

TRATAMENTO DE SiO₂ PROVENIENTE DE DIFERENTES FONTES COM KF PARA A OBTENÇÃO DE CATALISADORES BÁSICOS COM ATIVIDADE NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

TREATMENT SiO₂ ARISING FROM DIFFERENT SOURCES WITH KF FOR OBTAINING BASIC CATALYST WITH ACTIVITY IN REACTION TRANSESTERIFICATION

Eliane Soares da Silva^{1,2}
Augusto Celso Antunes³
Sandra Regina Masetto Antunes³
Cristie Luis kugelmeier¹
Clayton Rodrigues de Oliveira⁴
Helton José Alves¹

Resumo: Existem muitas pesquisas sobre o uso do dióxido de silício (SiO₂) como suporte para catalisadores heterogêneos. Entretanto, os principais precursores de SiO₂ para síntese de catalisadores (como o TEOS – ortossilicato de tetraetila) são caros, o que implica na busca de matérias primas mais baratas. Neste contexto, vários trabalhos apontam o uso de pó de vidro e quartzo como fontes alternativas de SiO₂. Este trabalho teve como objetivo utilizar diferentes fontes de SiO₂, cristalina, amorfa e pó de vidro, e realizar a impregnação com KF, para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos. Os suportes e catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de BET, DRX e ensaios para determinação de basicidade. Os catalisadores foram testados em reações de transesterificação. Dentre os catalisadores que tiveram conversão em ésteres metílicos, o pó de vidro é um catalisador bastante promissor, sendo eficaz e apresentando condições de trabalho mais favoráveis em relação a sílica amorfa e cristalina.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos. Fluoreto de potássio. Dióxido de silício. Biodiesel.

Abstract: There are many researches about the use of silicon dioxide (SiO₂) as support for heterogeneous catalysts. However, the main precursors of SiO₂ for the synthesis of catalysts (as TEOS - tetraethoxysilane) are expensive, that implies the search for raw materials cheaper. In this context, several studies suggest the use of powdered glass and quartz as alternative sources of SiO₂. This work aimed to use different sources of SiO₂, crystalline, amorphous and powdered glass, and perform the impregnation with KF, for the development of new heterogeneous catalyst. The supports and catalysts were characterized by the techniques of BET, XRD and assays for determination of basicity. The catalysts were tested in transesterification reactions. Among the catalysts which had conversion, the powdered glass is a promising catalyst, being effective and presenting more favorable working conditions compared to amorphous and crystalline silica.

Keywords: Heterogeneous catalysts. Potassium fluoride. Silicon dioxide. Biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

A cada ano cresce a demanda por fontes energéticas e com ela a busca incessante por fontes de energias renováveis para a substituição do petróleo devido aos danos que este vem causando ao meio ambiente. Uma das fontes renováveis em alta atualmente é o biodiesel (Soares, 2012). Este biocombustível possui elevada adaptação com a tecnologia dos motores do ciclo-diesel, podendo ser obtido pela transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais e pela esterificação de ácidos graxos livres (Cordeiro, 2011).

O catalisador utilizado na reação de transesterificação pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático, possuindo propriedades ácidas ou básicas. A maior parte do biodiesel

¹ Universidade Federal do Paraná, Curso de Tecnologia em Biocombustíveis.

² E-mail: ellyanesoes@gmail.com

³ Universidade Estadual de Ponta Grossa, Mestrado em Bioenergia.

⁴ Universidade Federal de São Carlos - Programa de Doutorado em Química Orgânica. Universidade Federal de São Carlos - Programa de Doutorado em Química Orgânica.

produzido atualmente é por catálise homogênea utilizando as bases KOH e NaOH, isso se dá pelo seu baixo custo frente a outros catalisadores (Santos, 2010).

A catálise heterogênea possui várias vantagens quando comparada com a catálise homogênea, sendo estas: facilidade de purificação, recuperação, reutilização, alta seletividade, alta reatividade e baixa volatilidade (Ramos, 2011). Esses fatores têm despertado o interesse de pesquisadores, que por sua vez desenvolvem vários estudos para obtenção desse material (Scroccaro, 2012).

Alguns exemplos de catalisadores heterogêneos são os compostos de potássio depositados em diferentes suportes como as zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos e bases orgânicas, hidroxissais e carboxilatos lamelares (Ramos, 2011).

A sílica por exemplo, pode ser encontrada em várias formas na natureza, pura, hidratada ou na forma de minerais como também na forma cristalina e amorfa. A sílica cristalina também pode apresentar três diferentes formas: quartzo, tridimita ou cristobalita, onde os átomos adotam arranjos de modo organizado formando estruturas tridimensionais. De outra forma, a sílica amorfa é uma estrutura formada de átomos com orientação desorganizada, de fácil moagem e alta reatividade, podendo ser aplicada como matéria-prima em indústrias de cerâmica, materiais de construção civil ou de produtos eletrônicos, entre outros (Angel et al., 2009).

As estruturas amorfas também conhecidas como estruturas vítreas apresentam arranjos de átomos com simetria desordenada, já a cristalina tem simetria organizada. Se um material apresentar um aumento contínuo da sua viscosidade ao ser resfriado por um líquido, resultará em uma estrutura amorfa. Sendo assim, devido ao pouco movimento dos átomos, o rearranjo dos mesmos não é permitido e a cristalização não ocorre. (Lopes, 2010).

A estrutura básica da maioria das formas de sílica é um arranjo tetraédrico de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício que se encontra centralizado, ou seja, silício tetraédrico (SiO_4). Uma orientação totalmente aleatória destas unidades resulta nas variedades amorfas do material (Bon e Santos, 2012).

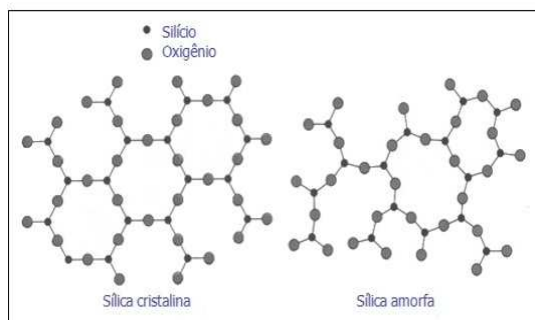


Figura 1. Desenho esquemático das estruturas da sílica.

Esse arranjo tetraédrico possibilita a formação de uma rede cristalina tridimensional através do compartilhamento de todos os átomos de oxigênio de um tetraedro com os respectivos grupos vizinhos. Quando alguns dos vértices do tetraedro não se ligam, isto é, átomos de oxigênio ficam livres, uma ampla faixa de alternativas estruturais se abre, algumas das quais são encontradas nos silicatos (Bon e Santos, 2012).

O vidro possui uma estrutura onde seus átomos ficam desorganizados devido a sua ampla composição, no entanto os átomos ficam espalhados. Dependendo do tipo de vidro a composição química sofre variações. Entretanto, normalmente no vidro podem estar presentes os seguintes elementos, com destaque para os seus precursores: Silício (SiO_2), Sódio (Na_2SO_4), Cálcio (CaO), Magnésio (MgO), Alumínio (Al_2O_3) e Potássio (K_2O) (Lopes, 2010).

De acordo com Ranucci (2013) durante o processo de impregnação do SiO_2 com o KF

pode ocorrer o ataque dos íons fluoreto ao silício presente na estrutura do material, formando ligações Si-F. Os sítios ativos básicos gerados correspondem aos ânions O^- e na presença de cátions K^+ distribuídos ao redor dos sítios ativos, o que é determinante para gerar a basicidade do catalisador.

A catálise básica possui várias vantagens, pois a mesma possibilita a utilização de temperaturas menores o que consequentemente diminui os custos energéticos e de instalação dos reatores (Souza, 2006). Existem muitos estudos de catalisadores básicos com KF, dentre os quais pode-se destacar: KF impregnado em argila (Blatt et al., 2012); tratamento de argila com KF (Alves, et al., 2014); KF-Argila (Santos, 2013); KF/ γ - Al_2O_3 (Liu et al., 2014); KF- SiO_2 (Ranucci et al., 2013); KF suportado em Alumina (Crivelaro, 2012); entre outros.

Outros exemplos de catalisadores impregnados com KF na transesterificação são:

- Emprego do KF/ (CCA, Alumina e MCM-41) na esterificação de ácido oleico. Neste procedimento a reação ocorreu nas seguintes condições: catalisador a 1 % (m/m) e razão molar de ácido oleico e metanol na proporção de 1:2, sendo que a reação teve duração de 8h a 64°C, o resultado obtido na conversão em ésteres metílicos do KF/CCA na reação de transesterificação foi de 55% (Soares e Reis, 2011).

- KF impregnado em argila brasileira, esta reação foi testada em quatro diferentes tipos de argilas brasileiras das quais três quando impregnadas com Fluoreto de Potássio tiveram alta conversão em ésteres metílicos, a condição ótima de temperatura de aquecimento foi de 100°C, 20% (m/m) de catalisador em relação ao material graxo e razão molar 1:30 óleo/metanol procedendo a reação por 1 hora; o catalisador KF/argila BB teve conversão 92,9%; KF/argila VL 90,3 % e KF/argila CA 93,2% (Blatt et al., 2012).

- Catalisador KF- SiO_2 , utilizou-se um reator de aço inox, meio reacional com razão molar de 1:12, catalisador 5% (m/m) e temperatura de 70°C, em relação a peneira molecular MCM-41 tratada com o sal fluoreto de potássio apresentou elevada atividade na conversão em ésteres metílicos, 94,8% (Ranucci, 2013).

- Para a reação dos catalisadores básicos de sílica funcionalizada utilizou-se óleo de soja, razão molar metanol/óleo 9:1 e temperatura de 70°C para a sílica MCM-41 guanidina que teve conversão em ésteres metílicos em 99%, como pode-se perceber foi um ótimo resultado de conversão que está diretamente associado a basicidade da amina, por outro lado a sílica APMCM-41 e MCM-41 piperazina tiveram conversões de 15% e 12% durante procedimento de 6 horas a 160°C (Lima et al., 2014).

- No trabalho de pesquisa com diciclohexilguanidina ancorada em sílica foi feito a síntese de silanizante que contém o grupo diciclohexilguanidina em sílica mesoporosa; entretanto, o sólido (catalisador) obtido foi empregado na reação de transesterificação, onde no meio reacional utilizou-se óleo de soja, as condições de trabalho foi de temperatura a 80°C, razão molar metanol/óleo 20:1, duração de 3 horas, sob agitação e pressão ambiente em sistema de batelada a conversão chegou a aproximadamente 100%. Por outro lado quando o catalisador foi testado em fluxo contínuo e temperatura de 120°C houve conversão de 43,6% (Balbino e Marcio, 2010).

- Na reação de transesterificação com catalisadores heterogêneos foi utilizado o catalisador sílica com citrato de potássio (SiO_2 -K), onde foi aplicado o óleo de soja, razão molar álcool/óleo de 15:1, catalisador a 6% e 20% em relação a massa de óleo na transesterificação. Com 6% de catalisador a conversão em ésteres metílicos só foi detectada após 6 horas do início da reação e o maior teor de biodiesel ocorreu após 24 horas de reação, entretanto para a reação com 20% de catalisador os ésteres metílicos foram detectados já na primeira hora e a conversão máxima após 5 horas de reação (Souza et al., 2010).

Mediante a esse contexto, o objetivo deste trabalho foi fazer a impregnação com fluoreto de potássio (KF) no pó de vidro, SiO_2 -cristalina e SiO_2 -amorfa. E através da caracterização ter o conhecimento da estrutura e propriedades físico químicas das amostras e posterior utilização na reação de transesterificação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARO DOS CATALISADORES

As fontes de sílica foram obtidas comercialmente, sendo estas: cristalina (99% -Sigma Aldrich), com granulometria de 0,5-10 μm , sílica amorfa (Aerosil 380 Evonik) e pó de vidro, sendo este obtido em laboratório utilizando vidrarias quebradas que foram fragmentadas por moinho de bolas.

Para se realizar a impregnação com KF foi adicionado em balão de vidro de 250 mL de fundo redondo 15% (m/v) da fonte de SiO_2 em uma solução de 1,5 mol/L de KF (98% - Synth) sobre agitação mecânica e temperatura controlada a 80 °C em um sistema de refluxo fechado por 30 min. Após 30 min de reação fez-se o resfriamento da solução até aproximadamente 30 °C. Depois de alcançada a temperatura transferiu-se todo o conteúdo do balão para um béquer, utilizando água ultra-purificada para retirar todo o material presente na parede do balão.

Colocou-se o béquer em uma chapa de aquecimento com agitação para evaporar a água presente na solução. Depois de evaporado grande parte da água colocou-se o béquer na estufa á 110 °C por 24 h para se retirar o restante da água ainda presente. Posterior fez-se a cominuição do material com almofariz de porcelana até passagem completa em malha com abertura de 63 μm . As amostras foram mantidas no dessecador.

Os catalisadores obtidos sílica cristalina-KF (KF/ SiO_2 -crist.), KF/pó de vid. e sílica amorfa-KF (KF/ SiO_2 -am.) foram calcinados numa mufla com a seguinte rampa de aquecimento:

I) 3 °C/min até atingir 200 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 min; II) 3 °C/min até 280 °C, mantendo a temperatura por 60 min; III) 3°C/min até 520 °C permanecendo nesta temperatura por 240 min.

Após a calcinação as amostras foram denominadas: sílica cristalina-KF-calcinada (KF/ SiO_2 -crist.(c.)), pó de vidro-KF-calcinado (KF/pó de vid.(c.)), sílica amorfa-KF-calcinada (KF/ SiO_2 -am.(c.)), suporte cristalina calcinada (SiO_2 -crist.(c.)), suporte pó de vidro calcinado (pó de vid.(c.)), suporte amorfa calcinada (SiO_2 -am.(c.)).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Difração de Raio X (DRX): As análises foram realizadas em um Difrátômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando amostras na forma de pó. As leituras efetuadas no intervalo de 2θ entre 5° e 70°, com radiação Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando-se a 40 kV e 30 mA e varredura contínua a 1,5° por min.

Área Superficial Específica pelo método de BET: Para determinação da área superficial dos catalisadores envolvidos neste trabalho foi utilizado um equipamento Quantachrome Corporation modelo Nova-2000 que permite a verificação das propriedades texturais como área superficial específica, volume e diâmetro de poros. As amostras de SiO_2 -crist., SiO_2 -am. e o KF/pó de vid.(c) foram submetidas a esse processo durante 4 h a temperatura de 200 °C. Já o suporte e o catalisador de pó de vidro sem calcinar permaneceram durante 6h a 200 °C.

Análise Quantitativa de Basicidade: A análise quantitativa de basicidade foi feita por titulação com ácido benzóico. Pesou-se aproximadamente 0,15 g dos catalisadores KF/ SiO_2 -crist., KF/ SiO_2 -am., KF/pó de vid., KF/ SiO_2 -crist.(c.), KF/ SiO_2 -am.(c.), KF/pó de vid.(c.) e os suportes SiO_2 -crist., SiO_2 -am. e o pó de vidro. Adicionou-se 2 mL de cada indicador de Hammett em concentração 0,1% (mg.mL^{-1}) em metanol. Posteriormente colocou-se a solução na incubadora Shaker e deixou-se agitar por aproximadamente 30 min. Em seguida, fez-se a titulação com ácido benzóico. A análise foi realizada em duplicata.

Teste Catalítico-Transesterificação Utilizou-se um reator de aço inox com registro de

pressão autógena, agitação magnética e aquecimento por meio de um banho de óleo com registro de temperatura.

Na capela de exaustão adicionou-se no reator de aço inox 20 g de óleo de soja, 1 g de catalisador e 11,5 mL de metanol. O experimento obedecia a razão molar de óleo/metanol 1:12 e 5% m/m (catalisador/óleo).

Posteriormente o reator foi submerso em banho de óleo durante 1,5 h e sob temperatura de 70 °C. Após completar o tempo de reação o reator foi resfriado, retirado do banho de óleo e o produto reacional centrifugado por 10 min a 2500 rpm. Posteriormente as fases obtidas foram separadas e os ésteres metílicos tratados com 0,75 g de sulfato de sódio (99% - Fmaia) com o objetivo de retirar a umidade.

Novamente os ésteres metílicos foram centrifugados. O excesso de metanol foi eliminado por evaporação na temperatura de 90 °C.

Os ésteres metílicos foram analisados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H – Bruker Avance III, 9,4T, 400 MHz). Com base na análise quantitativa dos ésteres metílicos o percentual de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos foi determinado.

O cálculo de conversão foi feito de acordo com a equação descrita por (Knothe, 2000).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA – (BET)

Na Tabela 1 está presente a área superficial específica das amostras.

Tabela 1. Área Superficial Específica das amostras.

Área Superficial Específica (m ² /g)			
Amostra	Suporte	Após impregnação-KF	Após calcinação
Cristalina	9,338	7,390	3,975
Pó de vidro	4,236	5,762	4,198
Amorfa	359,319	4,722	4,495

Como era esperado a SiO₂-crist. e SiO₂-am., apresentaram menor área superficial após impregnação e calcinação, pois a impregnação com o KF ocupou a maior parte dos poros dos suportes.

Já no caso do pó de vidro depois da impregnação com KF a área superficial aumentou de 4,236 m²/ g para 5,762 m²/ g, possivelmente porque o vidro possui alta densidade, ou seja, baixíssima porosidade e a impregnação ocorreu na superfície, aumentando a rugosidade da mesma e sua área superficial. Ressaltando que, após a calcinação deste catalisador sua área superficial diminui para 4,198 m²/ g.

3.2 ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E ADSORÇÃO.

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores.

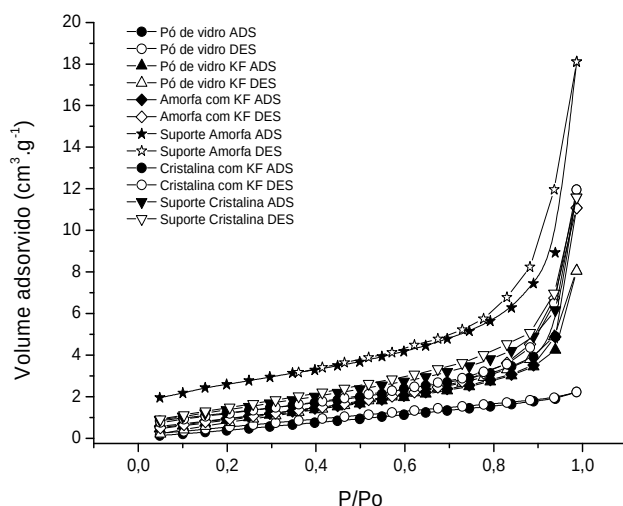


Figura 2. Isotermas de nitrogênio obtidas para os materiais KF/SiO₂-crist., KF/SiO₂-am., KF/pó de vid., KF/SiO₂-crist.(c.), KF/SiO₂-am.(c.), KF/pó de vid.(c.).

De acordo com a classificação da IUPAC essas isotermas são do tipo IV e V, e são obtidos na presença de sólidos mesoporos ($2 \text{ nm} < \varnothing_{\text{poroso}} \leq 50 \text{ nm}$). Quando uma curva de dessorção de uma isoterma não está sobreposta a curva de adsorção, a isoterma apresenta uma histerese. Esse fenômeno está associado à diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido (Mezalira, 2011).

3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As Figuras 3, 4 e 5, mostram os difratogramas obtidos para as amostras analisadas.

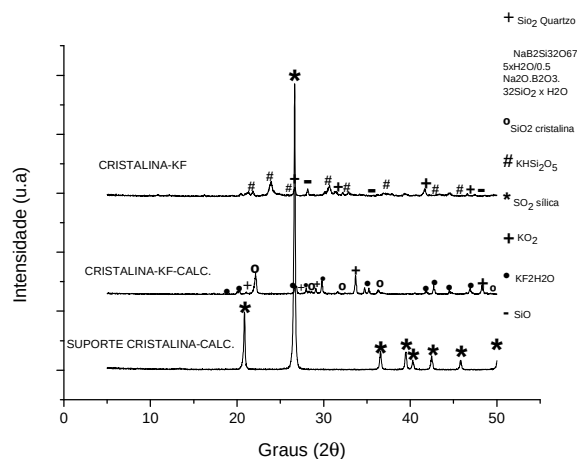


Figura 3. Difratogramas da SiO₂-crist., KF/SiO₂-crist. KF/SiO₂-crist.(c.).

Nos difratogramas da Figura 3 observa-se que o tratamento com KF diminui expressivamente a cristalinidade da sílica cristalina e que após a impregnação ocorre a presença da fase cristalina KHSi₂O₅.

A amostra KF/SiO₂-crist. (não calcinada) possui fase cristalina com K, H e Si, resultante da combinação do K com o Si e o H (sendo este último proveniente da água, uma vez que o tratamento com o sal torna o catalisador mais higroscópico). Após a calcinação há mudança para a fase cristalina KF.2H₂O.

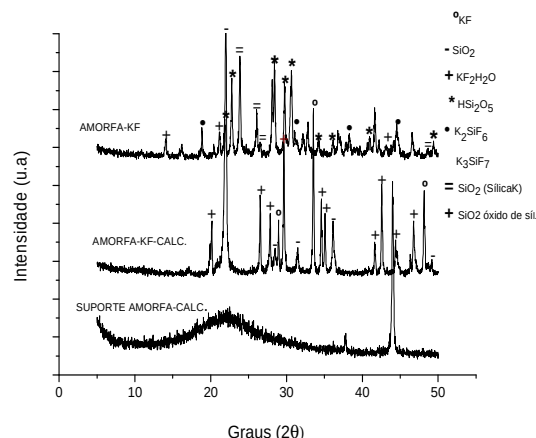


Figura 4. Difratomogramas do pó de vidro KF/pó de vid. e KF/ pó de vid.(c.).

A Figura 4 mostra os difratogramas da amostra de SiO_2 -am. antes e após o tratamento com KF. O KF também ataca a estrutura da sílica amorfa, aumentando bastante a cristalinidade e também ocorre a presença da fase cristalina KHSi_2O_5 . Após a calcinação ocorre mudança para a fase cristalina $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

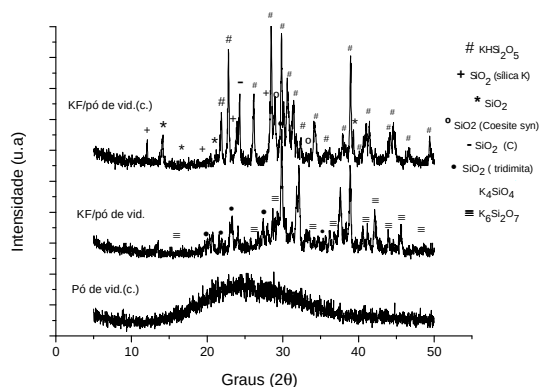


Figura 5. Difratomogramas da SiO_2 -am., KF/ SiO_2 -am. e KF/ SiO_2 -am.(c.).

Os difratogramas da Figura 5 mostram que o KF ataca a estrutura do vidro, aumentando neste caso a cristalinidade. Após impregnação ocorre a presença das fases cristalinas K_4SiO_4 e $\text{K}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. Após calcinação houve mudança para a fase cristalina KHSi_2O_5 (mesma das demais amostras não calcinadas).

3.4 ANÁLISE QUANTITATIVA DE BASICIDADE DOS CATALISADORES

Através da titulação foram obtidos os resultados de basicidade de cada amostra, sendo assim determinada a quantidade de sítios ativos básicos totais.

Estes resultados constam na Tabela 2, onde encontram-se os indicadores de Hammett.

Tabela 2. Basicidade e sítios básicos totais na superfície dos catalisadores

	Basicidade mmol/g						TOTAL
	Amarelo	Vermelho	Azul	Fenolf.	4-Nitro	2,4 Dinitro	
KF/pó de vid.	-	1,61	0,41	0,47	-	-	2,5
KF/SiO ₂ -crist.	-	1,62	0,37	0,31	-	-	2,3
KF/SiO ₂ -am.	-	0,89	0,3	0,14	-	-	1,33
KF/pó de vid.(c.)	-		0,16	0,12	-	-	0,28
KF/SiO ₂ -crist.(c.)		0,37	0,09	0,08	-	-	0,55
KF/SiO ₂ -am.(c.)	-	0,98	0,13	0,03	-	-	1,14
KF	-	-	-	-	-	-	-

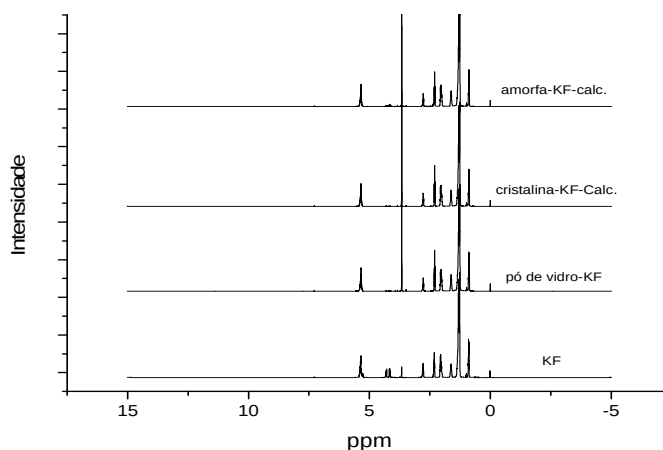
Verifica-se na Tabela 2 que ao adicionar os indicadores Amarelo Dimetil,4-Nitroanilina e 2,4 Dinitroanilina os catalisadores calcinados e não calcinados não apresentam basicidade, não sendo constatado sítios ativos básicos.

Já a amostra de KF/pó de vid. após sua calcinação passa a apresentar menor número de sítios ativos básicos, sendo encontrada em apenas duas faixas dos indicadores (Azul de Timol e Fenolftaleína). No entanto, em comparação com os cinco catalisadores restantes, KF/pó de vid., KF/SiO₂-crist., KF/SiO₂-am., KF/SiO₂-crist.(c.) e KF/SiO₂-am.(c.) , estes compreendem uma faixa de indicadores com maior pK_{BH} (Vermelho Neutro, Azul de Timol e Fenolftaleína).

O KF/pó de vid. apresenta maior basicidade total 2,5 mmol/g. Mas vale ressaltar que, após a calcinação todos os catalisadores diminuíram seus sítios ativos básicos, e a presença desses sítios ativos básicos com força elevada é importante na atividade catalítica dos materiais na reação de transesterificação por catálise alcalina.

3.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO - TESTE CATALÍTICO

Na reação de transesterificação analisa-se a capacidade que os catalisadores têm em converter triglicerídeos do óleo de soja em ésteres metílicos. Como pode-se observar na Figura 6 as amostras de ésteres metílicos foram analisadas por RMN 1H.

**Figura 6.** RMN¹H das amostras de ésteres metílicos e KF. Intensidade dos picos referentes aos ésteres metílicos.

A conversão em éster metílico está relacionada com a intensidade do pico observado em aproximadamente 3,6 e 4,0 ppm, referente ao éster metílico. Quanto maior este pico, maior é a taxa de conversão em ésteres metílicos.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de conversão em ésteres metílicos, baseados

na equação descrita por (Knothe, 2000).

Tabela 3. Porcentagem em conversão do triacilglicerol (óleo de soja) em ésteres metílicos

Amostra	Óleo/Álcool	% Catalisador (m/m)	Conversão em ésteres metílicos (%)
KF/pó de vid.	01:12	5%	98,3
KF/SiO ₂ -crist.	01:12	5%	*
KF/SiO ₂ -am.	01:12	5%	*
KF/pó de vid.(c.)	01:12	5%	*
KF/SiO ₂ -crist.(c.)	01:12	5%	98,6
KF/SiO ₂ -am.(c.)	01:12	5%	93,9
KF	01:12	-	12,5

*Não houve separação de fases.

Observa-se na Tabela 3 que os catalisadores KF/SiO₂-crist.(c.), KF/pó de vid. e KF/SiO₂-amorf.(c.) obtiveram conversões altas: 98,6%, 98,3% e 93,9%, respectivamente. Realizou-se também uma reação de transesterificação somente com o KF, onde não se observou a separação de fases, mas se obteve uma pequena porcentagem de ésteres metílicos, 12,5%, o que comprova que somente quando o KF está em contato com os suportes de sílica um número suficiente de sítios ativos é gerado com força básica adequada. Os demais catalisadores como o KF/pó de vid.(c.); KF/SiO₂-crist. e KF/SiO₂-am. não apresentaram atividade na reação de transesterificação.

4 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que, dentre os três tipos de catalisadores o KF/pó de vidro é o mais promissor, pois obteve alta conversão em ésteres metílicos, 98,3% sem precisar ser calcinado (menor gasto de energia) além de ser uma matéria prima barata. A KF/SiO₂-crist.(c.) e SiO₂-am.(c.), também tiveram alta conversão em ésteres metílicos 98,6% e 93,9%, porém, só houve conversão após calcinação.

Os ensaios de Basicidade com indicadores de Hammet revelaram que o KF/pó de vidro apresentou maior número de sítios ativos básicos 2,5mmol/ g e que a conversão em ésteres metílicos está diretamente ligada a basicidade de cada catalisador.

O KF interage com a matriz de sílica de distintas maneiras. Nos catalisadores onde as fases KF, K₄SiO₄ e K₆SiO₇ foram observados, houve conversão expressiva em ésteres metílicos. Nos catalisadores onde a fase KHSi₂O₅ foi observada não houve separação de fases entre os ésteres e a glicerina. Os catalisadores passam a ter menor basicidade após o processo de calcinação.

Ensaio de estabilidade química e física devem ser conduzidos para comprovarem a eficiência dos materiais como catalisadores heterogêneos.

REFERÊNCIAS

- ALVES, H. J.; ROCHA, A. M.; MONTEIRO, M. R.; MORETTI, C.; CABRELON, M. D.; SCHWENGBER, C. A.; MILINSK, M. C. Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production. *Applied Clay Science*, Palotina, 98-104, 2014.
- BLATT, G. G.; SANTO, N. B. L.; REZENDE, M. J. C. Transesterificação de óleo vegetal

usando fluoreto de potássio impregnado em argila brasileira como catalisador. *Sociedade Brasileira de Química*, Rio de Janeiro, 2012.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, Curitiba, Vol. 34, No. 3, p. 477-486, 2011.

CRIVELARO, V. M. *Estudo da reação de o-alkilação empregando o catalisador KF/alumina*. 53 f. Trabalho de Graduação, (Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

KNOTHE, G. Monitoring a processing transesterification reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *JAOCS*, v. 77, n. 5, p. 489-493, 2000.

MEZALIRA, D. J. Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol. 58 f. Trabalho de graduação, (Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RANUCCI, C. R.; ALVES, H. J.; KUGELMEIER, C. L.; SANTOS, K. G. Desempenho do catalisador KF-SiO₂ na síntese de biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, Vol. 3, p. 67-82, 2013.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, Curitiba, Vol. 3, No. 5, p. 385-405, 2011.

SANTOS, V. C. Estudo de catalisadores heterogêneos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da transesterificação de óleos vegetais. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SOARES, A. B.; REIS, A. B. *Emprego de KF/(CCA, Alumina e MCM-41) na esterificação do ácido oleico*. 4º ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA, 2011, Rio de Janeiro. ENTEQUI, 2011.

SCROCCARO, K. I.; TANOBE, V. O. A.; CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; WYPYCH, F. Impregnação do ácido 12-fosfotúngstico em sílica – parte i: determinação de parâmetros de impregnação, caracterização e avaliação da atividade catalítica. *Química Nova*, Curitiba, Vol. 35, No. 7, p. 1343-1347, 2012.

SOUZA, J. K. D. Síntese de catalisadores utilizando garrafa pet para a produção de biodiesel. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.