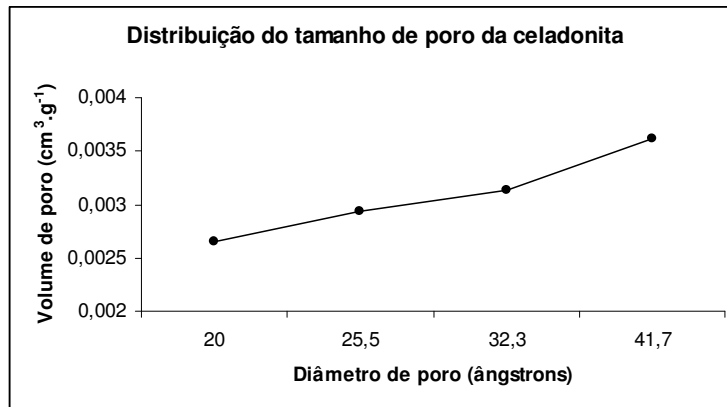


Figura 29 – Distribuição do tamanho de poro da celadonita, usando método BJH.

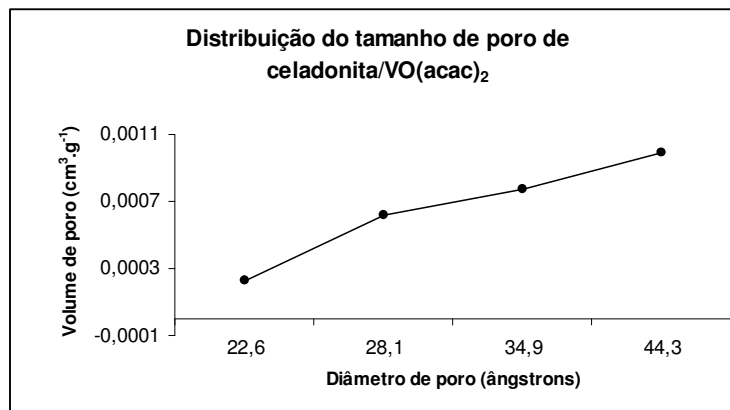


Figura 30 – Distribuição do tamanho de poro de celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>, usando método BJH.

Através desta técnica, o volume de poro total obtido em ponto único<sup>112</sup> para a celadonita foi de 0,017 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e para o sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> foi de 0,005 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, usando P/P<sub>0</sub> = 0,64. Esse método possui erro de 12%.<sup>100</sup>

Assim, o volume de poro, determinado para a celadonita, é maior em relação ao volume de poro determinado para a argila impregnada. Isto evidencia a presença do complexo metálico nos poros da argila, diminuindo de volume esses poros em relação aos poros da argila pura.

Da análise através do método BJH, são fornecidas, também, as áreas cumulativas (S<sub>cum</sub>), para serem comparadas com as áreas BET (S<sub>BET</sub>). O valor das áreas BET da celadonita natural e

impregnada foi maior que o valor  $S_{cum}$ , em ambos os casos. Isto indica que os poros dessa argila podem conter numerosas cavidades esferoidais e que há presença de microporos.<sup>113</sup>

A análise superficial e de volume de poro mostraram que o complexo metálico  $VO(acac)_2$  pode estar situado tanto na superfície quanto nos poros da celadonita, visto que houve redução na área superficial e no volume dos poros após a etapa de imobilização.

#### 4.2.4 Análise por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho<sup>114</sup>

Tendo por objetivo caracterizar a argila e identificar alterações devido à adsorção do complexo de vanádio, foram realizadas análises espectroscópicas na região do infravermelho.

No espectro de celadonita, a região de estiramento das ligações OH é bem caracterizada pelo tipo de cátion ligado à hidroxila de sua estrutura. A figura 31 ressalta essa região do espectro, mostrando as principais bandas. Em  $3427\text{ cm}^{-1}$ , uma banda larga típica das argilas aparece no espectro. Essa banda corresponde às moléculas de água em pontes de hidrogênio.

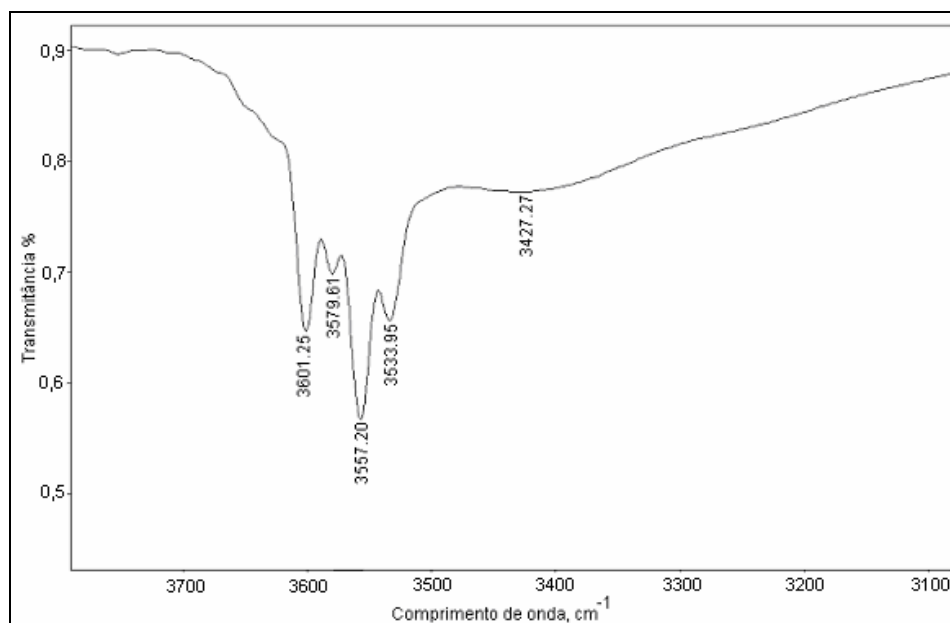


Figura 31 – Espectro de FTIR da celadonita isolada. Região de estiramentos de ligações O-H.

Na tabela XVI, é apresentado um comparativo entre a argila isolada neste trabalho e a celadonita 132 citada por Besson<sup>114</sup> e colaboradores.

Tabela XVI – Comparação entre bandas espectroscópicas de celadonitas.<sup>114</sup>

Par de cátions ligados à hidroxila na estrutura TOT <sup>a</sup>	Celadonita 132 (cm <sup>-1</sup> )	Celadonita isolada (cm <sup>-1</sup> )
Fe <sup>+2</sup> Fe <sup>+2</sup>	3506	-
Fe <sup>+2</sup> Fe <sup>+3</sup>	3520	-
Fe <sup>+3</sup> Fe <sup>+3</sup>	3534	3534
Al Fe <sup>+2</sup>	3558	3557
Mg Mg	3580	3580
Al Mg ou Al Al	3601	3601

a) assim como as micas.

Comparando-se as bandas identificadas na análise da argila purificada com as bandas da celadonita citada na literatura,<sup>114</sup> considerando-se uma incerteza de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , verifica-se a semelhança entre os dois minerais, principalmente com relação aos pares de íons Fe<sup>+3</sup> Fe<sup>+3</sup>, Al Fe<sup>+2</sup> e Mg Mg.

Nos espectros de FTIR (figura 32) da celadonita natural obtida, da mesma forma e tratada por 4 horas, sob 110 °C, do sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> e do complexo VO(acac)<sub>2</sub>, constata-se a ausência de alterações significativas.

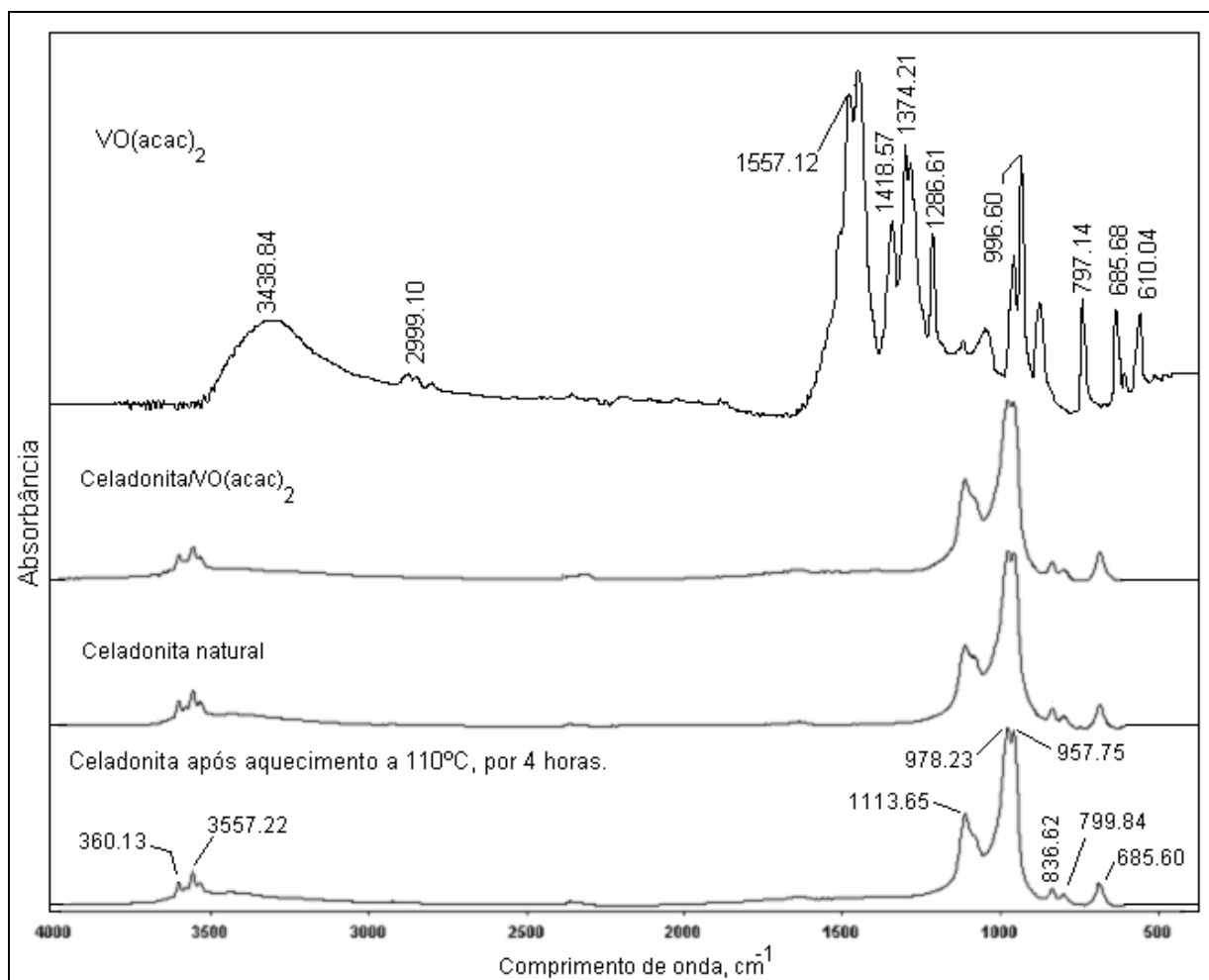


Figura 32 – Espectros de FTIR do  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , celadonita natural à temperatura ambiente e celadonita após tratamento térmico.

Comparando o nosso sistema com o da montmorilonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  e o da laponita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ <sup>69</sup> também observa-se a mesma dificuldade na identificação dos estiramentos de  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , visto que as argilas apresentam bandas muito intensas, as quais poderiam encobrir algumas bandas do acetilacetato complexado à vanadila. Isto deve ocorrer em função da baixa concentração do complexo imobilizado nas diferentes argilas.

#### 4.2.5 Análise Química Elementar

A análise química elementar (CHN) foi realizada na argila celadonita e no sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , com o objetivo de mostrar que o ligante acac encontrava-se coordenado ao metal após a impregnação na celadonita.

Na tabela XVII, encontram-se os resultados obtidos para ambos os sistemas. Observa-se valores de carbono para a argila pura que, apesar de baixos, não são compatíveis com sua origem mineral. Supomos que a presença de carbono deve-se a pequena quantidade percentual de matéria orgânica que deve ter sido trazida como contaminante da argila.

Considerando o teor de complexo existente no suporte, a partir da quantidade de vanádio determinada por ICP/OES, foram realizados cálculos teóricos dos percentuais a serem determinados no sistema impregnado: 2,5% de C, 0,3% de H e 0,0% de N (tabela XVII).

Tabela XVII – Resultados da análise elementar na celadonita e no sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ .

Sistema	C (%)		H (%)		N (%)	
	Teórico <sup>a</sup>	Experimental	Teórico <sup>a</sup>	Experimental	Teórico <sup>a</sup>	Experimental
Celadonita	0	0,2	-	0,8	0	0,1
Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$	2,5	0,3	0,3	0,9	0	0,0

a) Valores teóricos calculados a partir de  $209 \mu\text{mol.g}^{-1}$  de V, obtido por ICP/OES.

O aumento dos teores de carbono (C) e hidrogênio (H) encontrado para o sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , mesmo não conforme com o cálculo teórico para a concentração de  $209 \mu\text{mol}$  de vanádio por grama de argila, indicam que há um conteúdo orgânico presente no sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , que pensamos ser devido aos átomos de carbono e hidrogênio existentes no ligante acetilacetato, que foi imobilizado na argila.

O conteúdo de H (0,79 %) determinado na celadonita e na celadonita impregnada (0,92 %) também foi superior ao esperado. Na composição da argila, pode haver hidroxilas em sua estrutura octaédrica, além das moléculas de água existentes entre as lamelas, mesmo que a amostra tenha sido tratada termicamente.

O elemento nitrogênio é muito difícil de ser provado, pois ele é um contaminante natural de amostras devido ao percentual de N<sub>2</sub> no ar. O teor observado pode ser desprezado.

Concluindo, é possível que a argila isolada continha alguma substância orgânica em sua constituição, proveniente do meio ambiente, uma vez que não foi realizado nenhum tratamento na mesma para remoção de contaminantes orgânicos.

Assim, a análise química elementar, foi uma técnica qualitativa para avaliar o teor de ligante acetilacetonato existente no material suportado, visto que os resultados obtidos foram inconclusivos quantitativamente.

#### **4.2.6 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica foi utilizada para determinar a estabilidade dos sistemas heterogêneos empregados neste trabalho. Essa técnica consiste na observação da perda de peso de uma amostra submetida a uma taxa de aquecimento em atmosfera de fluxo controlado. Os dados obtidos são representados em uma curva, da qual é obtida a derivada (DTG). Essa é uma técnica muito precisa, apresentando erro de 0,5 %.<sup>115</sup>

Nas figuras 33, 34 e 35, são apresentadas as análises da celadonita, do sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> e do complexo metálico VO(acac)<sub>2</sub>, respectivamente.



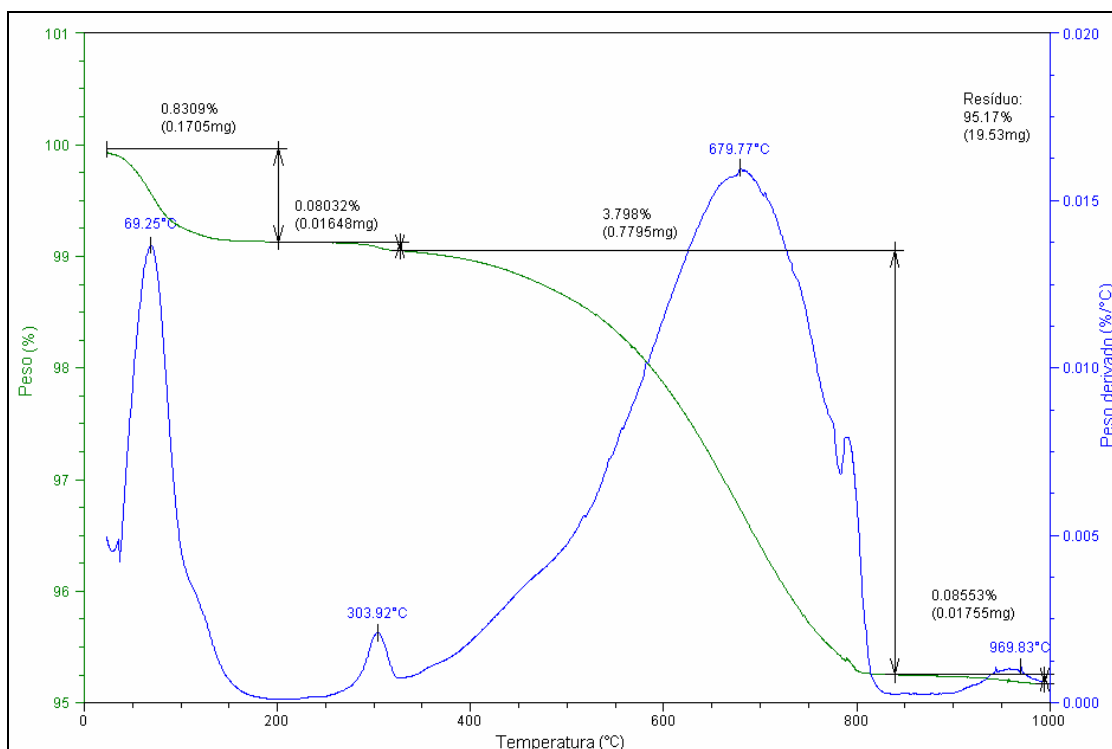


Figura 33 – Termograma da celadonita.

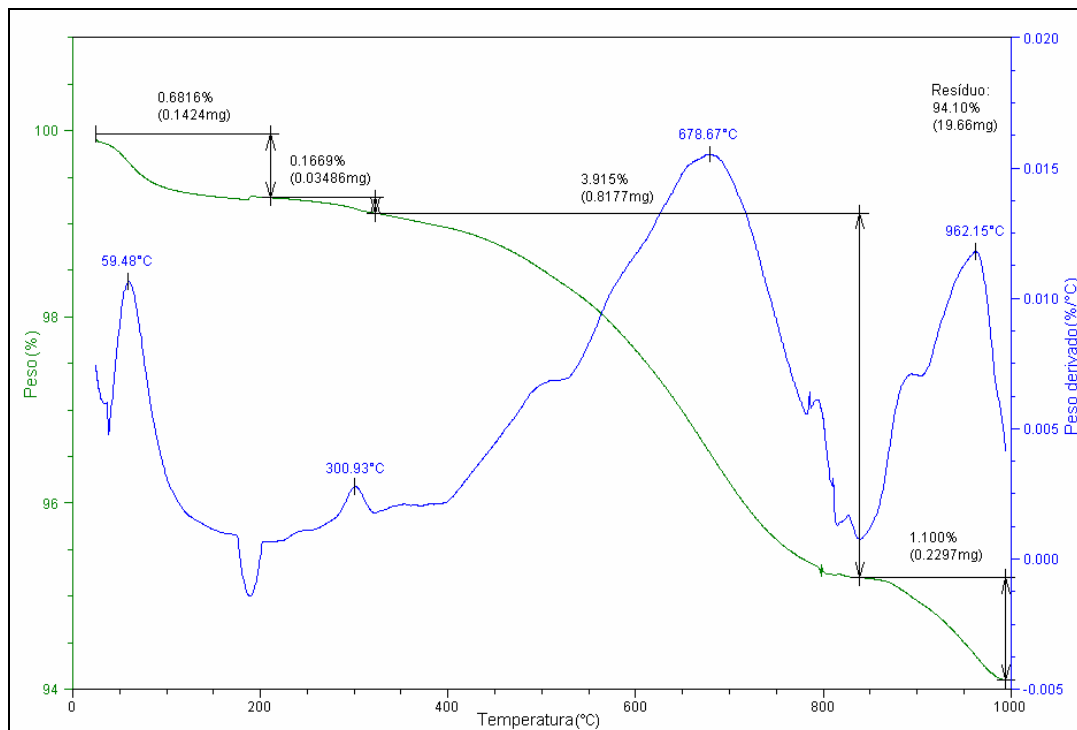


Figura 34 – Termograma do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ .

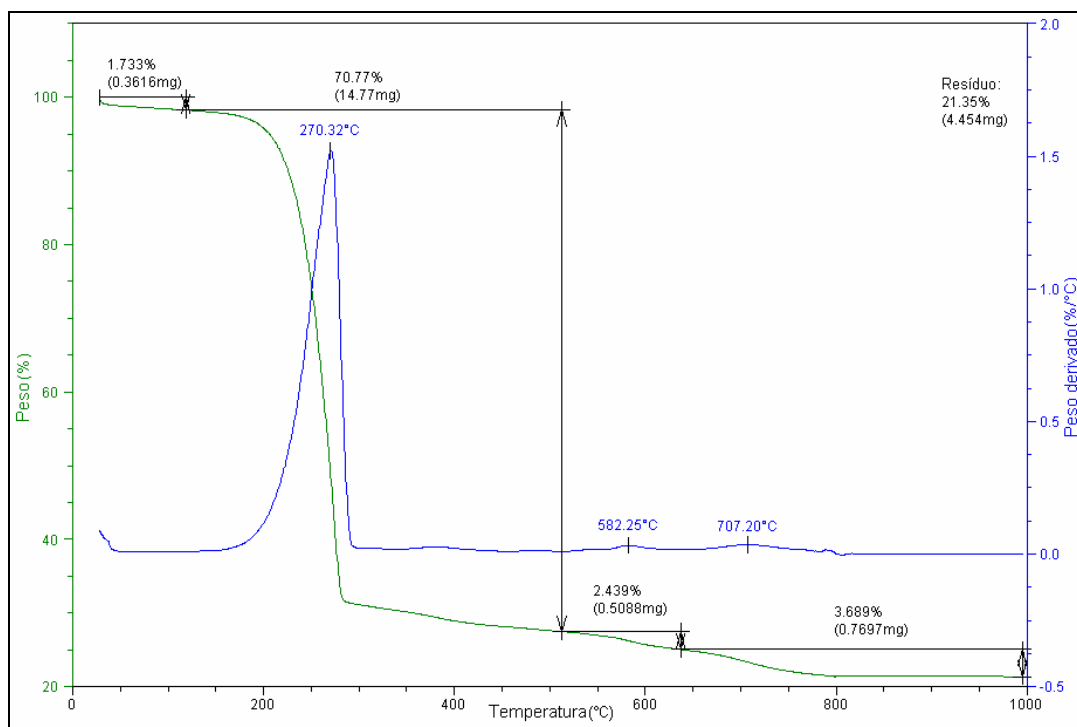


Figura 35 – Termograma do complexo metálico VO(acac)<sub>2</sub>.

Inicialmente, avaliamos o termograma do complexo metálico VO(acac)<sub>2</sub>, figura 35, onde foi observado que o processo de perda de água iniciou-se em 50 °C. Após, ocorreu uma perda de 70,77 % de massa a 270 °C, indicando a degradação do complexo. É comum observar que ligantes orgânicos, quando incorporados a suportes, sofrem degradação a temperaturas mais altas.<sup>115</sup>

Analisando o termograma da argila, figuras 33 e 34, observamos a primeira perda de massa inicia-se em 69 °C. Essa perda pode ser atribuída à eliminação das moléculas de água que hidratam os cátions inorgânicos e os cátions adsorvidos fisicamente na superfície do aluminossilicato.<sup>115</sup>

A segunda perda de massa deste sistema argiloso iniciou-se em 304 °C. Como a perda de massa aqui é muito baixa, nesta temperatura, pode ser um indicativo da existência do material orgânico, observado no CHN.<sup>115</sup>

A terceira perda de massa, iniciada antes de 400 °C e representada por um pico largo na DTG, nas argilas (figuras 33), é atribuída ao colapso da estrutura cristalina, devido à desidroxilação do material acompanhada de uma mudança na estrutura cristalina para a formação de óxidos .

Para o sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>, figura 34, observa-se duas perdas de massa no início do termograma que são semelhantes ao sistema argila, mas com percentuais menores de água na temperatura de ~ 59 °C, e uma perda maior de compostos orgânicos na temperatura de, aproximadamente, 300 °C. Ainda é observada, a 962 °C, uma perda de massa tanto na celadonita quanto nela impregnada, possivelmente em decorrência da troca de atmosfera inerte para atmosfera oxidativa (de N<sub>2</sub> para O<sub>2</sub>).

#### 4.2.7 Determinação da Morfologia por MEV e Microanálise

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para se verificar a morfologia da argila antes e após a imobilização do complexo metálico. As figuras 36 e 37 apresentam as micrografias da celadonita e do sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>, respectivamente.

Na figura 36, é apresentada a morfologia da celadonita como **retângulos sobrepostos**, melhor identificados visualmente na aproximação 17000 vezes da micrografia. Cada **retângulo** é formado por várias camadas TOT. Na figura 37, a morfologia do sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> apresentou-se como um sólido disperso na forma de *clusters* ou grânulos, o que diferiu da argila original.

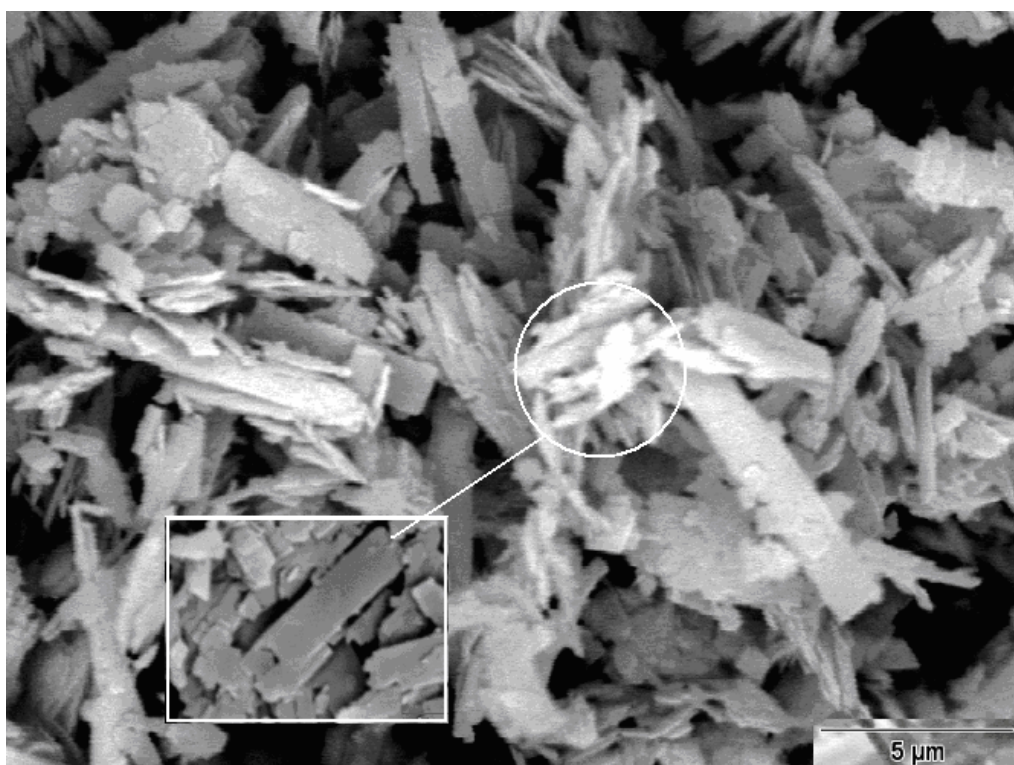


Figura 36 – Micrografias da argila celadonita. Magnificações de 8500 vezes e 17000 vezes (na aproximação).

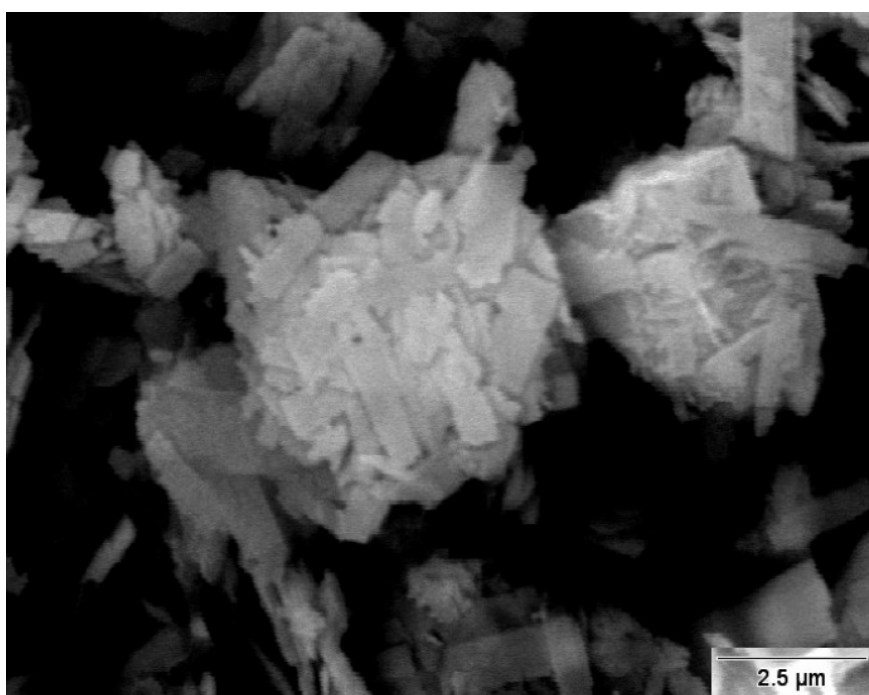


Figura 37 – Micrografia do sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>. Magnificação de 8500 vezes.

Microanálises por MEV/EDS foram realizadas na argila impregnada para que fosse verificada a distribuição de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  na argila, através do monitoramento do elemento vanádio. Um estudo foi realizado nos *clusters* identificados na figura 37. Aumentando a magnificação na figura 37, realizou-se a análise de MEV/EDS em um dos *clusters* (figura 38).

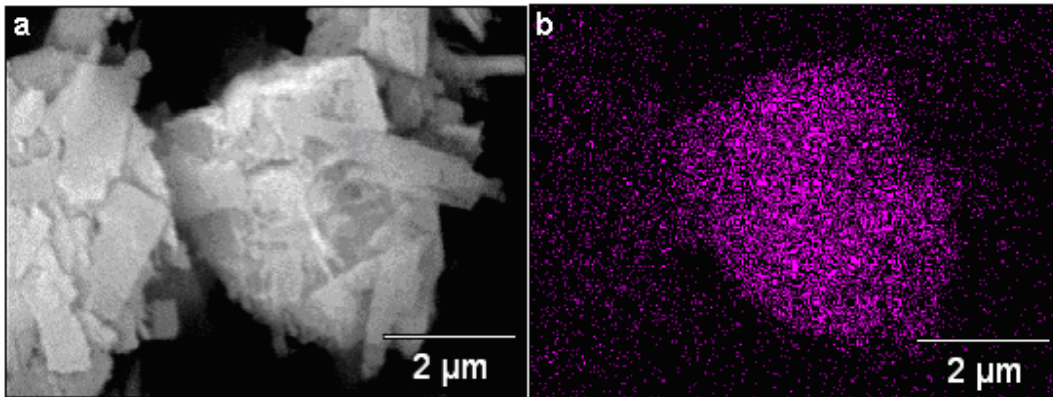


Figura 38 – Análise por MEV/EDS do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  da figura 37 (a). Dispersão do vanádio na estrutura (b). Magnificação de 17 000 vezes.

Após a incidência dos raios X, foi observado que as partículas maiores eram ricas em vanádio e que este elemento encontrava-se disperso de forma homogênea por toda estrutura (figura 38).

A análise elementar de uma região (figura 39) identifica a presença de vanádio em  $1,31 \pm 0,5$  % em massa, aproximando-se com o valor obtido por ICP-OES (valor médio de 1,06 % em massa). Os **retângulos ou tábuas** da argila celadonita encontram-se, portanto, ligadas às partículas de vanádio, formando grânulos.

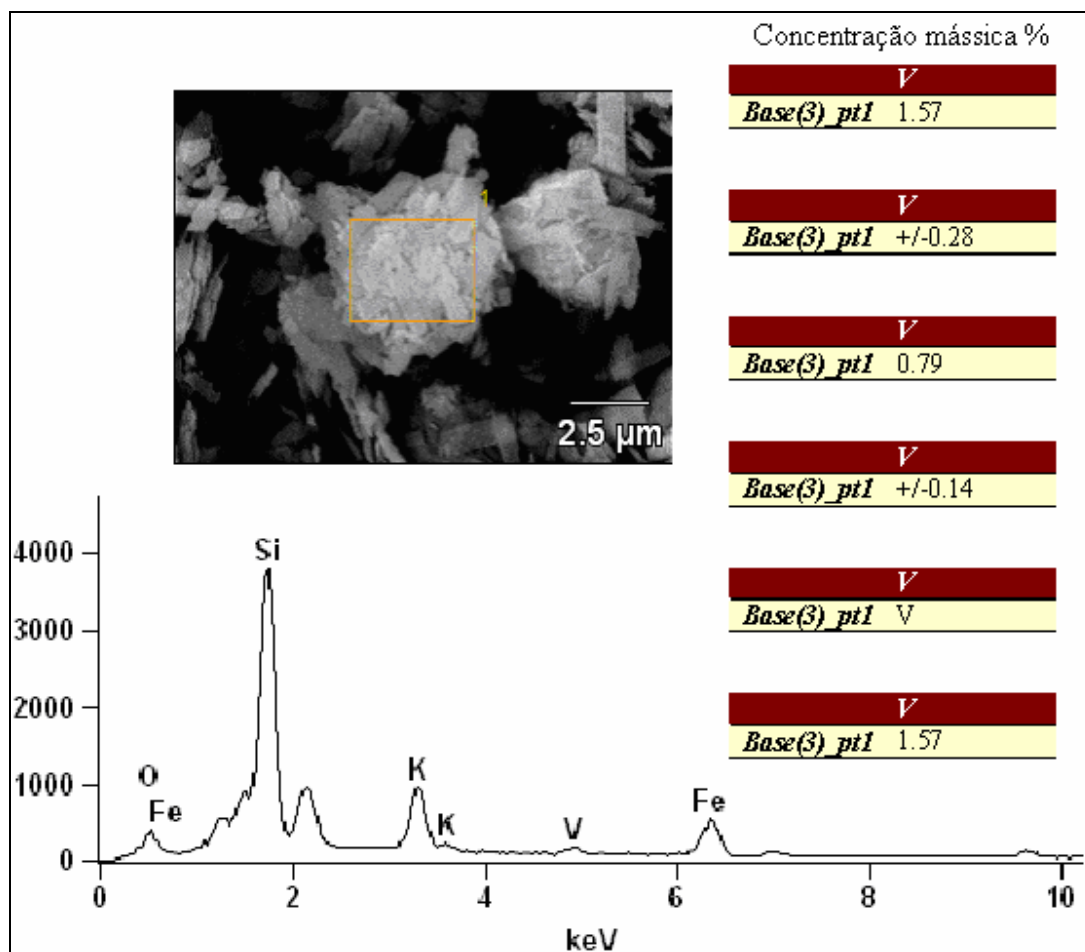


Figura 39 – Determinação de vanádio no sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ .

Utilizando-se ainda a análise de MEV/EDS, um estudo foi realizado para que fosse verificado o tipo de interação do complexo metálico  $\text{VO}(\text{acac})_2$  com a esmectita que existe na formação da celadonita, descrita anteriormente, na caracterização por DRX.

A técnica de MEV/EDS foi também usada para podermos fazer uma avaliação da presença de esmectita como contaminante da celadonita.

Isto se tornou importante por vários fatores, entre eles o fato do  $\text{VO}(\text{acac})_2$  encontrar-se em baixas concentrações e assim poderia ter preferência para adsorver na esmectita em relação à celadonita, que também encontra-se em baixas proporções, devido à intensidade do sinal do difratograma, e por ser uma argila expansível.

As esmectitas podem ser argilas cálcicas (ou seja, possui cálcio como cátion de compensação interlamelar) e as celadonitas são argilas potássicas, possibilitando uma distinção entre elas através dos elementos cálcio e potássio, por microanálise. A figura 40 apresenta as imagens obtidas através da microanálise (MEV/EDS).

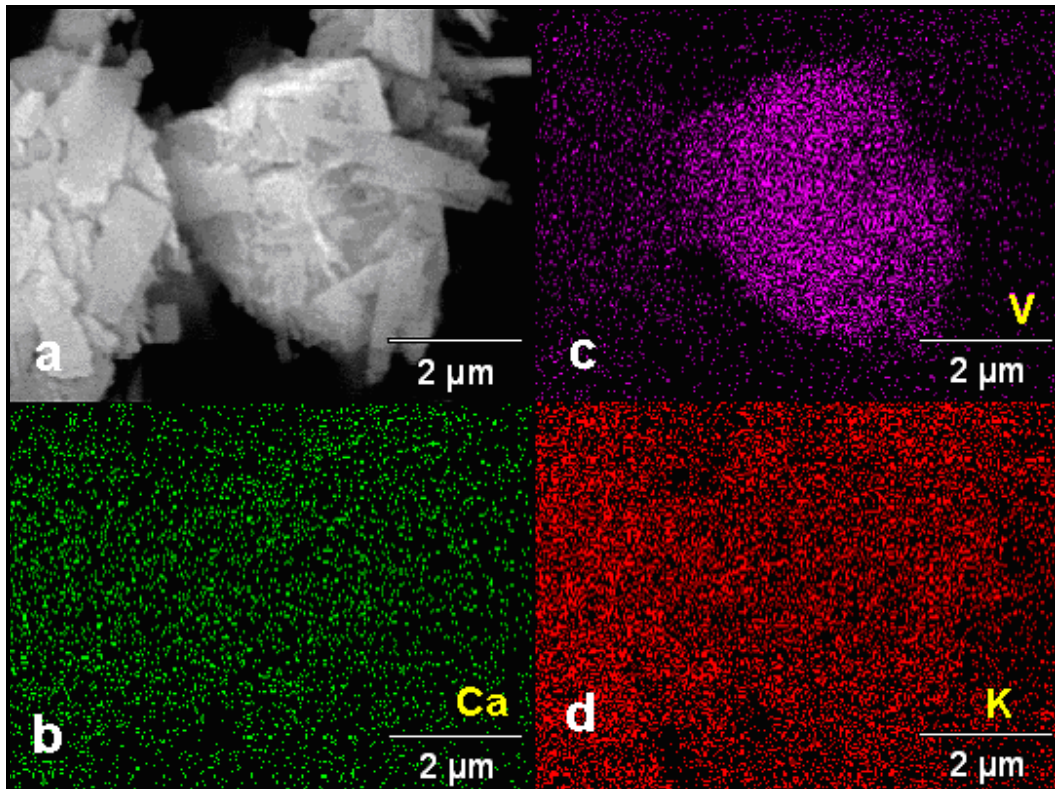


Figura 40 – Micrografias do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  (a). Pontos verdes representam presença de cálcio (b), pontos róseos indicam presença de vanádio (c), e pontos vermelhos, representam presença de potássio (d). Magnificação de 17000 vezes.

Conforme apresentado na figura 40, a argila esmectita (representada por pontos verdes) e celadonita (representada por pontos vermelhos) encontram-se dispersas por toda a estrutura. O elemento vanádio está, portanto, disperso em todo o material.

Nos sistemas heterogêneos, é importante que o catalisador esteja distribuído uniformemente na estrutura do suporte, uma vez que a eficiência do sistema catalítico depende da disponibilidade dos sítios ativos do complexo.<sup>6</sup>

### 4.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DO SISTEMA HOMOGÊNENO E HETEROGÊNENO NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O complexo metálico utilizado para a realização deste trabalho foi o *bis*(acetilacetonato)oxovanádio (IV) (figura 41), onde o número de elétrons de valência do metal é igual a 5, o estado de oxidação igual a +4 e o número de coordenação igual a 5. Esse catalisador foi escolhido para teste em transesterificação do óleo de soja devido a sua estabilidade ao ar, habilidade eletrônica, devido ao alto estado de oxidação do vanádio, baixo custo e alta atividade em diversas reações, como, por exemplo, na epoxidação.<sup>65-67, 69</sup>

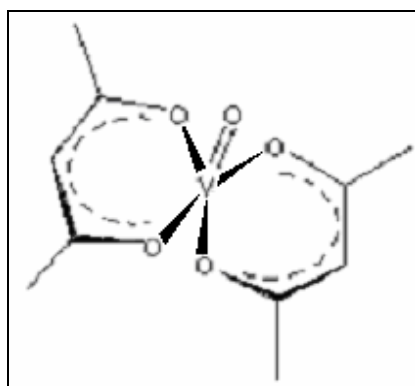


Figura 41 – Representação estrutural do complexo metálico VO(acac)<sub>2</sub>.



O complexo  $\text{VO}(\text{acac})_2$  foi investigado na literatura como catalisador da reação de transesterificação de moléculas orgânicas.<sup>32</sup> Baseado neste trabalho, nós fizemos a proposta de um mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeos, que está mostrado na figura 42.

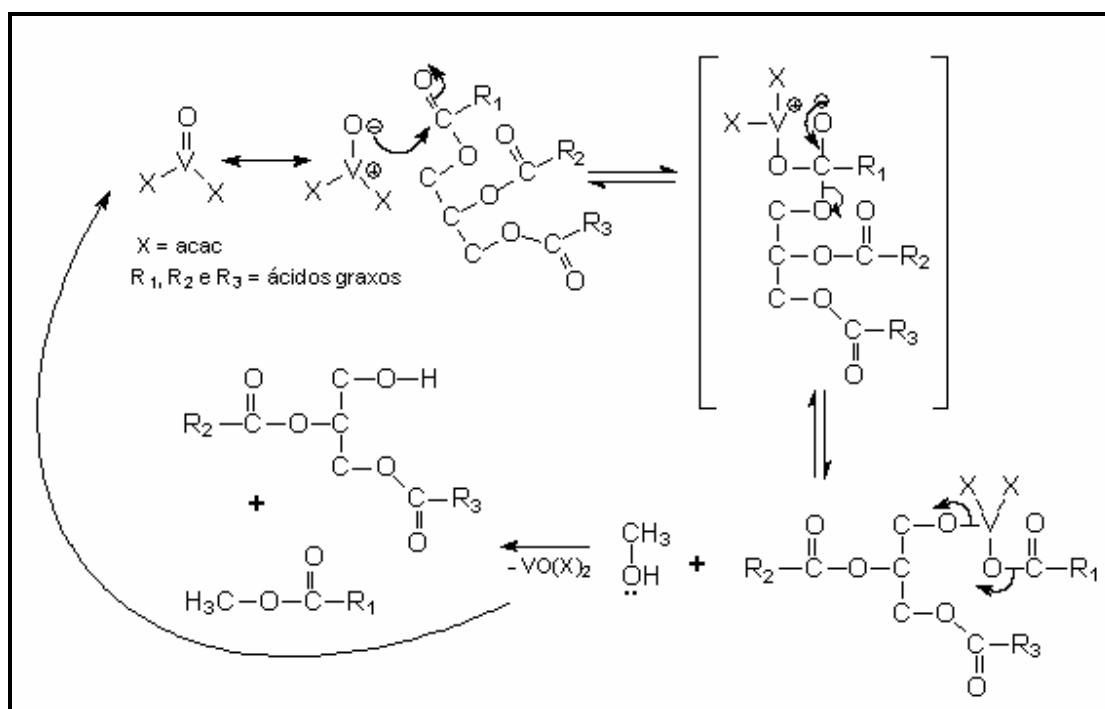


Figura 42 – Ciclo catalítico proposto por nós para a transesterificação de um triglicerídeo com metanol e  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , baseado no trabalho de Chen e colaboradores.<sup>32</sup>

No ciclo catalítico da figura 42, sugerimos aqui nesse trabalho que uma molécula de catalisador reaja com um dos grupos acila do óleo, o que sugere serem necessárias três moléculas de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  para reagir com a molécula do triglicerídeo. Uma alternativa para esta reação seria, também, a ativação tripla de uma só molécula do catalisador para cada ciclo, mostrando uma boa capacidade de regeneração do catalisador e alta atividade.

A seguir, foi avaliado o desempenho do complexo metálico  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , da argila celadonita e do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  como catalisadores na transesterificação do óleo de soja.

### 4.3.1 Desempenho de VO(acac)<sub>2</sub> – Fase Homogênea

No estudo do complexo VO(acac)<sub>2</sub> para reações de transesterificação de óleo de soja, foram investigadas as variáveis:

- tempo reacional;
- quantidade de metanol;
- concentração de catalisador.

Todos os efeitos de variação desses parâmetros são mostrados nos gráficos conforme figuras 43 a 47, através do rendimento médio de éster metílico obtido por RMN de <sup>1</sup>H, conforme descrito no item 3.6.2.2, e nas tabelas XVIII a XXII, apresentando as incertezas obtidas.

Inicialmente foi fixada a quantidade de catalisador, 2 % em mol, a razão molar metanol:óleo em 6:1 e a temperatura de refluxo do metanol, em 65 ± 5 °C, para a investigação do tempo de reação. Esses parâmetros foram inicialmente adotados, para as reações de transesterificação, pelo histórico de bons resultados obtidos nesta forma e por não requerem aparatos sofisticados para a realização das reações.<sup>16, 32</sup>

Na figura 43, é mostrado o aumento gradual no rendimento da transesterificação com o aumento de tempo de reação, vindo a se obter 13 % de rendimento em éster metílico em 8 horas (reação 5, tabela XVIII). No intervalo de tempo de 1 a 8 horas, a quantidade de éster metílico formada é duplicada.

Após esse período, um decréscimo no rendimento é observado (reações 6 e 7, tabela XVIII), mostrando que pelo fato da reação de transesterificação ser uma reação reversível.<sup>28</sup> Ou seja, na reação de transesterificação do metanol com o óleo, ésteres metílicos e glicerina são produzidos, gerando um sistema bifásico.<sup>28</sup> No estudo envolvendo Zn(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> e Sn(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> como catalisadores, foi observado que quantidades significativas dos complexos metálicos tendem a permanecer na camada da glicerina, iniciando sua atuação nessa camada. Assim, como o catalisador se encontra na fase polar e esta tem glicerina em excesso, é promovido o consumo de éster metílico, em uma reação reversa.

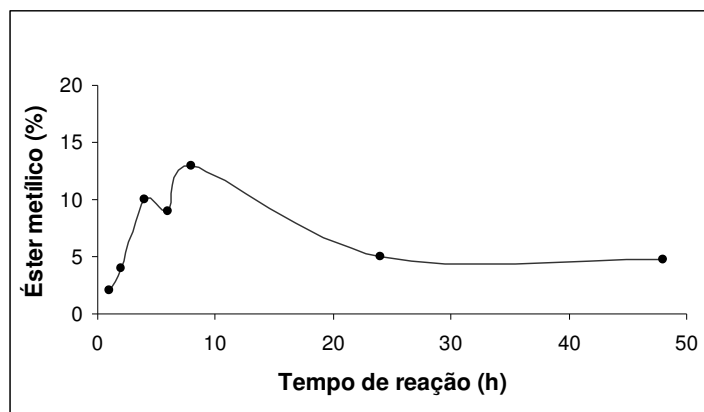


Figura 43 - Avaliação do tempo de reação, variando de 1 a 48 horas de reação. Condições reacionais: 2 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub>, razão molar 6:1 (metanol:óleo), 65 ± 5 °C .

Tabela XVIII – Rendimentos obtidos em éster metílico – dados apresentados na figura 43.

Reação <sup>a</sup>	Tempo (h)	Rendimento éster metílico (%)
1	1	2 ± 1
2	2	4 ± 1
3	4	10 ± 2
4	6	9 ± 1
5	8	13 ± 1
6	24	5 ± 1
7	48	5 ± 1

a) Catálise por 2 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub>, razão molar metanol:óleo de 6:1 e temperatura de 65 ± 5°C. Rendimento determinado por RMN de <sup>1</sup>H.

Usando complexos metálicos-acac na transesterificação de moléculas orgânicas, foram obtidos bons rendimentos empregando longos tempos de reação (de 18 a 96 horas).<sup>32</sup> Em virtude disso, foram usados os tempos de 8, 24 e 48 horas, para avaliação do comportamento do sistema com aumento da concentração de metanol, conforme figura 44. Associado ao aumento da

quantidade de metanol, um mais longo tempo reacional mostrou melhoria no rendimento em éster metílico (reação 9, tabela XIX).

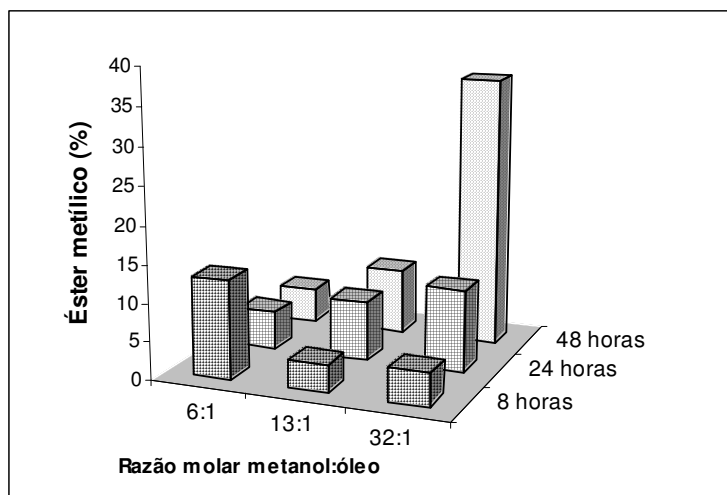


Figura 44 – Variação da razão molar metanol:óleo de 6:1 a 32:1. Condições reacionais: 2 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub>, 65 ± 5 °C.

Tabela XIX – Rendimentos obtidos em éster metílico – dados apresentados na figura 44.

Reação <sup>a</sup>	Razão molar metanol:óleo	Tempo (h)	Rendimento éster metílico (%)
1	6:1	8	13 ± 1
2	13:1	8	4 ± 1
3	32:1	8	4 ± 2
4	6:1	24	5 ± 1
5	13:1	24	8 ± 1
6	32:1	24	11 ± 1
7	6:1	48	5 ± 1
8	13:1	48	9 ± 1
9	32:1	48	36 ± 1

a) Catálise por 2 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub> e temperatura de 65 ± 5°C. Rendimento determinado por RMN de <sup>1</sup>H.

Na transesterificação, além da função de reagente, o metanol também desempenha papel de solvente da reação. Aumentando a relação metanol:óleo para 32:1 e o tempo de reação para 48 horas, foi obtido o maior rendimento da reação 36 % de éster metílico no sistema homogêneo (reações 6, 8 e 9, tabela XIX).

Ao ser comparado o resultado de 5 % de rendimento (reação 4, tabela XIX), apresentado na figura 43, com os resultados de 8 % e 11 % em éster metílico apresentado na figura 44 (reações 5 e 6, tabela XIX), verifica-se que o aumento na concentração de metanol no meio reacional produz um efeito positivo, aumentando a produção de éster metílico.

O estudo do aumento da quantidade de catalisador encontra-se apresentado na figura 45 e na tabela XX. Neste experimento, mantendo-se a melhor razão molar metanol:óleo em 32:1 e 5 % em mol de catalisador, foi obtido um rendimento de 27 % de éster metílico em 24 horas de reação (reação 3, tabela XX). Enquanto que, mantendo-se a concentração de catalisador em 5 % e aumentando-se o tempo reacional para 48 horas (reação 4, tabela XX), não ocorreu mudança significativa no rendimento, o que indica a não necessidade de aumento no tempo de reação.

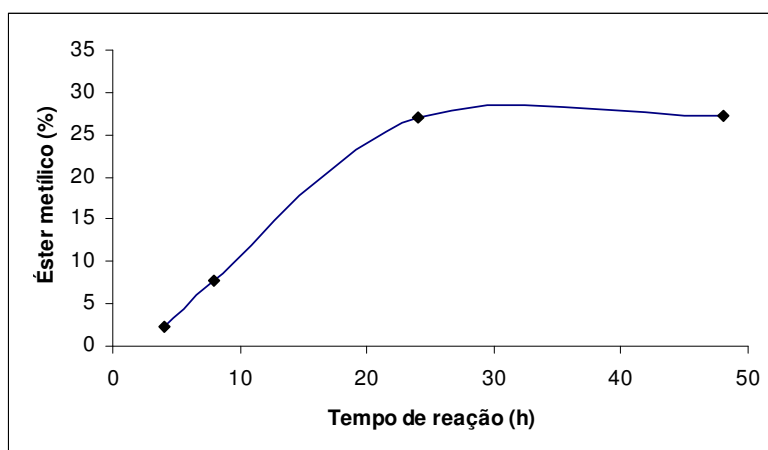


Figura 45 – Investigação da variação do tempo com o aumento de catalisador. Condições reacionais: 5 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub>, razão molar 32:1 metanol:óleo, 65 ± 5 °C.

Comparando os dados da figura 45 com os da figura 44, o catalisador que está na concentração de 2 % em mol mostra-se em quantidade suficiente no meio reacional em relação ao

que está na concentração de 5 % em mol, pois foram obtidos rendimentos similares no mesmo tempo reacional (reação 9, tabela XIX e reação 3 e 4, tabela XX).

Tabela XX – Rendimentos obtidos em éster metílico – dados apresentados na figura 45.

Reação <sup>a</sup>	Tempo (h)	Rendimento éster metílico (%)
1	4	2 ± 1
2	8	8 ± 1
3	24	27 ± 1
4	48	28 ± 1

a) Catálise por 5 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub>, razão molar metanol:óleo de 32:1 e temperatura de 65 ± 5 °C.

Rendimento determinado por RMN de <sup>1</sup>H.

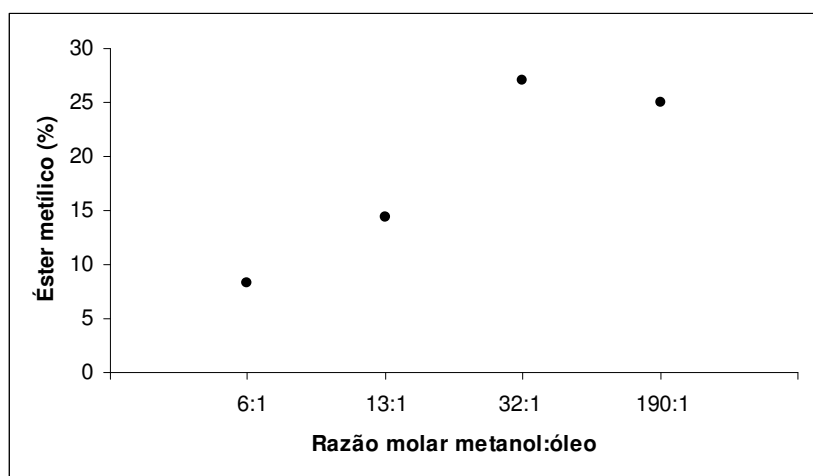


Figura 46 – Variação da quantidade de metanol, da razão molar de 6:1 a 190:1 (metanol:óleo). Condições reacionais: 5 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub>, 65 ± 5 °C, 24 horas.

Na avaliação da necessidade do uso de mais metanol na reação, foram comparados percentuais variados de composição do álcool como reagente (figura 46). Na reação 3 da tabela XXI, usando 5 % em mol de catalisador, foi obtido 27 % de rendimento em éster metílico, com o

uso de razão molar 32:1 metanol:óleo. Ao ser utilizada a razão molar 190:1, foi constatado que a concentração alcoólica no meio reacional já tinha sido suficiente, visto que o resultado foi de 25 % de rendimento, se aproximando muito do resultado obtido com a razão molar 32:1 (reações 3 e 4, tabela XXI).

Tabela XXI – Rendimentos obtidos em éster metílico – dados apresentados na figura 46.

Reação <sup>a</sup>	Razão molar metanol:óleo	Rendimento éster metílico (%)
1	6:1	8 ± 1
2	13:1	14 ± 1
3	32:1	27 ± 1
4	190:1	25 ± 1

a) Catálise por 5 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub>, tempo de 24 horas e temperatura de 65 ± 5°C. Rendimento determinado por RMN de <sup>1</sup>H.

Tabela XXII – Rendimentos obtidos em éster metílico – dados apresentados na figura 47.

Reação <sup>a</sup>	% em mol VO(acac) <sub>2</sub>	Tempo (h)	Rendimento éster metílico (%)
1	2	4	3 ± 1
2	5	4	2 ± 1
3	2	8	4 ± 2
4	5	8	8 ± 1
5	2	24	11 ± 1
6	5	24	27 ± 1
7	2	48	36 ± 1
8	5	48	28 ± 1

a) Catálise por VO(acac)<sub>2</sub>, razão molar metanol:óleo de 32:1 e temperatura de 65 ± 5°C. Rendimento determinado por RMN de <sup>1</sup>H.

Na figura 47, foi verificado o desempenho do catalisador na concentração de 2 % em mol e 5 % em mol no meio reacional.

Utilizando a condição otimizada de metanol com razão molar 32:1, os experimentos mostraram que o sistema com 5 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub> é mais ativo que o sistema com 2 % em mol (reações 5 e 6, tabela XXII). Entretanto, com o aumento do tempo reacional para 48 horas, o sistema com 2 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub> teve um rendimento maior, chegando aos 36 %, enquanto que o sistema com 5 % em mol permaneceu com o rendimento de 27 % (reações 6, 7 e 8, tabela XXII).

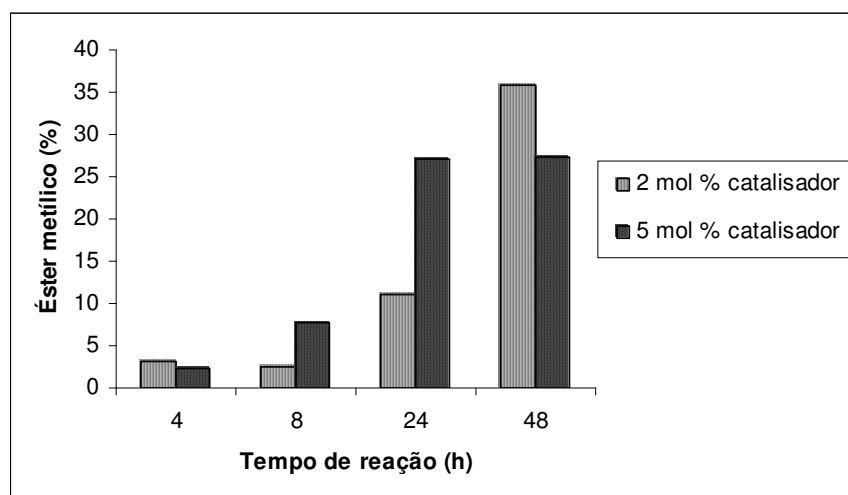


Figura 47 – Variação do rendimento em função do teor de catalisador (2 % e 5 % em mol). Condições reacionais: razão molar 32:1 metanol:óleo, 65 ± 5 °C.

A figura 48 apresenta o espectro das análises em RMN de <sup>1</sup>H da reação que produziu 3 % em éster metílico após 4 horas do início da reação e 27 % após 24 horas, representadas no gráfico da figura 46. Paralelamente, foi analisado o material de partida (óleo de soja) como uma prova em branco da técnica.

Nesta figura 48, a letra A, indica a área do sinal do grupo metóxi indicativo de éster metílico (-O-CH<sub>3</sub>, δ = 3,7 ppm) na reação após em 4 horas é menor que a área do sinal deste produto na reação após 24 horas (letra B, figura 48). Assim, este sinal no espectro da reação em



24 horas, indica que houve aumento da concentração de ésteres metílicos e redução na concentração do conjunto glicerol do óleo, através da redução da intensidade do sinal de seus hidrogênios entre 4 e 4,4 ppm (letras C e D, figura 48).

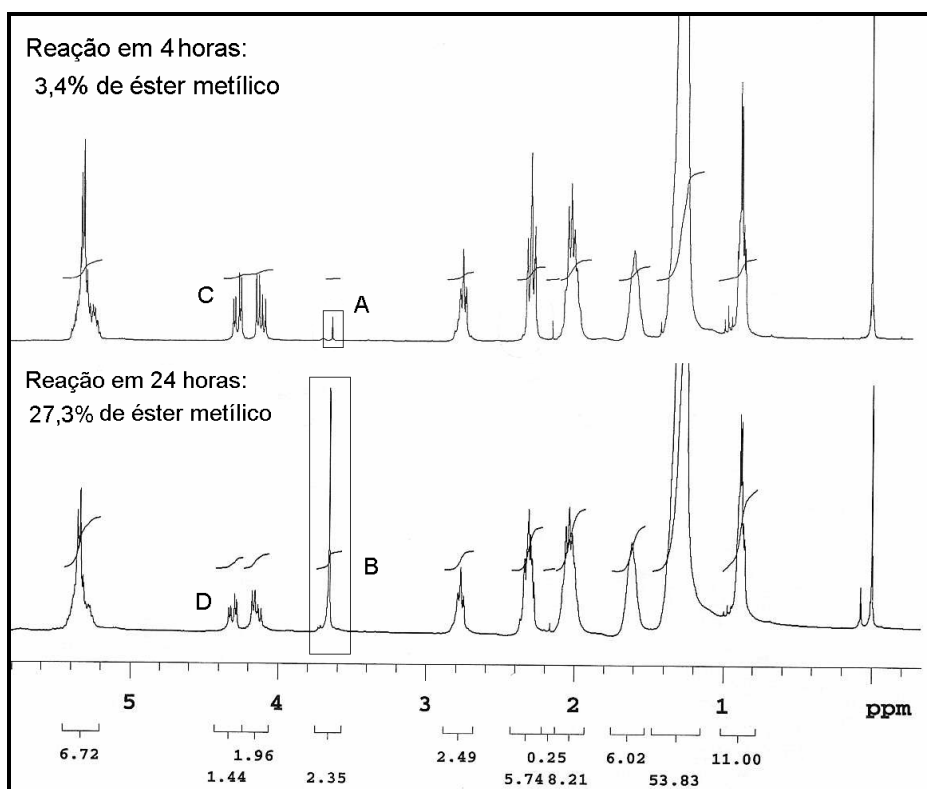


Figura 48 – Comparação entre espectros dos produtos obtidos nas reações 4 e 6, apresentados na tabela XXII, em 4 e 24 horas do início da reação, utilizando 5 % em mol de VO(acac)<sub>2</sub>, a 65 ± 5 °C.

O estudo do desempenho de VO(acac)<sub>2</sub> como catalisador em meio homogêneo, mostra que o sistema é reprodutível e que a melhor condição reacional obtida foi com 2 % em mol de catalisador, razão molar 32:1 (metanol:óleo) e 48 horas de reação, produzindo 36 % de éster metílico.

#### 4.3.1.1 Comparação do Sistema Catalítico VO(acac)<sub>2</sub> e NaOH<sup>27,35</sup>

A comparação da metodologia de transesterificação por catálise básica com a catálise por VO(acac)<sub>2</sub> foi realizada usando-se 2 % em mol de NaOH p.a. e razão molar 13:1 (metanol:óleo). Em 1 hora de reação, obteve-se 95 ± 1 % de rendimento em éster metílico enquanto que com VO(acac)<sub>2</sub> em meio homogêneo foram obtidos 8 ± 1 %, com 24 horas de reação, nas mesmas condições (reação 5, tabela XIX).

Esses valores mostram que, quimicamente, a catálise básica é mais eficiente que a catálise por VO(acac)<sub>2</sub>, apesar de produzir sabão durante a reação e requerer processos de lavagem para a separação do éster metílico.

#### 4.3.2 Desempenho da Celadonita – Fase Heterogênea

A literatura sobre o emprego de catálise heterogênea para transesterificação de óleos (óleo de *pongamia pinnata*<sup>35</sup> e óleo de soja) e compostos orgânicos ( $\beta$ -cetoésteres<sup>42, 116, 118</sup>) é bastante rica.

Para a transesterificação de óleos, se estima aqui nesta dissertação que os sítios ácidos da argila como catalisador heterogêneo atrairiam eletrofilicamente a carbonila, formando o carbocátion. A formação do carbocátion facilitaria o ataque nucleofílico da molécula do álcool. Após, haveria a eliminação do diglicerídeo e do primeiro éster graxo formado. As etapas sugeridas por nós para a catálise com os ácidos de Lewis presentes na argila celadonita são apresentadas na figura 49.

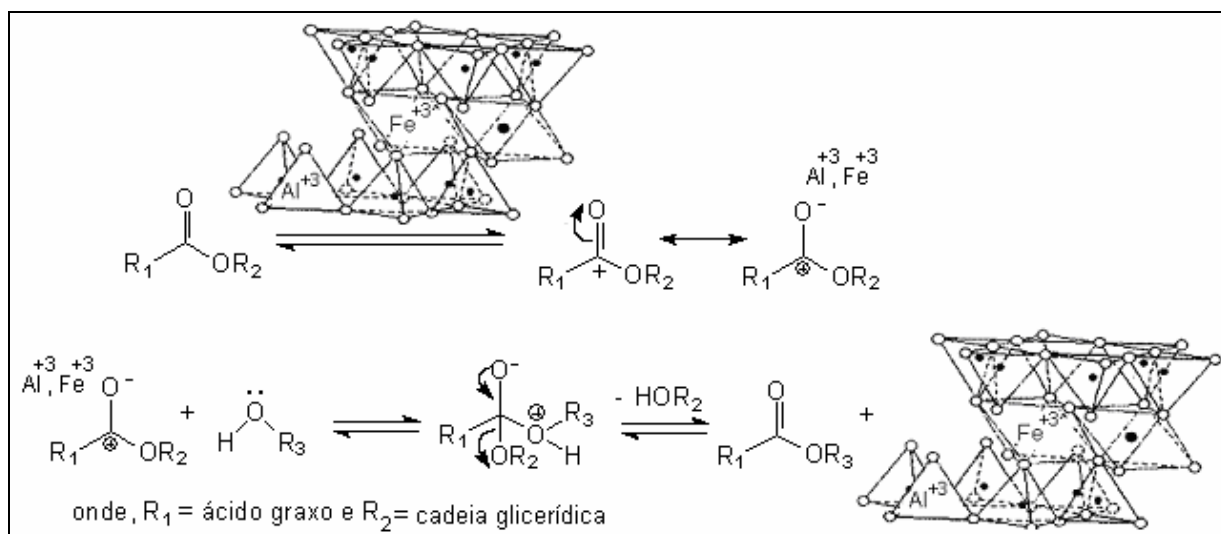


Figura 49 – Sugestão proposta nessa dissertação sobre a atuação dos ácidos de Lewis da celadonita catalisando a transesterificação, baseado no mecanismo de catalisadores ácidos da figura 4.

No nosso trabalho, foram estudadas diferentes concentrações de argila, tempo reacional e proporções de metanol. Foram testadas as concentrações de 2, 12, 22 e 50 % em massa de celadonita natural e celadonita ativada a 110 °C por 4 horas; as proporções de metanol:óleo de 3:1, 6:1, 9:1 e 18:1 e os tempos de reação de 4, 6, 24 e 48 horas, ambas sob refluxo de metanol ( $65 \pm 5$  °C).

Os resultados mostraram que a celadonita natural não tem ação catalítica para reações de transesterificação.

Foi investigado também, o uso de THF (20 mL) como co-solvente em algumas reações. O co-solvente poderia favorecer a dissolução do óleo de soja, melhorando a dispersão do sistema sólido.<sup>35</sup> THF é bastante utilizado em reações sob refluxo de metanol, visto que o ponto de ebulição dos dois solventes é semelhante. No entanto, a adição de THF não alterou o resultado obtido anteriormente.

### 4.3.3 Desempenho do Sistema Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ – Fase Heterogênea

As reações usando como catalisador heterogêneo o sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  foram baseadas nos nossos resultados experimentais obtidos com o  $\text{VO}(\text{acac})_2$  em meio homogêneo.

Foram estudadas diferentes concentrações de vanádio, tempo reacional e proporções de metanol. As condições estudadas foram: 2 % em mol (121 mg) e 5 % em mol (303 mg) de vanádio; proporções de metanol:óleo de 13:1, 32:1, 64:1 e 190:1; tempo de 8, 24 e 48 horas, todas sob refluxo de metanol ( $65 \pm 5^\circ\text{C}$ ).

Para este estudo, foram utilizados os dados de concentração de vanádio na celadonita descrita no item 4.2.2, que é de 1,06 % em massa ou  $209 \mu\text{mol.g}^{-1}$ .

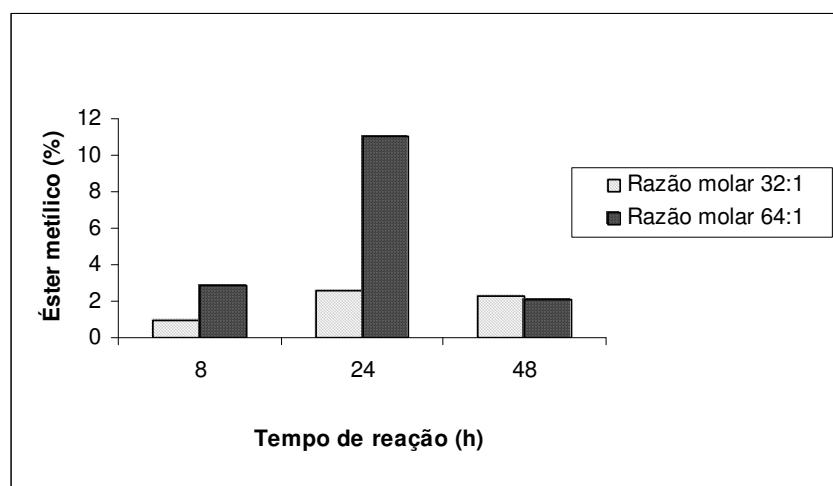


Figura 50 – Variação da razão molar metanol:óleo (32:1 e 64:1) em relação ao tempo (8, 24 e 48 horas). Condições reacionais: 2 % em mol  $\text{VO}(\text{acac})_2$  imobilizado em 0,12g de celadonita,  $65 \pm 5^\circ\text{C}$ .

No estudo referente à quantidade de metanol no meio reacional (figura 50 e tabela XXIII), foi utilizado o sistema: 2 % em mol  $\text{VO}(\text{acac})_2$  imobilizado (0,12 g de celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ ),  $65 \pm 5^\circ\text{C}$ , com variação da razão metanol:óleo de 32:1 e 64:1. A melhor atividade para o sistema heterogêneo, resultando em 11 % em éster metílico, foi observada após 24 horas de reação,

usando a razão molar de 64:1 (metanol:óleo) (reação 5, tabela XXIII) em comparação com a otimizada no sistema homogêneo com 2 % em mol de catalisador, 48 horas e 36 % de rendimento (reação 7, tabela XXII).

Tabela XXIII – Rendimentos obtidos em éster metílico – dados apresentados na figura 50.

Reação <sup>a</sup>	Razão molar metanol:óleo	Tempo (h)	Rendimento éster metílico (%)
1	32:1	8	1 ± 1
2	32:1	24	3 ± 1
3	32:1	48	2 ± 1
4	64:1	8	3 ± 1
5	64:1	24	11 ± 1
6	64:1	48	2 ± 1

a) Catálise por 2 % em mol de Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , com teor de 1,06 % em massa de vanádio determinado por ICP-OES e temperatura de  $65 \pm 5$  °C.

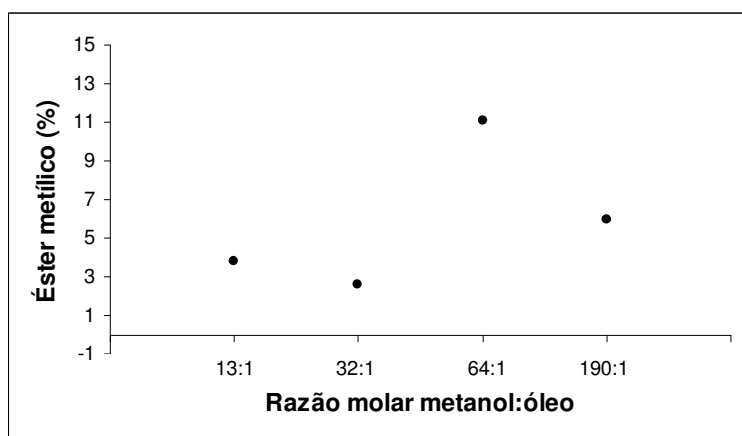


Figura 51 - Avaliação da concentração de metanol, com razão molar de 13:1 a 190:1 (metanol:óleo). Condições reacionais: 2 % em mol  $\text{VO}(\text{acac})_2$  imobilizado em 0,12 g de celadonita,  $65 \pm 5$  °C, 24 horas.

Para a melhoria do rendimento das reações do sistema heterogêneo, o uso de mais solvente (metanol) foi inevitável, visto que o sistema usando argila não tinha boa dispersão na razão 32:1 (metanol:óleo), (figura 51, tabela XXIV).

Tabela XXIV – Rendimentos obtidos em éster metílico – dados apresentados na figura 50.

Reação <sup>a</sup>	Razão molar metanol:óleo	Rendimento éster metílico (%)
1	13:1	4 ± 1
2	32:1	3 ± 1
3	64:1	11 ± 1
4	190:1	6 ± 1

a) Catálise por celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , 2 % em mol de  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , com teor de 1,06 % em massa de vanádio determinado por ICP-OES, tempo de 24 horas e temperatura de  $65 \pm 5$  °C.

Assim, mantendo as condições anteriores (reações 2 e 5, tabela XXIII) de 2 % em mol de catalisador imobilizado, 24 horas,  $65 \pm 5$  °C e variando a proporção de metanol de 13:1 a 190:1, observa-se na figura 51, que a razão molar de metanol:óleo 64:1 foi a mais adequada, resultando no aumento para 11 % (reação 3, na tabela XXIV).

Na busca de um rendimento maior para a catálise heterogênea, foi investigada a concentração de 5 % em mol de vanádio imobilizado (0,30 g de celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ ), em meio reacional e comparada com o sistema a 2 % em mol de vanádio imobilizado em um tempo mais longo (figura 52 e tabela XXV). Os 5 % em mol de vanádio imobilizados implica em maior quantidade de argila na reação, dificultando ainda mais a dispersão do catalisador heterogêneo. Para melhorar tal dispersão, foi acrescentado mais metanol, sendo realizadas reações com razão molar de 190:1 metanol:óleo. O elevado volume de metanol (10 mL), visando a escala industrial, poderia ser recuperado e reutilizado sem gerar maiores problemas, possibilitando uma boa dispersão do sólido em meio líquido.

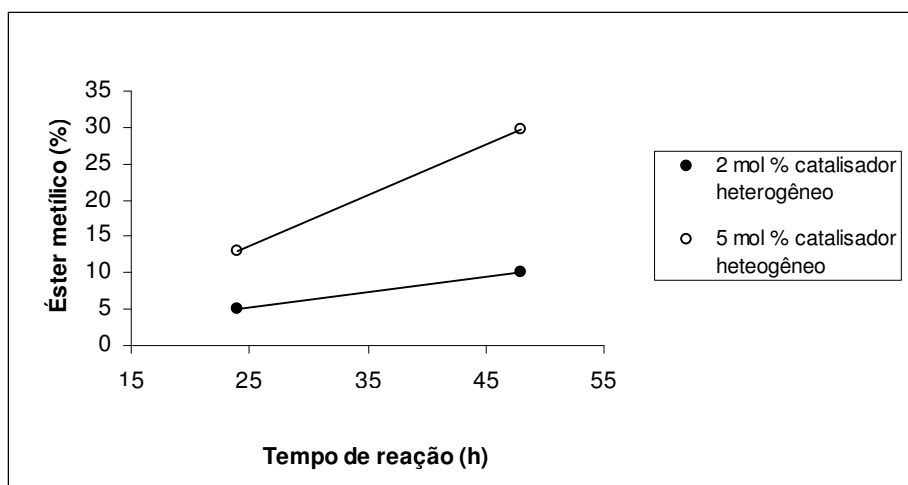


Figura 52 – Avaliação da necessidade do uso de mais catalisador (2 % e 5 % em mol). Condições reacionais: razão molar 190:1 metanol:óleo,  $65 \pm 5$  °C.

Tabela XXV – Rendimentos obtidos em éster metílico – dados apresentados na figura 52.

Reação <sup>a</sup>	% em mol vanádio	Tempo (h)	Rendimento éster metílico (%)
1	2	24	6 ± 1
2	5	24	13 ± 1
3	2	48	10 ± 1
4	5	48	30 ± 1

a) Catálise por Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , com teor de 1,06 % em massa de vanádio determinado por ICP-OES, razão molar metanol:óleo de 190:1 e temperatura de  $65 \pm 5$  °C.

Com a condição de 5 % em mol de catalisador heterogeneizado, em 48 horas de reação e com excesso de metanol (reação 4, tabela XXV) foi obtido 30 % de rendimento em ésteres metílicos, mostrando o melhor rendimento da reação de transesterificação.

Como no sistema heterogêneo celadonita, foi testado, também, o efeito da utilização de THF (20 mL) como co-solvente<sup>35</sup> para auxiliar a dispersão do sistema e não prejudicar o

desempenho de  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . Um teste foi realizado utilizando as condições do melhor rendimento obtido no sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  (30 % em éster metílico, reação 4, tabela XXV), acrescentando-se o THF juntamente com o metanol. No entanto, a presença de THF mostrou-se ineficiente.

Nos ensaios realizados com o sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , a fase sólida do catalisador ficou sob agitação juntamente com o óleo e o metanol, em solução, com boa dispersão. A etapa de separação do catalisador dos produtos foi mais facilitada no meio heterogêneo em relação ao meio homogêneo, sendo realizada por uma simples filtração. De acordo com a coloração da solução após a filtração do catalisador do meio, não foi observada a lixiviação do complexo metálico  $\text{VO}(\text{acac})_2$  (verde) da argila para meio reacional. Não foi realizada a reutilização do catalisador nesse trabalho.

#### 4.3.4 Comparação entre os Sistemas Homogêneo e Heterogêneo

Os sistemas foram comparados e para serem obtidos os mesmos resultados da catálise homogênea, foram necessárias concentrações de 5 % em mol de vanádio.

Os resultados obtidos em meio heterogêneo aproximam-se muito dos resultados obtidos no meio homogêneo (tabela XXVI). Em 48 horas de reação (reação 7, tabela XXII), no sistema homogêneo, houve formação de 36 % de éster metílico, usando-se razão molar 32:1 metanol:óleo e **2 % em mol de  $\text{VO}(\text{acac})_2$** . Para se ter quantidade semelhante (30 %) de produto formado no sistema heterogêneo, foi necessário mais quantidade de metanol (190:1) e **5 % em mol de vanádio** (reação 9, tabela XIX).

No estudo do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ , foi necessário o uso de maior volume de metanol (10 mL) quando comparado à quantidade utilizada em meio homogêneo (1,7 mL), mostrando que o uso de argila necessita um maior volume de solução reacional para auxiliar na sua dispersão. Contudo, o excesso de metanol pode ser recuperado, conforme afirmado anteriormente, e o emprego de mais catalisador é viável porque o mesmo está heterogeneizado, podendo ser recuperado e reutilizado.



Tabela XXVI – Comparação entre os melhores resultados do sistema homogêneo com o sistema heterogêneo.

Sistema catalítico <sup>a</sup>	Quantidade de VO(acac) <sub>2</sub> (% em mol)	Razão molar metanol:óleo	Rendimento em éster metílico (%)
Homogêneo	2	32:1	36 ± 1
Heterogêneo	5	190:1	30 ± 1

a) Reação de 48 horas, a 65 ± 5 °C.

O resultado obtido com o sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> (30 % de rendimento em éster metílico), pode ser comparado ao sistema proposto por Silva e colaboradores.<sup>49</sup> Eles compararam o desempenho da argila montmorilonita com outros sólidos ácidos e concluíram que a argila é o sistema heterogêneo de menor rendimento em éster metílico: 35 % para o uso com montmorilonita, 41 % para o uso da resina Amberlyst-15 e 90 % para KF/alumina.<sup>49</sup>

O uso de VO(acac)<sub>2</sub> em sistema homogêneo, na transesterificação de moléculas orgânicas (4-dimetilaminobenzoato de etila),<sup>32</sup> mostrou baixa atividade para a transesterificação, sendo obtido rendimento de 43 %, em 96 horas de reação, utilizando 5 % em mol de catalisador.

Neste sentido, comparando os resultados encontrados na literatura<sup>32</sup> com o estudo em transesterificações de óleos vegetais realizado neste trabalho, propõe-se que o catalisador mostrou-se ativo, pois rendimento próximo ao apresentado na literatura foi obtido na metade do tempo de reação.

#### **4.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DO SISTEMA HETEROGÊNEO EM TESTES DE EPOXIDAÇÃO EM ÓLEO DE SOJA**

Alguns experimentos foram realizados utilizando os sistemas celadonita, celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  e  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . Este catalisador homogêneo vêm sendo usado para reações de epoxidação, com a obtenção de bons resultados. No entanto, não há relatos da imobilização de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  na celadonita e de seu uso em reações de epoxidação.

O uso de  $\text{VO}(\text{acac})_2$  como catalisador homogêneo da epoxidação do óleo de soja já foi estudado.<sup>5</sup> As condições utilizadas em meio homogêneo<sup>5</sup> foram testadas no nosso trabalho para o sistema heterogêneo celadonita e celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$ .

##### **4.4.1 Epoxidação com Celadonita**

Testes preliminares foram realizados usando a argila celadonita como catalisador para epoxidação do óleo de soja.

Foram estudadas duas concentrações de celadonita natural e celadonita ativada (110 °C por 4 horas): 0,2 % em massa (20 mg) e 20 % em massa (200 mg) em relação à massa de óleo; 2 mL de tolueno, proporção de TBHP:ND do óleo de 1:1 (4 mmols, 1,2 mL), 1 g de óleo de soja desgomado (1,15 mmols), tempo de reação de 3 horas, sob refluxo de tolueno (118 ± 7 °C), conforme 3.5.<sup>5</sup>

A quantidade de argila escolhida para uso nas reações foi baseada na quantidade usada para epoxidações com os catalisadores sólidos básicos<sup>51</sup> e com argilas montmorilonita e laponita.<sup>69</sup>

Contudo, o sistema celadonita indica não ser catalisador para a epoxidação de óleos nas condições testadas, pois o óleo de soja não foi epoxidado.

#### 4.4.2 Epoxidação com Celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$

Os experimentos descritos a seguir, foram realizados usando o sistema heterogêneo celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  em comparação com o sistema homogêneo, na catálise da epoxidação do óleo de soja.<sup>5</sup>

A condição estudada para o sistema heterogêneo e homogêneo emprega 1 % em mol vanádio, razão de TBHP:ND de 1:1 em 1 g de óleo de soja desgomado (1,15 mmols) no tempo de reação de 3 horas, sob refluxo de tolueno (2 mL,  $118 \pm 7$  °C), conforme 3.5.

A figura 53 apresenta a análise realizada por RMN de  $^1\text{H}$  em sistema heterogêneo, utilizada no cálculo da conversão, do rendimento e da seletividade dos produtos, conforme 3.6.2.3.

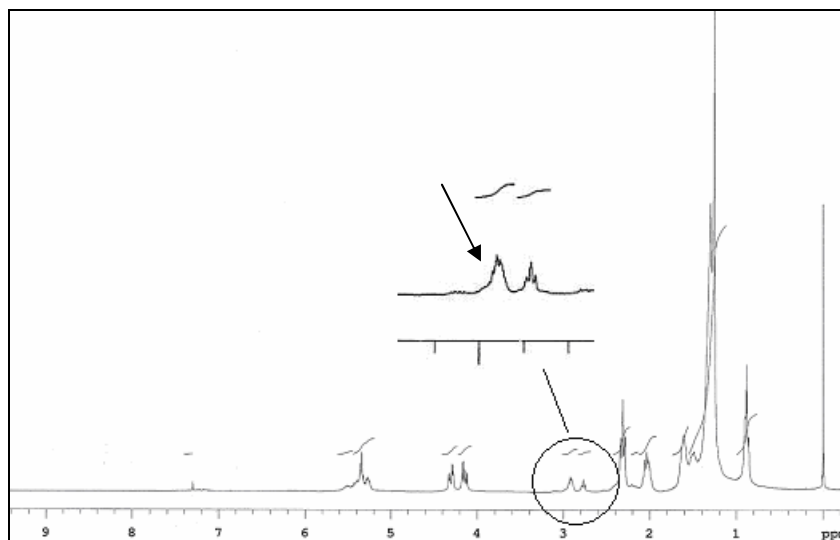


Figura 53 – Análise da reação de epoxidação com o uso do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  por RMN de  $^1\text{H}$ . O sinal em destaque indica a formação de monoepóxido.

De acordo com o espectro apresentado na figura 53, houve a formação de 31,2 % em epóxidos. O sinal em destaque no espectro ( $\delta = 2,9$  ppm), indica a formação de monoepóxidos, ou seja, com somente uma das ligações duplas da molécula de óleo foi epoxidada.<sup>117</sup>

Na tabela XXVII, está apresentada uma comparação entre os resultados obtidos nas reações realizadas por nós em meio homogêneo e heterogêneo.

Comparando-se os resultados, observa-se que os dois sistemas apresentam conversões e grau de epoxidação bastante semelhantes. Quanto à seletividade, o catalisador em meio homogêneo mostrou-se mais seletivo.

Tabela XXVII – Epoxidações do óleo de soja com VO(acac)<sub>2</sub> e com o sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>, realizadas nesse trabalho.

Reação <sup>a</sup>	Razão mol vanádio: ND	Conversão (%)	Grau de epoxidação (%)	Seletividade (%)
Celadonita/VO(acac) <sub>2</sub>	1:100 <sup>b</sup>	44 ± 1	15 ± 1	34 ± 3
VO(acac) <sub>2</sub>	1:100	49 ± 2	21 ± 3	43 ± 4

a) Razão molar TBHP:ND de 1:1, 2 mL de tolueno, 118 ± 7 °C, 3 horas.

b) Equivalente a 0,2 g de argila impregnada.

Os resultados apresentados mostraram ainda que o sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> é ativo na epoxidação de óleos tanto quanto o VO(acac)<sub>2</sub> em meio homogêneo. A separação do catalisador em meio heterogêneo foi mais fácil em relação ao meio homogêneo, através de uma filtração simples. Mais estudos necessitam ser realizados acerca da otimização na catálise da reação de epoxidação e da recuperação do catalisador do meio reacional, visto que o sistema possibilita a facilidade de separação do meio reacional, obtendo produtos mais limpos e gerando menos efluentes.

Os sistemas Ti/MCM-41, Ti/SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> na epoxidação de ésteres de óleo de soja<sup>51</sup> foram comparados com o nosso sistema heterogêneo para a epoxidação de óleos através da tabela XXVIII.

Conforme os resultados apresentados na tabela XXVIII, os sistemas Ti/MCM-41, Ti/SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> foram bons catalisadores da epoxidação de ésteres de óleo de soja, obtendo-se altas conversões, com alta seletividade.<sup>51</sup> No entanto, 24 horas de reação foram empregadas. O sistema com celadonita/VO(acac)<sub>2</sub> mostrou boa conversão em 3 horas de reação. No entanto, a seletividade do sistema foi baixa.

Tabela XXVIII – Sistemas heterogêneos usados na epoxidação do óleo de soja e de seus ésteres.<sup>51</sup>

Sistema	Razão molar <sup>a</sup>	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
Ti/MCM-41 <sup>b</sup>	1:230:360	24	98	85
Ti/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1:230:360	24	95	96
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1:230:360	24	66	90
Celadonita/VO(acac) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	1:100:100	3	44 ± 1	34 ± 3

a) Razão molar catalisador:substrato:TBHP.

b) Reação realizadas a 90 °C.

c) Reação com epoxidação do óleo de soja, estudada neste trabalho, a 118 °C.

A investigação de outras condições reacionais como redução da temperatura e aumento no tempo são importantes para aumentar o rendimento e a seletividade do sistema celadonita/VO(acac)<sub>2</sub>.<sup>51</sup>

## 5. CONCLUSÕES

A argila natural celadonita mostrou ser um bom suporte para a imobilização do complexo metálico  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . Apesar de sua baixa área superficial  $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , nela foram imobilizados  $209 \mu\text{mol}$  de vanádio. $\cdot\text{g}^{-1}$  de celadonita. A imobilização do metal ficou comprovada pelas técnicas de ICP-OES, MEV/EDS, BET e BJH. A determinação da estrutura do ligante unido ao complexo dentro do sistema foi sugerida pelas técnicas de CHN e ATG. No entanto, o ligante acetilacetato não pôde ser caracterizado quantitativamente.

O catalisador  $\text{VO}(\text{acac})_2$  mostrou ser ativo para as reações de transesterificação. Entretanto, não eficientemente para a produção de biodiesel, pois apresentou 30 % em rendimento em éster metílico.

Em meio heterogêneo, o catalisador heterogêneo celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  também foi ativo para a reação de transesterificação. Porém, a obtenção de um rendimento em meio heterogêneo comparável com o apresentado em meio homogêneo, necessitou de aumento na concentração de vanádio.

Os resultados do estudo do sistema celadonita/ $\text{VO}(\text{acac})_2$  para a epoxidação do óleo de soja, mostraram que o sistema foi ativo na condição reacional de 3 horas (44 % de conversão e 34 % de seletividade). Tais resultados foram comparados ao sistema homogêneo e mostraram-se equivalentes quanto à conversão das ligações duplas, no entanto, menos seletivos.

A argila celadonita natural não se mostrou ativa como catalisador para ambas reações de transesterificação e epoxidação.

## 6. SUGESTÕES

Para a continuidade do estudo acerca do uso da argila celadonita como catalisador, sugere-se que estudar:

- outras metodologias de prover a adsorção de vanádio na celadonita;
- o uso do catalisador  $VO(acac)_2$  na transesterificação de óleos, em processos com microondas ou ultra-som;
- o uso da argila celadonita acidificada na transesterificação de óleos;
- o uso da argila celadonita calcinada na epoxidação e transesterificação de óleos;
- o uso da argila celadonita e do catalisador celadonita/ $VO(acac)_2$  na epoxidação de álcoois alílicos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lenardão, E.J.; Freitag, R.A.; Dabdoub, M.J.; Batista, A.C.F.; Silveira, C.C.; *Quím. Nova*, **2003**, 26, 123.
2. JORNAL A Cidade. Ribeirão Preto, 2008. Disponível em: <http://www.jornalacidade.com.br/noticias/65548/preco-acompanha-cotacao-do-grao.html>. Acesso em: 24 abr. 2008.
3. Ribeiro, Jéferson. *Ministério: biodiesel brasileiro não afeta produção de alimentos*. Disponível em: [http://br.invertia.com/noticias/noticia.aspx?idNoticia=200804212048\\_INV\\_76876811](http://br.invertia.com/noticias/noticia.aspx?idNoticia=200804212048_INV_76876811). Acesso em: 21 abr 2008.
4. Barbosa, M.Z.; Perez, L.H.; *Informações Econômicas*, **2006**, 2, 38.
5. BRASIL, M.C. *Estudo Comparativo de Sistemas de Epoxidação do Óleo de Soja*: 2000. 77f. Dissertação. (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
6. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; *Quim. Nova*, **2007**, 30, 667.
7. Varma, R.S.; *Tetrahedron*, **2002**, 58, 1235.
8. Bokade, V.V.; Yadav, G.D. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2007**, 85, 372.
9. Moretto, E.; Fett, R.; *Óleos e Gorduras Vegetais – Processamento e Análises*; Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
10. Disponível em: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br) Acesso em: 16 jun. 2008.
11. Jorge, N.; Soares, B.B.P.; Lunardi, V.M.; Malacrida, C.R.; *Quim. Nova*, **2005**, 28, 947.
12. Hill, K. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1255.
13. Meneghetti, S.M.P.; Suarez, P.A.Z. *Quim. Nova*, **2007**, 8, 2068.
14. Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management*, **2008**, 49, 125.
15. Ma, F.; Hanna, M.; *Bioresour. Technol.*, **1999**, 70, 1.



16. Fukuda, H.; Kondo A.; Noda H; *J. Biosci. Bioeng.*, **2001**, 5, 405.
17. Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W. A.; Pereira, P.A.P.; Andrade, J.B.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 1313.
18. Meher, L.C.; Sagar, D.V.; Naik, S.N.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2006**, 10, 248.
19. Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2000**, 4, 111.
20. Dupain, X.; Costa , D.J.; Schaverien, C.J.; Makkee, M.; Moulijn, J.A. *Appl. Catal., B*, **2007**, 72, 44.
21. A Lois, E.; *Fuel*, **2007**, 86, 1212.
22. Abreu, F. R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Wolf, C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 209, 29.
23. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1986**, 63, 1375.
24. Knothe, G.; Gerpen, J.V. In *The Biodiesel Handbook*; Aocs press; Urbana: Illinois, 2005, p 26.
25. Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; *Bioresour.Technol.*, **2004**, 92, 297.
26. Freedman, E.H.; Pryde; Mounts, T.L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, 61, 1638.
27. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, M. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.
28. Abreu, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Einloft, S.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **2003**, 80, 601.
29. Suppes, G.J.; Bockwinkel, K.; Lucas, S.; Bots, J.B.; Mason, M.H.; Heppert, J.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2001**, 78, 139.
30. Kaieda, M.; Samukawa, T.; Kondo, A.; Fukuda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, 91, 12.
31. Samukawa, T.; Kaieda, M.; Matsumoto, T.; Ban, K.; Kondo, A.; Shimada, Y.; Noda, H.; Fukuda, H.; *J. Biosci.Bioeng.*, **1999**, 88, 12.
32. Chen, C.T.; Kuo, J.H.; Ku, C.H.; Weng, S.S.; Liu, C.Y.; *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 1328.

33. Gerbase, A.E.; Gregório, J.R.; Martinelli, M.; von Holleben, M.L.A.; Jacobi, M.A.M.; Freitas, L. de L.; Calcagno, C.I.W; Mendes, A.N.F; Pires, M.L.; *Catal. Today*, **2000**, 57, 241.
34. Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2001**, 78, 1161.
35. Karmee, S.K.; Chadha, A.; *Bioresour. Technol.*, **2005**, 96, 1425.
36. Li, H.; Xie, W.; *Catal. Lett.*, **2006**, 107, 25.
37. Suppes, G.J.; Dasari, M.A.; Doskocil, E.J.; Mankidy, P.J.; Goff, M.J.; *Appl. Catal., A*, **2004**, 257, 213.
38. Antunes, W.M.; Veloso, C.O.; Henriques, C.A.; *Catal. Today*, **2008**, 133, 548.
39. Kabashima, H.; Tsuji, H.; Hatton, H.; *Appl. Catal., A*, **1997**, 165, 319.
40. Gorte, R.J.; *Catal. Lett*, **1999**, 62, 1.
41. Idem, R.O.; Katikaneni, S.P.R.; Bakhshi, N.N.; *Fuel Process. Technol.*, **1997**, 51, 101.
42. Ponde, D.E.; Deshpande, V.H.; Bulbule, V.J.; Sudalai, A.; Gajare, A.S.; *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1058.
43. Jin, T.; Zhang, S.; Li, T.; *Green Chem.*, **2002**, 4, 32.
44. Suwannakarn, K.; Lotero, E.; Goodwin Jr., J.G.; Lu, C.; *J. Catal.*, **2008**, 255, 279.
45. López, D.E.; Goodwin Jr., J.G.; Bruce, D.A.; Furuta, S.; *Appl. Catal., A*, **2008**, 339, 76
46. Shu, Q.; Yang, B.; Yuan, H.; Qing, S.; Zhu, G.; *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 2159.
47. Faria, E.A.; Ramalho, H.F.; Marques, J.S.; Suarez, P.A.Z; Prado, A.G.S.; *Appl. Catal., A*, **2008**, 338, 72.
48. Xie, W.L.; Yang, Z.Q.; Chun, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 7942.
49. Silva, C.T.; Junior, P.L.S.; Rezende, M.J.C.; Pinto, A.C.; Lachter, E.R.; Uso de KF/Alumina como catalisador na produção de biodiesel. In: XX SICAT – Simpósio Ibero-americano de Catálise, Gramado. Anais do XX SICAT, 2006.
50. Rios, L.A.; Weckes, P.; Schuster, H.; Hoelderich, W.F.; *J. Catal.*, **2005**, 232, 19.

51. Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Gianotti, E.; Coluccia, S.; Marchese, L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 250, 218.
52. Klaas, M.R.; Warwel, S.; *Ind. Crops Prod.*, **1999**, 9, 125.
53. Campanella, A.; Baltanás, M.A.; *Latin Am. Appl. Res.*, **2005**, 35, 205.
54. Campanella, A.; Baltanás, M.A.; *Chem. Eng. J.*, **2006**, 118, 141.
55. Monteavaro, L.L.; Silva, E.O.; Costa, A.P.O.; Samios, D.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2005**, 82, 365.
56. Schmitz, W.R.; Wallace, J.G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1954**, 31, 363.
57. Gerbase, A.E.; Gregório, J.R.; Martinelli, M.; Brasil, M.C.; Mendes, A.N.F.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2002**, 79, 179.
58. Piazza, G.J.; Foglia, T.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2005**, 82, 481.
59. Piazza, G.J.; Foglia, T.A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2005**, 83, 1021.
60. Davoust, M. Cantagrel, F.; Metzner, P.; Brière, J.F.; *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6, 1981.
61. Nabavizadeh, S. M.; *Dalton Trans.*, **2005**, 1644.
62. Feng, L.; Urnezis, E.; Luck, R.L.; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1564.
63. Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad S.; Baltork, I.M.; Shams, E.; Rasouli, N.; *Appl. Catal., A*, **2008**, 334, 106.
64. Sobczak, J.M.; Ziólkowski, J.J.; *Appl. Catal., A*, **2003**, 248, 261.
65. Conte, V.; Di Furia, F.; Licini, G.; *Appl. Catal., A*, **1997**, 157, 335.
66. Jørgensen, K.A.; *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 431.
67. Pellegrino, R.B.; Buffon, R.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2004**, 15, 527.
68. Sharpless, K.B.; Chong, A.O.; *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1587.
69. Pereira, C.; Silva, A.R.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 283, 5.

70. Neumann, M.G.; Gessner, F.; Cione, A.P.P.; Sartori, R.A.; Cavalheiro, C.C.S.; *Quím. Nova*, **2000**, 23, 818.
71. Kureshy, R.I.; Khan, N.H.; Abdi, S.H.R., Ahmad, I. Singh, S.; Jasra, R.V.; *J. Catal.*, **2004**, 221, 234.
72. Ferreira, P.O.; Alves, O.L.; *Quím. Nova*, **2007**, 30, 464.
73. Hashimoto, K.; Toukai, N.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 138, 59.
74. Selbin, J.; *Chem. Rev.*, **1965**, 65, 153.
75. Gilg, H.A.; Morteani, G.; Kostitsyn, Y.; Preinfalk, C.; Gatter, I.; Strieder, A.J.; *Miner. Deposita*, **2003**, 38, 1009.
76. Proust, D.; Fontaine, C.; *Geol. Mag.*, **2007**, 144, 731.
77. HANDBOOK of Mineralogy. Chantilly, 1997. Disponível em: <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/celadonite.pdf>> Acesso em 28.jun.2006.
78. Informações ainda não publicadas pertencentes ao grupo de pesquisa da Prof<sup>a</sup> Márcia Elisa Boscato Gomes – Instituto de Geociências. Comunicações pessoais.
79. Disponível em: <[www.webmineral.com.br](http://www.webmineral.com.br)>. Acesso em: 20 jan. 2008.
80. Conceição, L.; Pergher, S. B. C.; Moro, C. C.; Oliveira, L. C. A.; *Quím. Nova*, **2007**, 30, 1077.
81. Laszlo, P.; *Pure & Appl. Chem.*, **1990**, 62, 2027.
82. Laszlo, P.; *Science*, **1987**, 235, 1473.
83. Silva, F.C.; Ferreira, V.F.; Rianelli, R.S.; Perreira, W.C.; *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 1165.
84. Srinivas, K.V.N.S.; Das, B.; *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 1165.
85. Macala, G.S.; Robertson, A.W.; Johnson, C.L.; Day, Z.B.; Lewis, R.S.; White, M.G.; Iretskii, A.V.; Ford, P.C.; *Catal. Lett.*, **2008**, 122, 205.
86. Niasari, M.S.; Zamani, E.; Bazarganipour, M.; *Appl. Clay Sci.*, **2007**, 38, 9.

87. Kameyamaa, H.; Narumi, F.; Hattori, T.; Kameyamaa, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 258, 172.
88. Bahramian, B.; Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, M.; *Catal. Commun.*, **2006**, 7, 289.
89. **ABNT**. *NBR 9231: Insumos - Substâncias graxas - Determinação do índice de iodo*. Rio de Janeiro: ABNT, 2002. (norma brasileira)
90. **ABNT**. *NBR 11115: Substâncias graxas - Determinação do índice de acidez*. Rio de Janeiro: ABNT, 1998. (norma brasileira)
91. Sharpless, K.B.; Verhoeven, T.R.; *Aldrichimica Acta*, **1979**, 12, 63.
92. Rowe, R.A.; Jones, M.M.; *Inorg. Synth*, **1957**, 5, 113.
93. Nunes, M. R. S.; Martinelli, M.; Pedroso, M.M.; *Quím. Nova*, **2008**, 31, 818.
94. Zanini, A. E.; Embiruçu, M.; Fernandes, P.; Silva, M. L. S.; Carvalho, L. H. Purificação de uma argila bentonita usando a lei de Stokes. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande. Anais do 9º CBPol, 2007.
95. Atkins, P.W.; *Physical Chemistry*; Oxford: Oxford University, 1998, p.619-643.
96. Albers, A. P. F. ; Melchiades, F. G.; Machado, R.; Baldo, J. B.; Boschi, A. O.; *Cerâmica*, **2002**, 48, 34.
97. Bouhlel, E.; Laszlo, P.; Levart, M.; Montaufier, M.T.; Pal Singh, G.; *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 7, 1123.
98. Kantam, M.L.; Neelima, B.; Reddy, C.V.; Choudhuri, M.K.; Dehury, S.K.; *Catal. Lett.*, **2004**, 95, 19.
99. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
100. Barret, E. P.; Joyner, L.G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
101. Duarte, L.C.; Juchem, P.L.; Pulz, G.M.; Brum, T.M.M.; Chodur, N.; Liccardo, A.; Fischer, A.C.; Acauan, R.B.; *Pesquisas em Geociências (UFRGS)*, **2003**, 30, 3.
102. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, 75, 1091.

103. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, 75, 15.
104. Gelbard, G.; Brès, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. F.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, 72, 1239.
105. Neto, P.R.C.; Caro, M.S.B.; Mazzuco, L.M.; Nascimento, M.G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2004**, 81, 1111.
106. Disponível em: <<http://www.sgsgrupo.com/oleoprodutos.php>> Acesso em: 25 jun. 2008
107. Antiñolo, A.; Cañizares, P.; Carrillo-Hermosilla; F.; Fernández-Baeza, J.; Fúnez, a, F.J.; de Lucas, A.; Otero, A.; Rodríguez, L.; Valverde, J.L.; *Appl. Catal., A*, **2000**, 193, 139.
108. Voort, P.V.D.; White, M.G.; Vansant, E.F.; *Langmuir*, **1998**, 14, 106.
109. Luna, F.J.; Schuchardt, U.; *Quím. Nova*, **1999**, 22, 104.
110. Hassan, M.; El-Shall, H.; *Appl. Clay Sci.*, **2004**, 27, 219.
111. Reddy, C.R.; Nagendrappa, G.; Prakash, B.S.J.; *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 241.
112. Srasra, E.; Trabelsi-Ayedi, M.; *Appl. Clay Sci.*, **2000**, 17, 71.
113. Ciola, R. In *Fundamentos da Catálise*, Ed. Moderna; Ed. da Universidade de São Paulo: São Paulo, 1981, p.73.
114. Besson, G.; Drits, V.A.; *Clays Clay Miner.*, **1997**, 45, 158.
115. Osman, M.A.; Ploetze, M.; Suter, U.W.; *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2359.
116. Ponde, D.; Borate, H.B.; Sudalai, A.; Ravlndranathan, T.; Deshpande, V.H.; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 4605.
117. Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E. G.; Woo, L. K.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2002**, 81, 477.
118. Kloprogge, J. T.; Duong, L.V.; Frost, R.L.; *Environ. Geol.*, **2005**, 47, 967.