



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº PI 1107273-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 1107273-3

**(22) Data do Depósito:** 20/12/2011

**(43) Data da Publicação Nacional:** 10/11/2015

**(51) Classificação Internacional:** B01J 37/02; B01J 29/04; C07C 67/02.

**(52) Classificação CPC:** B01J 37/0201; B01J 29/049; B01J 2231/49; C07C 67/02; C07C 2521/16.

**(54) Título:** PROCESSO PARA A O PREPARO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO À BASE DE ARGILAS MODIFICADAS, USO DO CATALISADOR HETEROGÊNEO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

**(73) Titular:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: Rua XV de Novembro, 695, Curitiba, PR, BRASIL(BR), 80020-310

**(72) Inventor:** HELTON JOSÉ ALVES; ANDRÉ MARTA DA ROCHA; VINÍCIUS KOTHE.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 20/12/2011, observadas as condições legais

**Expedida em:** 20/10/2020

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



**PROCESSO PARA A O PREPARO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO À  
BASE DE ARGILAS MODIFICADAS, USO DO CATALISADOR HETEROGÊNEO  
NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

A presente invenção está relacionada ao processo de obtenção de  
5 um catalisador heterogêneo a partir da impregnação de sais inorgânicos na  
superfície de argilas *in natura*, sendo o catalisador desenvolvido utilizado em  
processos catalíticos para promover reações de transesterificação para a  
produção de biodiesel.

**FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

10 A utilização de biodiesel como combustível para motores de ignição por  
compressão tem sido uma potencial alternativa na substituição dos combustíveis  
fósseis por renováveis. As principais vantagens do biodiesel sobre o diesel de  
petróleo são: alto ponto de fulgor; menor emissão de material particulado,  
monóxido de carbono e dióxido de carbono; caráter não tóxico; biodegradabilidade  
15 e isenção de enxofre e compostos aromáticos. Tendo em vista o aumento  
expressivo do teor de biodiesel adicionado ao diesel que é comercializado no  
Brasil, passando de 3,0% em 2008 (B3) para 5,0% já em 2010 (B5), conforme  
"DOU – Diário Oficial da União, Conselho Nacional de Política Energética,  
Resolução N° 2 de 13 de Março de 2008, Seção 1, p. 82.", é emergencial o uso de  
20 tecnologias que permitam a produção em grande escala e ao mesmo tempo  
garantam a preservação do meio ambiente.

A produção de biodiesel é feita tradicionalmente pela reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal com alcoóis de baixo peso molecular, tais como metanol ou etanol, na presença de um catalisador homogêneo alcalino (ion alcóxido), conforme Equação 1.



Óleos e gorduras (animal ou vegetal) são predominantemente moléculas de triacilgliceróis, as quais são constituídas de três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa ligados a uma molécula de glicerol, conforme definido por Vicente G. et al.; "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems" *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297-305, 2004.

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia curta, média ou longa, podendo conter insaturações na cadeia, sendo dessa forma classificados como: ácidos graxos saturados e insaturados. Quando na presença de uma insaturação são chamados de monoinsaturado (AGMI) ou mais de polinsaturados (AGPI), vide o artigo de Fukuda, H. et al.; "Biodiesel fuel production by transesterification of oils" *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, p. 405-416, 2001.

A distribuição dos ácidos graxos nos óleos e gorduras variam de forma considerável. Os ácidos graxos mais comuns são os que apresentam na cadeia 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono e a distribuição desses pode variar dentro do

mesmo tipo de óleo devido ao tipo de matéria-prima, características de cada safra e ainda, entre as posições *sn-1*, *sn-2* e *sn-3* na molécula do triacilglicerol, conforme López, D. E. et al.; Applied Catalysis A: General, 295, 97-105, 2005.

Além dos óleos vegetais (soja, canola, crambe, girassol, linhaça, dendê, 5 pinhão manso, mamona, dentre outros), os óleos e gorduras de origem animal possíveis de serem transformadas em biodiesel são o sebo bovino, o óleo de peixe, gordura de frango, suíno, etc.

Geralmente, o hidróxido de sódio é utilizado no preparo do catalisador homogêneo (alcóxido de sódio) devido ao baixo custo e elevado nível de 10 conversão de triacilgliceróis em ésteres correspondentes de cadeias menores e glicerina (fase correspondente aos ésteres e fase glicerina praticamente imiscíveis).

Existe uma série de desvantagens inerentes ao uso de hidróxido de sódio no processo de produção de biodiesel, dentre as quais, pode-se destacar:

- 15 - reações paralelas indesejáveis que consomem parcialmente o catalisador alcalino, diminuem a conversão em biodiesel e dificultam as etapas de separação e purificação (formação de sabão);
- difícil remoção do catalisador, o que encarece o produto final;
- impossibilidade de reciclagem e geração de grande quantidade de rejeito;
- 20 - dificuldade de recuperação da glicerina (subproduto da reação).

Diferentemente do processo tradicional, o biodiesel pode ser produzido utilizando catalisadores heterogêneos. Pesquisas envolvendo o desenvolvimento

destes tipos de catalisadores têm recebido atenção crescente da comunidade científica nos últimos anos, vide artigo de Cordeiro, C. S. et al.; "Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)" Química Nova, 34(3), 477-486, 2011. As principais vantagens do emprego de catalisadores

5 heterogêneos são:

- facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional;

- recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação;

- recuperação do excesso de álcool por destilação e separação da glicerina

10 do biocombustível por decantação;

- ausência de reações paralelas como a de saponificação;

- possibilidade de reutilização do catalisador em novas reações.

Na catálise heterogênea o catalisador e os reagentes constituem fases separadas onde geralmente o catalisador é um sólido e os reagentes são líquidos.

15 Neste caso a reação química ocorre na interface entre as fases e a sua velocidade é, a princípio, proporcional à respectiva área disponível na superfície do catalisador. Os catalisadores heterogêneos podem ser classificados como ácidos ou básicos de acordo com a composição química apresentada e o arranjo dos átomos, sendo possível determinar o caráter ácido-base (Brønsted e/ou Lewis)

20 dos sítios ativos distribuídos na superfície do material, como descrito por Figueiredo, J. L. e Ribeiro, F. R. "Catálise Heterogênea". Lisboa: ed. Fundação Calouste Gulbenkian, p. 13, 1989.

Os catalisadores heterogêneos ácidos têm uma vasta aplicação em processos petroquímicos, por exemplo, no craqueamento e na isomerização de alcanos. No entanto, um grande interesse no estudo das propriedades básicas dos catalisadores sólidos tem surgido nos últimos anos, com destaque para o emprego

5 em reações orgânicas. Os catalisadores básicos mais utilizados em reações orgânicas são: catalisadores suportados sobre alumina, óxidos de zinco, magnésio e césio, resinas de troca iônica, hidrotalcitas, materiais de sílica com grupos aminos imobilizados, compósitos de silicato-amônio quaternário, zeólitas trocadas com cátions inorgânicos ou orgânicos, peneiras moleculares mesoporosas, dentre

10 outros. Entretanto, o uso de catalisadores heterogêneos básicos em reações de transesterificação foi pouco pesquisado até o momento. Uma das vantagens de utilizar catalisadores básicos na reação de transesterificação é a cinética favorável. A catálise ácida geralmente é cerca de seis vezes mais lenta do que a básica, de acordo com Dabdoub, M. J. et al.; "Biodiesel: visão crítica do status

15 atual e perspectivas na academia e na indústria" Química Nova, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

Nos últimos anos foram publicados vários trabalhos que tratam do tema, indicando que os catalisadores heterogêneos testados apresentaram potencial para a produção do biodiesel, promovendo a conversão de mais de 99,0% de

20 ésteres de ácidos graxos em biodiesel, sob condições variadas de temperatura, pressão, razão molar éster/álcool, concentração do catalisador e tempo de reação, dentre outras. De acordo com a publicação recente de uma revisão da bibliografia

relacionada ao tema por Cordeiro, C. S. et al. citado anteriormente, dentre os vários tipos de catalisadores heterogêneos aplicados à produção de biodiesel, os que apresentam maior potencial são: a) Zeólitas; b) Compostos de Coordenação; c) Líquidos Iônicos; d) Resinas Trocadoras de Íons; e) Ácidos e Bases Orgânicos; 5 f) Hidróxidos Duplos Lamelares e Óxidos Estruturados; g) Hidroxissais Lamelares e Carboxilatos Lamelares; h) Óxidos e Sais Inorgânicos. Entretanto, o elevado custo de síntese dos catalisadores e a baixa estabilidade no reuso são fatores decisivos que necessitam ser mais bem explorados pelos pesquisadores da área.

Dentre os inúmeros catalisadores conhecidos na literatura que atuam em 10 condições heterogêneas, cujas aplicações se estendem a diversos tipos de reações, merecem destaque aqueles preparados a partir de argilas, por possuírem baixo custo, elevada área superficial e estrutura mesoporosa (poros com diâmetro médio entre 2,0 e 50 nm), o que permite o fácil acesso das moléculas dos reagentes. Existe uma variedade de tratamentos conhecidos para modificar a 15 estrutura das argilas e incrementar suas propriedades, como também há uma diversidade de argilas disponíveis no Brasil e no mundo com composições químicas e mineralógicas distintas. Aliado a estas características, o baixo custo das argilas e a escassez de trabalhos na literatura sobre a temática em questão, justificam pesquisas para potencializar esta categoria de material como catalisador 20 heterogêneo, inclusive para a obtenção de biodiesel.

Com base na definição de Santos, P. S. "Ciência e Tecnologia de Argilas". São Paulo: ed. Edgard Blucher Ltda, 2ª ed., v. 1, p. 408, 1989, o termo "argila"

refere-se a um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade quando umedecido com água. As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas provenientes de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais.

- 5 Uma argila comum é composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são hidroxil-silicatos hidratados de alumínio e ferro, que podem conter certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais, as argilas contêm outros materiais e minerais, tais como: matéria orgânica, sais solúveis e partículas de
- 10 quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e eventualmente, minerais não cristalinos ou amorfos.

- A estrutura cristalina dos argilominerais é construída por grupos tetraédricos e octaédricos de átomos de oxigênio e grupos hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  nos grupos tetraédricos, e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,
- 15  $\text{Ti}^{4+}$  nos grupos octaédricos, podendo apresentar certo grau de substituição isomórfica. Os grupos tetraédricos estão ligados entre si formando hexágonos que se organizam em folhas contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas; essas folhas são usualmente chamadas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente.

- 20 Os argilominerais presentes em uma argila podem ser agrupados em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar, também chamados de filossilicatos e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa.



Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em duas famílias: a) de camadas 1:1 e b) de camadas 2:1. A nomenclatura 1:1 e 2:1 se refere ao número de folhas de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral.

5 Assim, o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1, enquanto que o empilhamento de duas folhas tetraédricas e entre elas uma folha octaédrica forma uma camada 2:1, conforme Gomes, C. F. "Argilas – O que são e para que servem" Lisboa: Fund. Calouste Gulbenkian, p. 457, 1988.

10 A maioria dos argilominerais tem estrutura lamelar, existindo subdivisões em função de propriedades estruturais, como: a) distância interplanar basal; b) grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária; c) possibilidade de expansão das camadas basais pela introdução de moléculas polares; e d) tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de  
15 um mesmo grupo.

Os argilominerais lamelares podem ser divididos em grupos principais, tais como: a) grupo da caulinita; b) grupo da esmectita; c) grupo da vermiculita; d) grupo das micas hidratadas; e) grupo das cloritas; f) grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas; entre outros. Para o desenvolvimento desta  
20 pesquisa o grupo da esmectita apresenta interesse particular, pois pertence à família dos argilominerais 2:1, com distância interplanar basal de 10 Å na forma anidra e de 12-15 Å na forma hidratada.

Comercialmente, as esmectitas brasileiras também são conhecidas como "bentonitas" e podem ser encontradas na forma sódica e cálcica, por causa dos cátions de compensação  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , respectivamente, que se posicionam entre as lamelas e são intercambiáveis, compensando o desbalanceamento elétrico  
5 provocado pela substituição isomórfica característica. O ion  $\text{Na}^+$  tem maior facilidade de hidratação do que o  $\text{Ca}^{2+}$ . Além disso, quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo ion sódio, de menor valência, apresentam-se mais afastadas devido à menor energia de interação, de modo a permitir a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica  
10 porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica.

O afastamento das lamelas de uma esmectita pode ocorrer por dois diferentes mecanismos: cristalino e osmótico. O primeiro é consequência da adsorção de camadas monomoleculares de água nas superfícies basais. A presença dessas  
15 camadas de água resulta em um aumento da distância basal de 10 para 15 Å. Este inchamento é consequência da hidratação dos cátions de compensação. O segundo mecanismo deve-se à diferença de pressão osmótica entre os espaços lamelares, resultando na penetração de mais água entre as lamelas e, consequentemente, em maior expansão. Tal processo pode aumentar  
20 bruscamente o espaçamento entre as lamelas para valores de 30-40 Å e continuar até algumas centenas, conforme Luckham, P. F. e Rossi, S. "The colloidal and

rheological properties of bentonite suspensions" *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, p. 43-92, 1999.

Dessa forma, a distância interlaminar pode ser aumentada de tal modo que possibilite um espaçamento das camadas basais equivalente às dimensões dos mesoporos (entre 20 e 500 Å).

As argilas naturais podem conter como impurezas diversos tipos de óxidos de ferro cristalinos ou amorfos, tais como: hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), além de outras formas combinadas, como a magnetita ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a ilmenita ( $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ ), de acordo com Leite, S. Q. M. et al.;

10 "Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato" *Quimica Nova*, 23(3), p. 297-302, 2000.

Normalmente, se observa um elevado teor de ferro na estrutura das argilas esmectíticas do Brasil, o que leva à diminuição da estabilidade térmica, sendo considerado na literatura como um limitante para o seu uso como catalisador, pois

15 contribui para o abaixamento da temperatura de desidroxilação.

O ferro pode estar presente nas esmectitas brasileiras tanto sob a forma de óxidos isolados quanto na forma de substituições isomórficas na rede cristalina. Geralmente, o ferro se apresenta em substituições isomórficas. Entretanto, é também possível que seja detectado fora da estrutura sob a forma de óxido ou

20 hidróxido nos agregados. Dependendo da composição mineralógica da esmectita (montmorilonita, nontronita, etc), a ocupação dos sítios octaédricos por Fe e não por Al pode variar, alterando a relação Fe/Al do argilomineral. Sendo assim, a

composição mineralógica da esmectita utilizada é um importante fator a se considerar de acordo com o tipo de aplicação desejada para a mesma.

No Brasil, as reservas de esmectitas são estimadas em 39 milhões de toneladas, concentrando-se nos estados da Paraíba (62%), São Paulo (28%),  
5 Bahia, Minas Gerais e Paraná (10%), conforme Trindade, M. H. P. A. "Bentonita"  
In.: Sumário Mineral 2000. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília.  
p. 31-32, 2000.

A estrutura cristalina original dos argilominerais pode ser alterada de forma controlada através de diversos tratamentos. Dentre os mais utilizados estão os  
10 tratamentos com ácidos minerais e os processos de intercalação e pilarização,  
vide os seguintes artigos de: Vaccari, A. "Clays and Catalysis: a Promising Future".  
Applied Clay Science, v. 14, p. 161-198, 1999; Leite, S. Q. M. et al.; "Pilarização  
de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na  
alquilação de benzeno com 1-dodeceno". Química Nova, v. 23, nº 2, p. 149-154,  
15 2000; Luna, F. J.; Schuchardt, U. "Argilas Pilarizadas – Uma Introdução". Química  
Nova, v. 22, n. 1, p. 104-109, 1999.

Os tratamentos realizados nas argilas viabilizam o seu uso como catalisadores em reações orgânicas porque aumentam a área superficial, potencializam os sítios ativos e facilitam o acesso das moléculas dos reagentes  
20 aos sítios ativos pelos mesoporos presentes na estrutura, conforme Centi, G.;  
Perathoner, S. "Catalysis by layered materials: A review. Microporous and  
Mesoporous Materials", v. 107, p. 3-15, 2008.

A esmectita é o argilomineral mais empregado em uma grande variedade de reações orgânicas, sendo estudada em reações de acilação de álcoois, fenóis, tióis e aminas, alquilação de Friedel-Crafts, acilação de Friedel-Crafts, oxidação de álcool a cetona, adição de Michael, esterificação, dentre outros, conforme os seguintes artigos: Cornelis, A. et al.; "Friedel-crafts acylations with modified clays as catalysts" *Catalysis Letters*, v. 6, p. 103-110, 1990; Li, T-S.; Li, A-X. "Montmorillonite clay catalysis. Part 10. K-10 and KSF-catalysed acylation of alcohols, phenols, thiols and amines: scope and limitation" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, p. 1913-1917, 1998; Kou, M. R. S. et al.; "Catalytic activity of pillared clays in methanol conversion" *Applied Catalysis A: General*, v. 6337, p. 1-13, 2002.

Especificamente com relação à reação de transesterificação, foi realizado um levantamento bibliográfico que resultou em pouquíssimos trabalhos que abordam o uso de argila como catalisador na transesterificação de óleos vegetais. Merece destaque o trabalho realizado por Bokade, V. V.; Yadav, G. D. "Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10)" *Trans. I Chem. E., Part B, Process Safety and Environmental Protection*, v. 85 (B5), p. 372-377, 2007, no qual foi avaliada a atividade catalítica da argila comercial K-10 (Fluka) previamente tratada com superácidos, em reações para a obtenção de biodiesel (catálise ácida). Os resultados obtidos por Bokade, V. V. e Yadav, G. D. foram considerados bons, uma vez que a conversão de triglicerídeos em ésteres

metilicos foi de 84,0%, utilizando 10% m/m do catalisador. Entretanto, o tratamento ácido da argila gera resíduos provenientes do ataque da espécie ácida à estrutura da argila, provocando perda das propriedades do material com o tempo, o que torna inviável o seu uso em grande escala.

- 5 Paralelamente, alguns trabalhos relatados na literatura evidenciam o uso do sal inorgânico fluoreto de potássio (KF), impregnado sobre suportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Boz, N. et al.; "Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  as catalyst" *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, p. 590-596, 2009; Endalew, A. K. et al.; "Inorganic
- 10 heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils" *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 2787-3809, 2011; Boey, P-L. et al.; "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review" *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 15-22, 2011), CaO (Wen, L. et al.; "Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese
- 15 tallow seed oil" *Fuel*, v. 89, p. 2267-2271, 2010), Zn-Al(O) (Xu, C. et al.; "On the study of KF/Zn(Al)O catalyst for biodiesel production from vegetable oil" *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 111-117, 2010), óxidos mistos de Ca-Al (Gao, L. et al.; "Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst" *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 1283-1288, 2010), CaO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Hu, S. et al.;
- 20 "Nano-magnetic catalyst KF/CaO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for biodiesel production" *Applied Energy*, v. 88, p. 2685-2690, 2011), aplicados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação para a produção de biodiesel, obtendo bons

resultados. Entretanto, a baixa estabilidade no reuso dos catalisadores e a produção dos suportes em processos onerosos, tornam estes catalisadores inviáveis economicamente. Um detalhe importante é que em todos os casos os catalisadores foram utilizados após calcinação em elevadas temperaturas.

5 De acordo com Zhu, J. H. et al.; "An investigation of KF modification to generate strong basic sites on NaY zeolite" *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 24, p. 19-28, 1998; e Verziu, M. et al.; "Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides – Evidences of the nature of the active site and catalytic performances" *Journal of Catalysis*, v. 10 263, p. 56-66, 2009; a atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos produzidos a partir da impregnação de KF sobre diversos suportes, se deve à formação de sítios ativos básicos distribuídos sobre a superfície do material, atribuídos à modificação da estrutura original do suporte quando em contato com os ions  $K^+$  e  $F^-$ , podendo formar novas fases cristalinas com cátions metálicos.

15 Segundo o artigo de Zhu, J. H. et al., citado anteriormente, a força básica de sítios ativos presentes em catalisadores heterogêneos podem ser medidas pelo uso de indicadores de Hammett, através do índice  $H_-$ , determinado por Kikuchi, N.; Yoneda, Y.; *Journal of Catalysis*, v. 21, p. 16, 1971, sendo que os experimentos realizados indicaram que a impregnação de suportes à base de  $SiO_2$  20 e  $Al_2O_3$  com KF, resulta na formação de materiais que contém sítios ativos básicos, apresentando força básica de 9,3  $H_-$  e >18,4  $H_-$ , respectivamente. Outros sais inorgânicos também podem exercer função semelhante à do KF na

modificação de suportes impregnados, sendo que a principal alteração provocada na substituição do KF por outra espécie salina é a força básica do ânion, que, por exemplo, pode variar de acordo com a seguinte ordem decrescente:  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ .

- 5 A produção de biodiesel requer processos de transesterificação que utilizem catalisadores alternativos de baixo custo e elevada estabilidade no reuso como as argilas modificadas preparadas a partir do processo descrito e reivindicado no presente pedido.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

- 10 De maneira geral, o processo catalítico à base de argilas modificadas para a produção de biodiesel de acordo com a invenção consiste em:
- a) obter um catalisador sólido a partir da impregnação de sais inorgânicos sobre a superfície de argilas *in natura*;
  - b) promover a reação entre um éster e um álcool por transesterificação
- 15 envolvendo quantidade ideal do catalisador de a);
- c) manter a mistura reacional de b) sob aquecimento, agitação magnética (ou mecânica) e período de tempo suficiente para que os produtos sejam formados adequadamente;
  - d) separar a fase sólida (correspondente ao catalisador) do meio reacional,
- 20 tratando a mesma com solvente apropriado para remoção de resíduos provenientes da fase orgânica, podendo ser utilizada em novos ciclos reacionais;



e) após o término do tempo de reação, separar a fase líquida (orgânica) composta por biodiesel (ésteres alquílicos) e glicerina, obtida com rendimentos superiores e em condições reacionais mais brandas do que quando utilizados os demais catalisadores do estado da técnica, ou outro tipo de reação de transesterificação

5 na presença ou ausência de catalisadores;

f) remover o excesso de álcool presente na fase orgânica por destilação simples ou a vácuo, podendo ou não utilizar solvente apropriado.

Dessa forma, a presente invenção compreende um processo catalítico à base de argilas modificadas para a produção de biodiesel na presença de um catalisador que é uma argila esmectítica *in natura* modificada pela impregnação de fluoreto de potássio (KF) à superfície da argila.

A presente invenção também prevê um processo catalítico à base de argilas modificadas para a produção de biodiesel na presença de um catalisador que pode ser obtido a partir de outros tipos de argilas *in natura* com composição química e mineralógica variada, sendo estas impregnadas com KF ou com outros tipos de sais inorgânicos que resultam da combinação entre os ânions que provêm de elementos químicos do grupo dos halogênios da tabela periódica e os cátions dos grupos dos metais alcalinos e dos metais alcalinos-terrosos.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

20 A FIGURA 1 mostra uma representação do sistema reacional utilizado na reação de transesterificação para a produção de biodiesel na presença dos catalisadores heterogêneos desenvolvidos. As Figuras 1A e 1B mostram o sistema

reacional sendo montado e a Figura 1 C mostra o reator imerso em banho termostaticado.

A FIGURA 2 revela as micrografias obtidas em MEV de partículas de argila esmectítica *in natura* (ARG) antes (Figura 2A) e após tratamento com KF (Figura 5 2B).

A FIGURA 3 revela as micrografias obtidas em MEV de partículas da "fração fina" (ARG-F) extraída da argila esmectítica *in natura* (ARG), antes (Figura 3A) e após tratamento com KF (Figura 3B).

A FIGURA 4 revela as micrografias obtidas em MEV de partículas da 10 "fração grossa" (ARG-G) extraída da argila esmectítica *in natura* (ARG), antes (Figura 4A) e após tratamento com KF (Figura 4B).

A FIGURA 5A mostra os difratogramas de raios X da argila esmectítica *in natura* (ARG), da "fração fina" de ARG (ARG-F) e da "fração grossa" de ARG (ARG-G). A Figura 5B mostra o difratograma de raios X da argila esmectítica *in* 15 *natura* (ARG), comparando este com os demais difratogramas dos catalisadores preparados a partir da impregnação de ARG, ARG-F e ARG-G com KF.

A FIGURA 6A mostra as isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> da argila esmectítica *in natura* (ARG) e de ARG impregnada com KF (KF/ARG).

A FIGURA 7 mostra os espectros de <sup>1</sup>H RMN do óleo de soja e das frações 20 correspondentes aos biodieseis produzidos na presença da argila esmectítica *in natura* (ARG) e do catalisador obtido após impregnação de ARG com KF (KF/ARG).

A FIGURA 8 mostra os espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos biodieseis produzidos na presença dos catalisadores obtidos após impregnação de KF sobre a "fração fina" da argila esmectítica *in natura* (KF/ARG-F) e sobre "fração grossa" (KF/ARG-G).

A FIGURA 9 revela as micrografias obtidas em MEV de partículas do catalisador obtido pelo tratamento da argila esmectítica *in natura* com KF (KF/ARG), após o primeiro e segundo ciclos reacionais (Figuras 9A e 9B, respectivamente) realizados sob as seguintes condições: razão molar óleo de soja/metanol de 1:9,  $60^\circ\text{C}$ , 20% m/m de catalisador e 1 hora de duração.

A FIGURA 10 mostra os difratogramas de raios X da argila esmectítica *in natura* (ARG) e do catalisador preparado a partir do tratamento da argila esmectítica *in natura* com KF (KF/ARG), comparando-os com os difratogramas das amostras de KF/ARG obtidas após o primeiro e segundo ciclos reacionais realizados sob as seguintes condições: razão molar óleo de soja/metanol de 1:9,  $60^\circ\text{C}$ , 20% m/m de catalisador e 1 hora de duração.

## 15 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

1) Processo para Preparação dos Catalisadores à Base de Argilas Modificadas.

Na preparação dos catalisadores foram utilizados dois métodos relativamente simples, cujos procedimentos são executados em condições brandas.

### Método 1

a) Processamento da argila *in natura*: 2,0 kg de argila esmectítica (bentonita) *in natura* (forma bruta), proveniente do estado do Paraná, são levados a um britador de mandíbulas com abertura de 0,5 cm. Em seguida, o material obtido é homogeneizado e quarteado. Após o quarteamento, a amostra deve ser moída a úmido em um gira moinho horizontal, composto com jarro de porcelana e esferas de alumina, até passagem completa da suspensão obtida em peneira #325 mesh. Na sequência, a amostra é seca em estufa elétrica a 110°C por 24 horas e desaglomerada com o auxílio de um almofariz e pistilo até passagem de toda a massa em peneira #60 mesh e o pó obtido mantido em dessecador. A amostra nesta etapa é denominada ARG.

b) Impregnação da argila *in natura* com KF: é preparada uma suspensão de 20% m/v de argila *in natura*, processada conforme o Método 1 (a), em solução aquosa (água destilada) de KF 1,5 mol.L<sup>-1</sup>, sendo mantida sob agitação magnética constante à temperatura ambiente por 30 minutos. A suspensão é aquecida para a remoção da água e o material obtido submetido à secagem completa em estufa elétrica na temperatura de 110°C por 24 horas. O material seco deve ser desaglomerado com o auxílio de um almofariz e pistilo até passagem de toda a massa em peneira #60 mesh e o pó obtido mantido em dessecador até o uso.

### Método 2

Primeiramente, é preparada uma suspensão aquosa de argila esmectítica *in natura*, sendo a argila obtida conforme descrito no Método 1 (a), com concentração de sólidos de 2,3% m/v. A suspensão é agitada mecanicamente

durante o tempo de 30 min e transferida para provetas graduadas de vidro com volume de 1000 mL e dimensões previamente conhecidas. Com base na Lei de Stokes, descrita no artigo de Ogata, P. et al.; "Efeito do teor de aditivos e bentonita sobre a facilidade de peneiramento e sedimentação de esmaltes cerâmicos" 5 Cerâmica Industrial, v. 13, n. 4, p. 19-21, 2008, que determina a velocidade de decantação de partículas em um meio viscoso, os diferentes tipos de partículas que compõem as argilas (fração plástica: rica argilominerais / menor densidade; e fração não-plástica: composta por quartzo, feldspatos, e outros / maior densidade) sedimentam no interior das provetas com o passar do tempo, de acordo com a 10 densidade apresentada por cada um, sendo possível realizar a separação das partículas mais finas (argilominerais) por aspiração do sobrenadante após intervalo de tempo previamente calculado.

Na sequência, após 144 horas, separam-se as partículas sólidas contidas no sobrenadante utilizando uma pipeta, sendo estas denominadas "fração fina" 15 (plástica), e para a "fração grossa" (não-plástica) o volume superior da proveta é descartado, separando-se somente o conteúdo da parte inferior da proveta. As frações selecionadas e denominadas ARG-F ("fração fina") e ARG-G ("fração grossa"), são secas em estufa elétrica a 110°C por 24 horas, e posteriormente, desaglomeradas com auxílio de um almofariz e pistilo até passagem de toda a 20 massa em peneira #60 mesh. As distintas frações obtidas a partir da argila *in natura*, devem ser mantidas em dessecador até serem submetidas ao processo de

impregnação com o sal inorgânico, utilizando os mesmos procedimentos descritos no Método 1 (b).

## 2) Caracterização dos Catalisadores

Tanto a argila *in natura* (ARG), quanto os catalisadores sólidos obtidos a partir do Método 1 (argila modificada, denominada KF/ARG) e do Método 2 ("fração fina", denominada KF/ARG-F e "fração grossa", denominada KF/ARG-G) são caracterizadas por: microscopia eletrônica de varredura (MEV, Leo Stereoscan 440) utilizando o módulo BSE (elétrons retroespalhados); difratometria de raios X (DRX, Siemens Kristalloflex), utilizando a técnica do pó, no intervalo  $4^{\circ} < 2\theta < 40^{\circ}$ , com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de  $0,5^{\circ}/\text{min}$ . As amostras ARG e KF/ARG são caracterizadas por: fisissorção de  $\text{N}_2$  realizada na temperatura do  $\text{N}_2$  líquido utilizando um equipamento Quantachrome Co. (Nova-1200) com tratamento prévio das amostras a vácuo, sob temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  por 2 horas.

A amostra ARG é analisada por fluorescência de raios X (FRX, Philips MagiX Spectrometer) para determinação da composição química.

## 3) Reação de Transesterificação para a Produção de Biodiesel

O procedimento adotado para a conversão de ésteres de ácidos graxos em biodiesel (transesterificação) é descrito a seguir: os catalisadores sólidos são testados quanto à atividade catalítica na reação de transesterificação de óleo de vegetal para a produção de biodiesel. Os reagentes compostos por óleo de soja comercial e metanol, juntamente com 20% m/m de catalisador sólido foram

transferidos para um reator de aço inox com volume útil de 50 mL (Figura 1),  
respeitando a razão molar óleo/álcool de 1:9. O reator utilizado (Figura 1A e 1B) é  
composto por uma base (10) que é rosqueada a uma tampa (20) na qual encontra-  
se acoplado um manômetro (30) para registro da pressão autógena, atribuída ao  
5 componente mais volátil presente na reação (álcool). A reação é conduzida a 60  
°C, utilizando um banho termostatzado de óleo (50) para o aquecimento do reator  
e um termômetro (60) para o registro da temperatura do banho, sob agitação com  
barra magnética (40) durante o tempo de 1 hora. A pressão observada no  
manômetro é de 2 bar, quando utilizado o metanol na reação. Após resfriamento  
10 com redução da pressão, o reator é aberto material sólido é separado do meio  
reacional por filtração a vácuo e a fase orgânica submetida à centrifugação a 3000  
rpm, durante 10 min, para a separação das fases biodiesel e glicerina. As fases  
correspondentes ao biodiesel e à glicerina são separadas utilizando uma pipeta de  
vidro, e na sequência, a fase biodiesel é levada para um evaporador rotatório a  
15 vácuo, para a retirada do excesso de metanol.

Uma alíquota do biodiesel é avaliada por Espectroscopia de Ressonância  
Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN – Bruker ARX-400, 400 MHz) através  
da análise quantitativa dos ésteres metílicos presentes, sendo possível determinar  
a taxa de conversão do óleo vegetal nos seus respectivos ésteres alquílicos de  
20 ácidos graxos. A amostra de biodiesel é colocada em um tubo de ressonância  
magnética, utilizando clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente. Os espectros  
são processados através de softwares específicos e avaliados conforme as

integrações dos sinais correspondentes ao óleo vegetal e aos ésteres metílicos. O sinal relativo aos hidrogênios do grupo  $-OCH_3$  em  $\delta = 3,6$  ppm é característico dos ésteres metílicos.

#### 4) Caracterização dos Catalisadores Após o Uso

- 5 Após a separação por filtração a vácuo os catalisadores sólidos são lavados com 200 mL de acetona e secos em estufa elétrica à  $110^\circ\text{C}$  por 24 horas. O material é retirado da estufa e mantido em dessecador até sua reutilização em uma nova reação, conforme 3).

10 Para avaliar a estabilidade do catalisador uma fração mássica dos catalisadores recuperados é caracterizada pelas técnicas de MEV e DRX, conforme procedimento descrito em 2). Além destas técnicas é realizado o acompanhamento da massa do catalisador após cada ciclo reacional.

#### 5) Resultados

15 A análise química da amostra ARG, realizada por FRX, indicou que a argila esmectítica *in natura* possui 0,3% de  $K_2O$ , 0,4% de  $TiO_2$ , 0,9% de  $CaO$ , 2,9% de  $MgO$ , 4,3% de  $Na_2O$ , 5,7% de  $Fe_2O_3$ , 18,7% de  $Al_2O_3$  e 66,8% de  $SiO_2$ , sendo uma composição típica de uma argila esmectítica.

20 De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 2, nota-se que a textura das partículas/aglomerados da argila *in natura* (ARG) foi modificada significativamente após o tratamento com KF (Método 1), sendo possível observar uma elevada rugosidade superficial da amostra KF/ARG (Figura 2B) quando comparada com a amostra ARG (Figura 2A). Na Figura 2B, são observados ainda



pequenos cristais alongados com aspecto liso dispersos entre a superfície original das partículas/aglomerados da argila e o material impregnado pelo tratamento. As micrografias das Figuras 3B (KF/ARG-F) e 4B (KF/ARG-G) também revelam que houve alteração expressiva da textura superficial das frações "fina" e "grossa",  
5 Figuras 3A (ARG-F) e 4A (ARG-G) respectivamente, obtidas pelo Método 2, após tratamento com KF. Os cristais observados na amostra KF/ARG continuaram sendo visualizados nas amostras KF/ARG-F e KF/ARG-G.

Na Figura 5A as fases cristalinas identificadas nas amostras ARG e ARG-F e ARG-G foram: Montmorilonita ( $\text{Na-Mg-Al-Si}_4\text{O}_{11}$ ), Albita ( $\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$ ) e Quartzo  
10 ( $\text{SiO}_2$ ); que são fases cristalinas comumente encontradas em argilas esmectíticas sódicas (bentonitas). Entretanto, nota-se que os picos cristalinos atribuídos à fase Montmorilonita são mais intensos na amostra ARG-F, enquanto que os picos cristalinos que identificam a fase Quartzo são mais intensos na amostra ARG-G, o que comprova que o Método 2 permitiu a obtenção de uma fração da amostra  
15 ARG rica em argilominerais como a Montmorilonita (ARG-F) e também uma fração rica em Quartzo (ARG-G).

Em função do tratamento realizado com KF em ARG, ARG-F e ARG-G, alguns picos atribuídos às fases cristalinas originais da argila reduziram de intensidade, e/ou sofreram algum deslocamento em  $2\theta$ , sendo observado ainda  
20 que de um modo geral as amostras KF/ARG, KF/ARG-F e KF/ARG-G (Figura 5B) ficaram mais amorfas. Além disso, nota-se nos difratogramas das amostras obtidas após tratamento com KF (Figura 5B), a presença de uma nova fase

cristalina distinta das demais fases identificadas na Figura 5A. Esta nova fase cristalina  $K_2FeF_4$  resulta da impregnação reativa de KF (solução concentrada em ions  $K^+$  e  $F^-$ ) com o Fe contido na estrutura da argila *in natura*. É possível que os cristais observados nas micrografias obtidas no MEV (Figuras 2B, 3B e 4B) estejam associados à formação desta nova fase cristalina identificada. Vale destacar que não foram observados picos referentes à fase cristalina de KF indicando que o sal reagiu completamente com a estrutura da argila.

A interação entre o sal inorgânico e a estrutura da argila formando uma nova fase cristalina pode contribuir para o aumento da estabilidade do catalisador, evitando sua lixívia ao longo da reação ou durante a lavagem do catalisador com solvente para reutilizá-lo.

Os resultados apresentados na Tabela 1 e as isotermas de adsorção/dessorção obtidas pela técnica de fisissorção de  $N_2$  (Figura 6A) indicam que a amostra ARG possui área superficial igual a  $17,9 \text{ m}^2/\text{g}$  e baixo volume de poros, respectivamente. De acordo com as características da isoterma, a mesma é classificada como tipo II segundo a IUPAC (Pure Appl. Chem., v. 31, p. 578, 1978) sendo característica de materiais não porosos, mesoporosos ( $20 - 500 \text{ \AA}$ ) ou macroporosos ( $> 500 \text{ \AA}$ ), com poros do tipo fenda. Após o tratamento de ARG com KF a área superficial do catalisador caiu drasticamente para  $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$  (Tabela 1) e o volume de poros praticamente zerou (Figura 6B), possivelmente porque a impregnação de KF sobre a superfície da argila impediu o acesso aos poros de ARG.

TABELA 1

	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)
ARG	17,9	0,038
KF/ARG	0,74	0,0021

5

Conforme apontam os resultados contidos na Tabela 2 e nas Figuras 7 e 8, os catalisadores heterogêneos empregados desenvolveram excelente atividade catalítica na reação de transesterificação, convertendo com eficiência os triacilgliceróis presentes no óleo de soja utilizado, em ésteres metílicos, caracterizando assim a amostra analisada como sendo biodiesel. Para todos os tipos de catalisadores preparados (KF-ARG, KF-ARG-F e KF-ARG-G) e aplicados nas reações utilizando razão molar óleo de soja/metanol de 1:9, 60°C, 20% m/m de catalisador e 1 hora de duração, a taxa de conversão alcançada foi de 100%.

Nos espectros de <sup>1</sup>H RMN dos biodieseis produzidos utilizando estes catalisadores (Figuras 7 e 8), observa-se a presença de sinais atribuídos aos hidrogênios do grupo -OCH<sub>3</sub> em δ = 3,6 ppm, característicos dos ésteres metílicos. Já no espectro do biodiesel produzido utilizando a argila *in natura* (ARG), este sinal aparece discreto uma vez que a taxa de conversão observada foi de apenas 3,3% (Tabela 2), evidenciando que a argila *in natura* possui baixíssima atividade catalítica, e que a modificação da estrutura da argila pela impregnação reativa com KF realmente levou à produção de catalisadores

20

heterogêneos com elevada atividade catalítica na reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

**TABELA 2**

Catalisador	Taxa conversão (%)
ARG	3,3
KF/ARG	100
KF/ARG-F	100
KF/ARG-G	100

Vale destacar ainda que foram conduzidos ensaios reacionais com óleo de soja e metanol, sob as mesmas condições utilizadas com os catalisadores (KF-ARG, KF-ARG-F e KF-ARG-G), porém na presença de KF puro, previamente seco. Neste caso, não houve conversão dos triacilgliceróis em ésteres metílicos.

Como todas as conversões atingiram 100%, foi comprovado que a interação do KF com as distintas frações de ARG (ARG-F e ARG-G), que por sua vez possuem composições químicas e mineralógicas diferentes, ocorre de maneira efetiva nas condições avaliadas, havendo sempre a formação da fase cristalina  $K_2FeF_4$ , excluindo uma possível seletividade na interação do sal com os distintos tipos de partículas que compõem a argila.

Os resultados sugerem que a atividade catalítica do catalisador KF/ARG está associada à ação dos íons fluoreto sobre a estrutura da argila durante o preparo do catalisador. A interação entre o KF e a argila provavelmente consiste no ataque preferencial dos íons fluoreto ao silício, ao alumínio e ao ferro,

presentes na estrutura da argila, de acordo com Fujita, S. I. et al.; "Mesoporous smectites incorporated with alkali metal cations as solid base catalysts" *Applied Catalysis A: General*, v. 313, p. 151-159, 2006.

Neste caso os sítios ativos básicos gerados correspondem aos próprios  
5 ions fluoreto (F<sup>-</sup>) e aos oxigênios (com carga negativa) localizados nas proximidades dos ions fluoreto, sendo que a presença dos cátions K<sup>+</sup> distribuídos ao redor dos sítios ativos é determinante para gerar a basicidade do catalisador, de acordo com Verziu, M. et al.; "Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides – Evidences of the nature  
10 of the active site and catalytic performances" *Journal of Catalysis*, v. 263, p. 56-66, 2009.

Neste sentido a substituição do KF por outros tipos de sais inorgânicos que resultam da combinação entre os ânions que provêm de elementos químicos do grupo dos halogênios da tabela periódica (flúor, cloro, bromo e iodo) e os cátions  
15 dos grupos dos metais alcalinos (lítio, sódio, potássio, rubídio e césio) e dos metais alcalinos-terrosos (berílio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário) também podem ser utilizados, pois atuam de maneira similar ao KF, porém podem gerar sítios ativos com força básica variada.

De acordo com a composição química da argila, a relação Si/Al pode ser  
20 alterada, implicando na mudança do caráter ácido-base de sua superfície, o que é fundamental para determinar o número de sítios ativos disponíveis e a intensidade da força básica gerada nos mesmos pela interação com a espécie impregnada.

Após o primeiro e segundo ciclo reacional o aspecto das partículas do catalisador KF/ARG (Figuras 9A e 9B, respectivamente) continuou semelhante ao observado antes do seu primeiro uso, preservando sua estrutura original (Figura 10) e apresentando perda de massa sempre inferior a 8% após cada ciclo reacional, o que pode estar associado às perdas durante as operações unitárias executadas para a recuperação do catalisador.

Tendo em vista que os catalisadores inéditos desenvolvidos são preparados a partir de matérias-primas de baixo custo, por um processo relativamente simples que não necessita da etapa de calcinação em elevadas temperaturas, e que os mesmos além de possuir elevada atividade catalítica na reação de transesterificação para a produção de biodiesel em condições brandas, apresentam estabilidade no reuso, são adequados para serem utilizados em escala industrial de acordo com o processo detalhado e reivindicado nesta invenção.

Deve ficar claro para os especialistas que os catalisadores desenvolvidos também são úteis para a reação de transesterificação de outros óleos vegetais como o óleo de canola, crambe, girassol, linhaça, dendê, pinhão manso, mamona, como também gorduras animais, sebos, resíduos graxos de abatedouros de aves, suínos, peixes, bovinos.

## REIVINDICAÇÕES

1 - Processo para o Preparo de Catalisador Heterogêneo a base de Argilas Modificadas **caracterizado por** obter um catalisador sólido, sem nenhum tipo de tratamento térmico acima de 120 °C, a partir da impregnação do sal inorgânico fluoreto de potássio (KF) sobre a superfície de argilas esmectíticas *in natura* tanto de origem brasileira ou estrangeira, com composição mineralógica rica em argilominerais associados à minerais acessórios como quartzo, albita, feldspato, hematita, e demais minerais que possuem ferro em sua composição química.

2 - Processo para o Preparo de Catalisador Heterogêneo a base de Argilas Modificadas, conforme reivindicação 1, **caracterizado pelas** argilas esmectíticas *in natura*, também conhecida como bentonitas, apresentarem as seguintes composições químicas (% m/m): 0,3% de K<sub>2</sub>O (podendo variar de 0% a 20%); 0,4% de TiO<sub>2</sub> (podendo variar de 0% a 10%); 0,9% de CaO (podendo variar de 0% a 10%); 2,9% de MgO (podendo variar de 0% a 10%); 4,3% de Na<sub>2</sub>O (podendo variar de 0% a 20%); 5,7% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (podendo variar de 0% a 20%); 18,7% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (podendo variar de 10% a 60); 66,8% de SiO<sub>2</sub> (podendo variar de 40% a 90%).

3 - Processo para o Preparo de Catalisador Heterogêneo a base de Argilas Modificadas, conforme reivindicação 1 e 2, **caracterizado pela** argila *in natura* após ser extraída da natureza, passar pelo seguinte processamento sequencial: secagem a 110 °C por 24 horas; uso de britador de mandíbulas com abertura de 0,5 cm; homogeneização e quarteamento; moagem a úmido em moinho horizontal, composto com jarro de porcelana e esferas de alumina, até passagem completa em

peneira #325 mesh; secagem a 110 °C por 24 horas; desaglomeração em almofariz até passagem completa em peneira #60 mesh.

4 - Processo para o Preparo de Catalisador Heterogêneo a base de Argilas Modificadas, conforme reivindicação 1, 2 e 3, **caracterizado por** preparar o catalisador heterogêneo a partir de uma suspensão aquosa de 20% m/v de argila *in natura*, podendo sofrer variação entre 1% e 50% m/v na concentração da suspensão, em solução de KF com concentração de 1,5 mol.L<sup>-1</sup>, podendo sofrer variação entre 0,1 e 3,0 mol.L<sup>-1</sup> na concentração da solução, sendo mantidas sob agitação constante à temperatura ambiente por 30 minutos, seja esta agitação magnética, mecânica ou sob pressão reduzida (evaporador rotativo). A suspensão resultante levada a um evaporador rotativo para a remoção da água e o material sólido submetido à secagem completa em estufa elétrica na temperatura de 110 °C por 24 horas, sendo desaglomerado em almofariz até passagem completa em peneira #80 mesh e o pó obtido mantido em dessecador até o uso.

5 - Processo para o Preparo de Catalisador Heterogêneo a base de Argilas Modificadas, conforme reivindicações 1, 3 e 4, **caracterizado pelo** catalisador heterogêneo, apresentar uma nova fase cristalina K<sub>2</sub>FeF<sub>4</sub> distinta das demais fases características da estrutura original da argila *in natura*.

6 - Uso do Catalisador Heterogêneo no Processo de Produção de Biodiesel **caracterizado por** promover a reação entre um éster e um álcool por transesterificação, empregando-se o catalisador obtido a partir da impregnação de KF sobre a superfície de argilas bentoníticas in



natura, conforme as reivindicações 1, 2, 3, 4 e 5, envolvendo as seguintes etapas:

a) promover a reação entre um éster e um álcool com razão molar de 1:9 (podendo variar de 1:6 a 1:100), por transesterificação, envolvendo a quantidade de catalisador de 20% m/m (podendo variar entre 2 e 50% m/m).

b) manter a mistura reacional de a) sob aquecimento de 70 °C (podendo variar entre 25 e 160 °C), agitação magnética (ou mecânica) e período de 1 hora de reação (podendo variar de 15 min a 8 horas);

c) separar a fase sólida (correspondente ao catalisador) do meio reacional, tratando a mesma com solvente apropriado para remoção de resíduos provenientes da fase orgânica, podendo ser utilizada em novos ciclos reacionais;

d) após o término do tempo de reação, separar a fase líquida (orgânica) composta por biodiesel (ésteres alquílicos) e glicerina.

e) remover o excesso de álcool presente na fase orgânica por destilação simples ou a vácuo, podendo ou não utilizar solvente apropriado.

7 - Uso do Catalisador Heterogêneo no Processo de Produção de Biodiesel, conforme reivindicação 13, **caracterizado pela** reação de transesterificação ser a reação que ocorre entre um éster de ácido graxo de elevado peso molecular apresentando entre 14 e 64 átomos de carbono e um álcool de cadeia curta apresentando entre 1 e 3 átomos de carbono.

8 - Uso do Catalisador Heterogêneo no Processo de Produção de Biodiesel, conforme reivindicações 6 e 7, **caracterizado pelo** ácido graxo ser de origem vegetal ou animal.

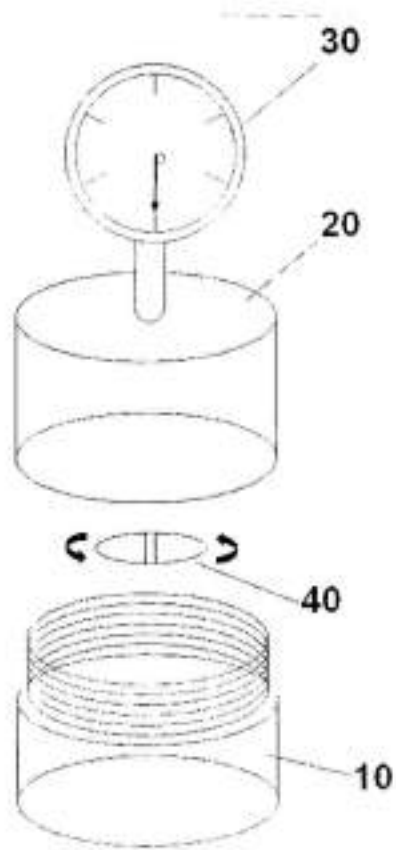


FIG. 1A

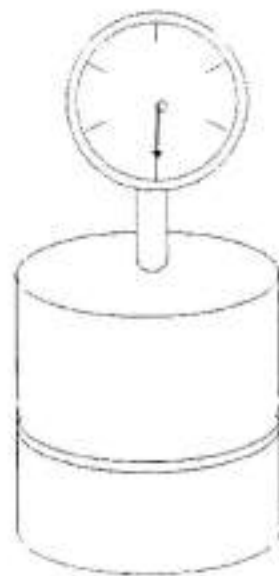


FIG. 1B

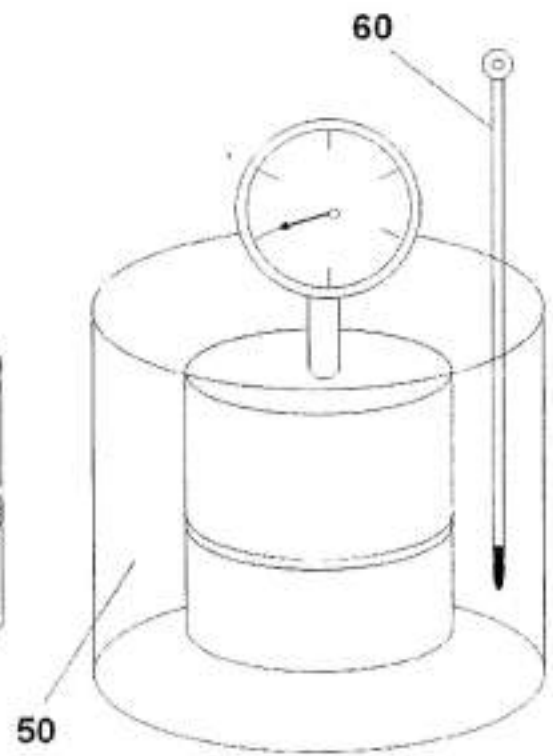


FIG. 1C

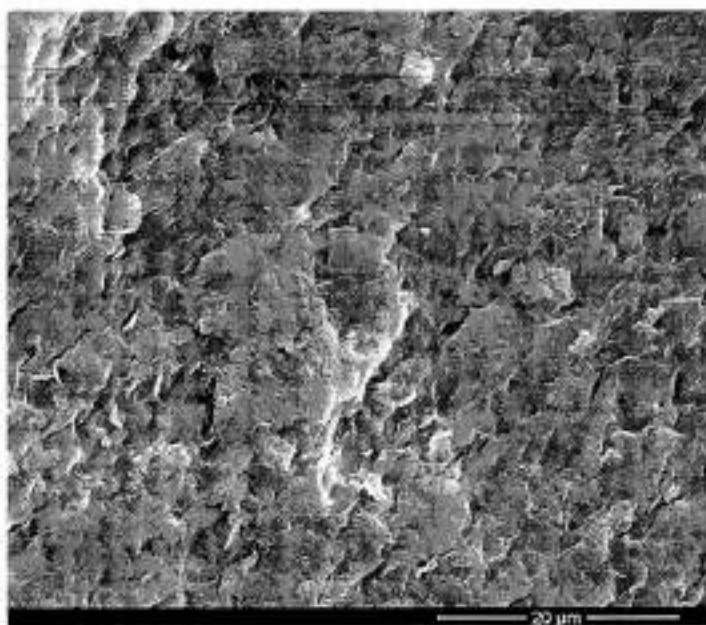


FIG. 2A

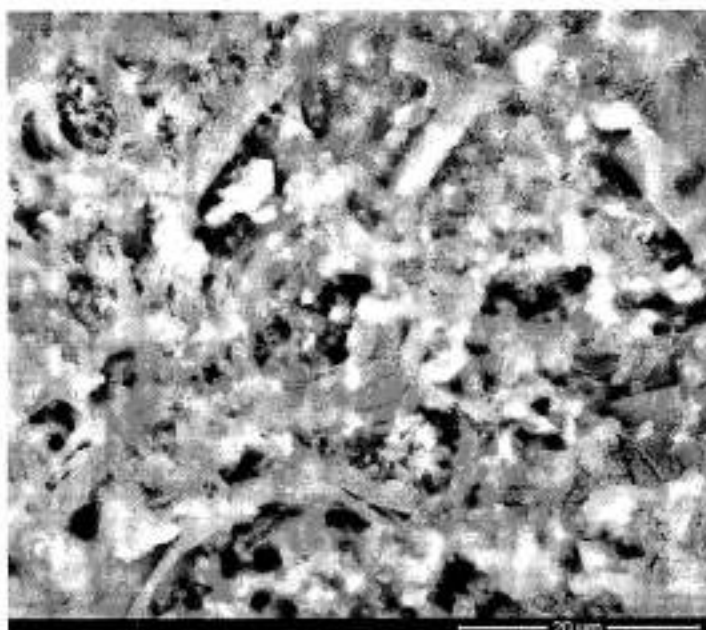


FIG. 2B

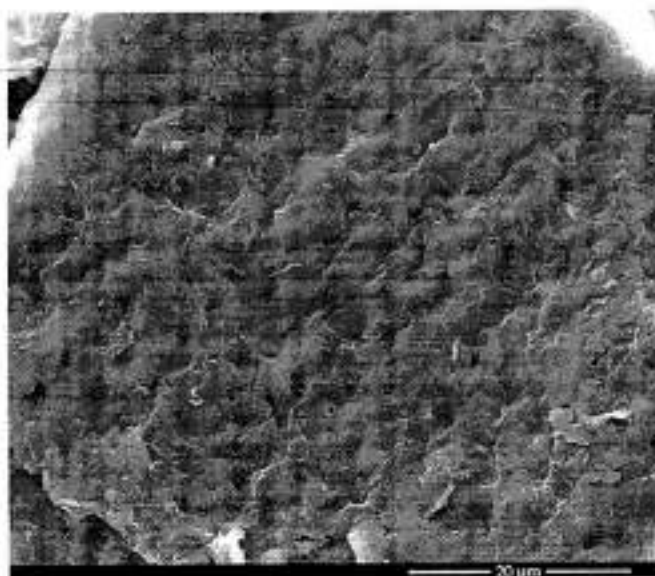


FIG. 3A

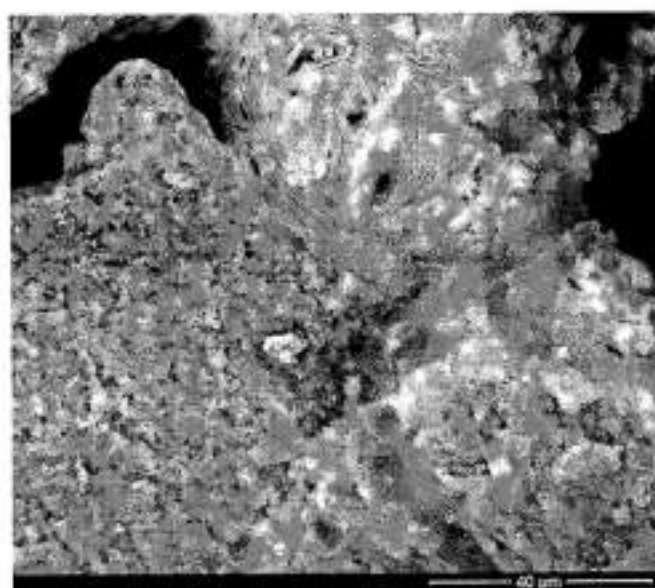


FIG. 3B

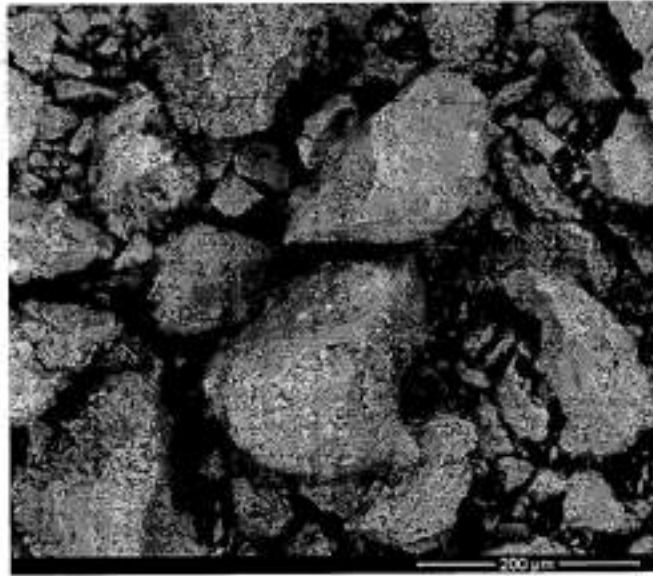


FIG. 4A

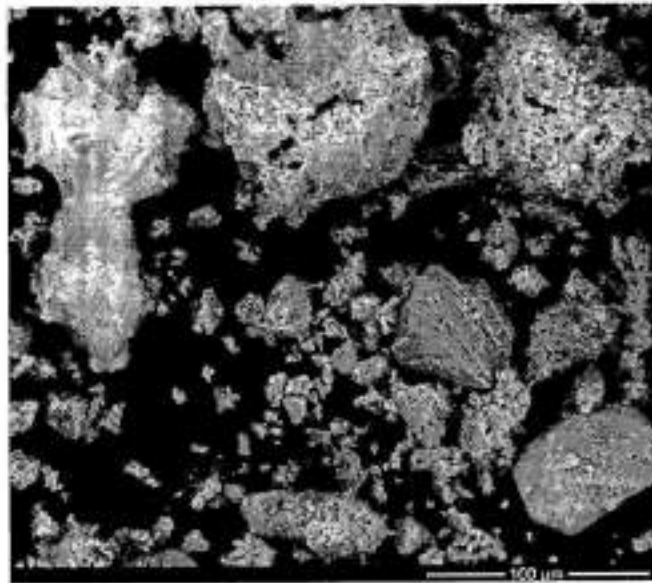


FIG. 4B

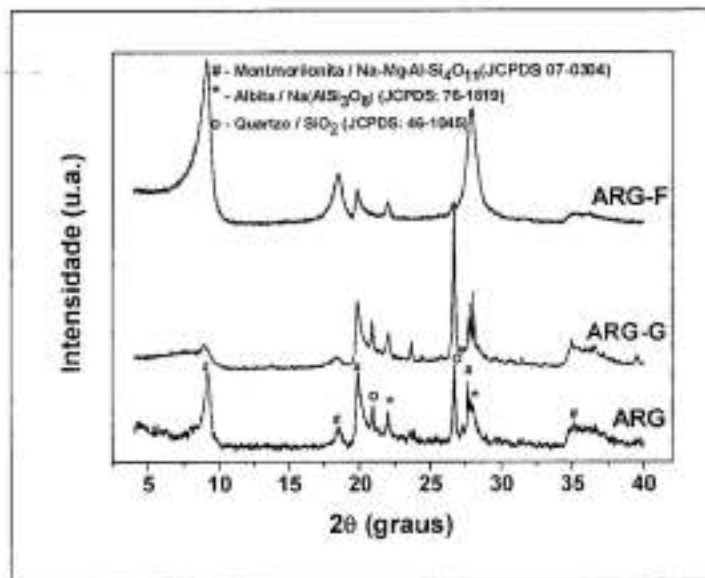


FIG. 5A

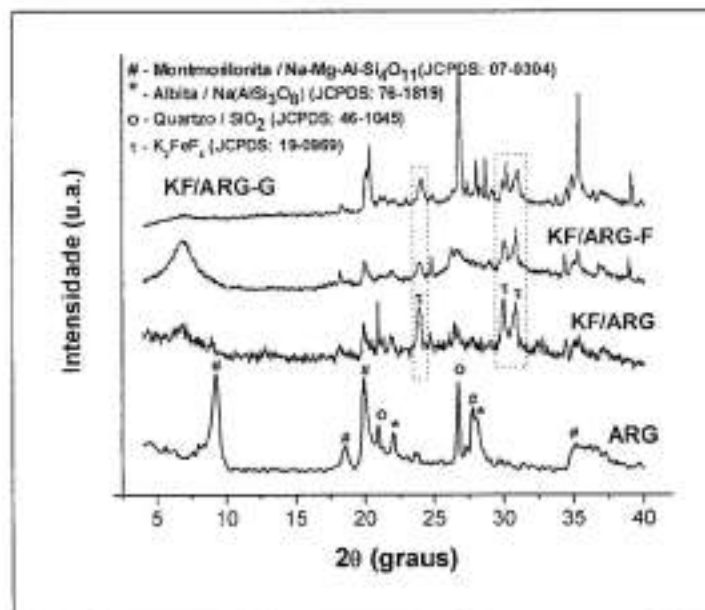


FIG. 5B

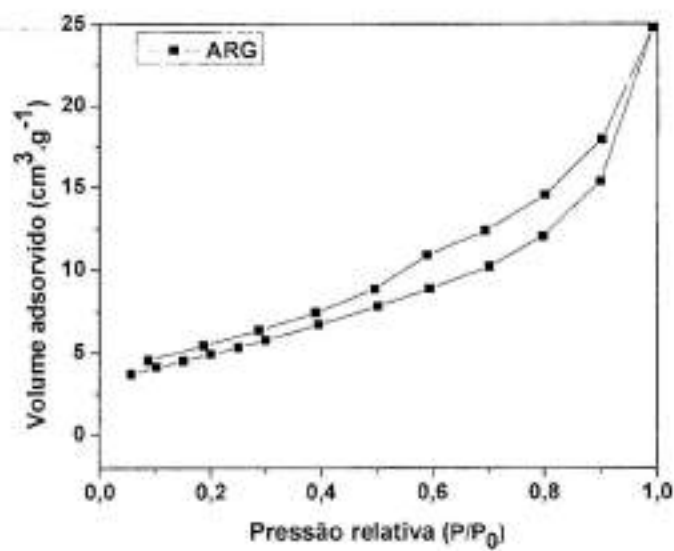


FIG. 6A

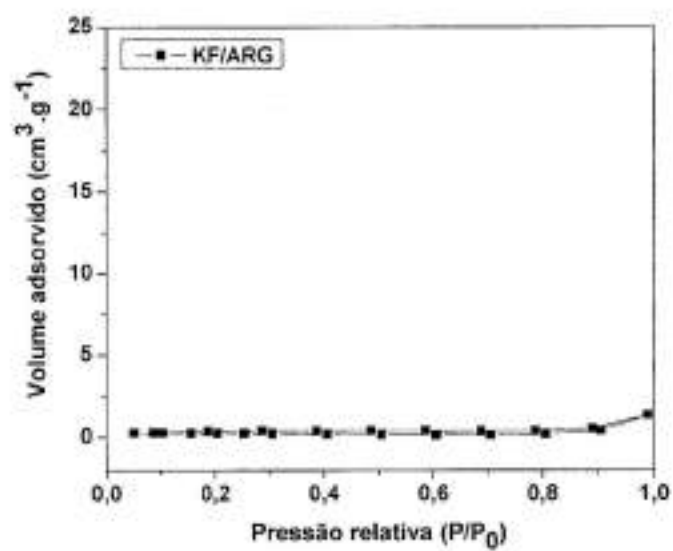


FIG. 6B



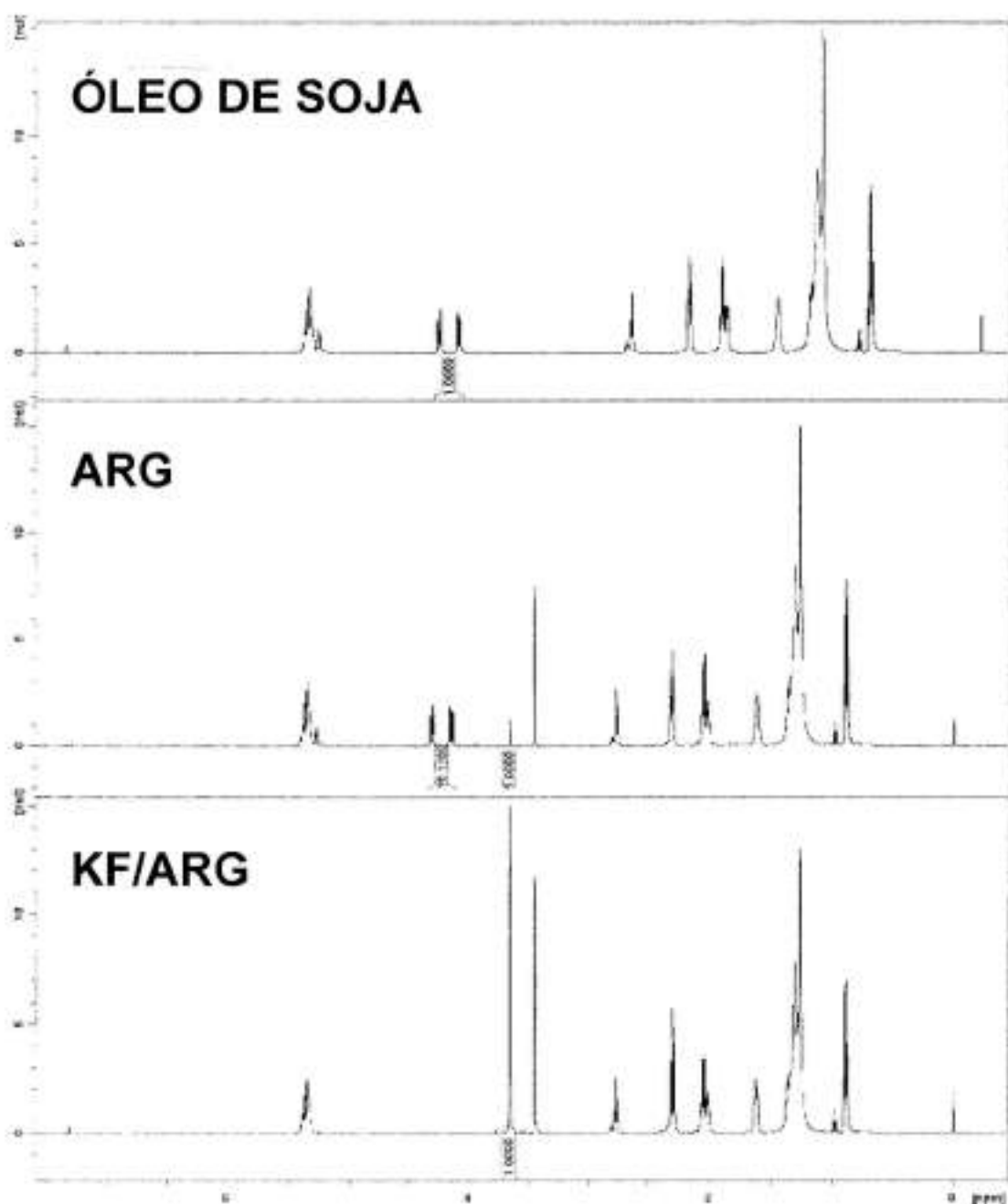


FIG. 7

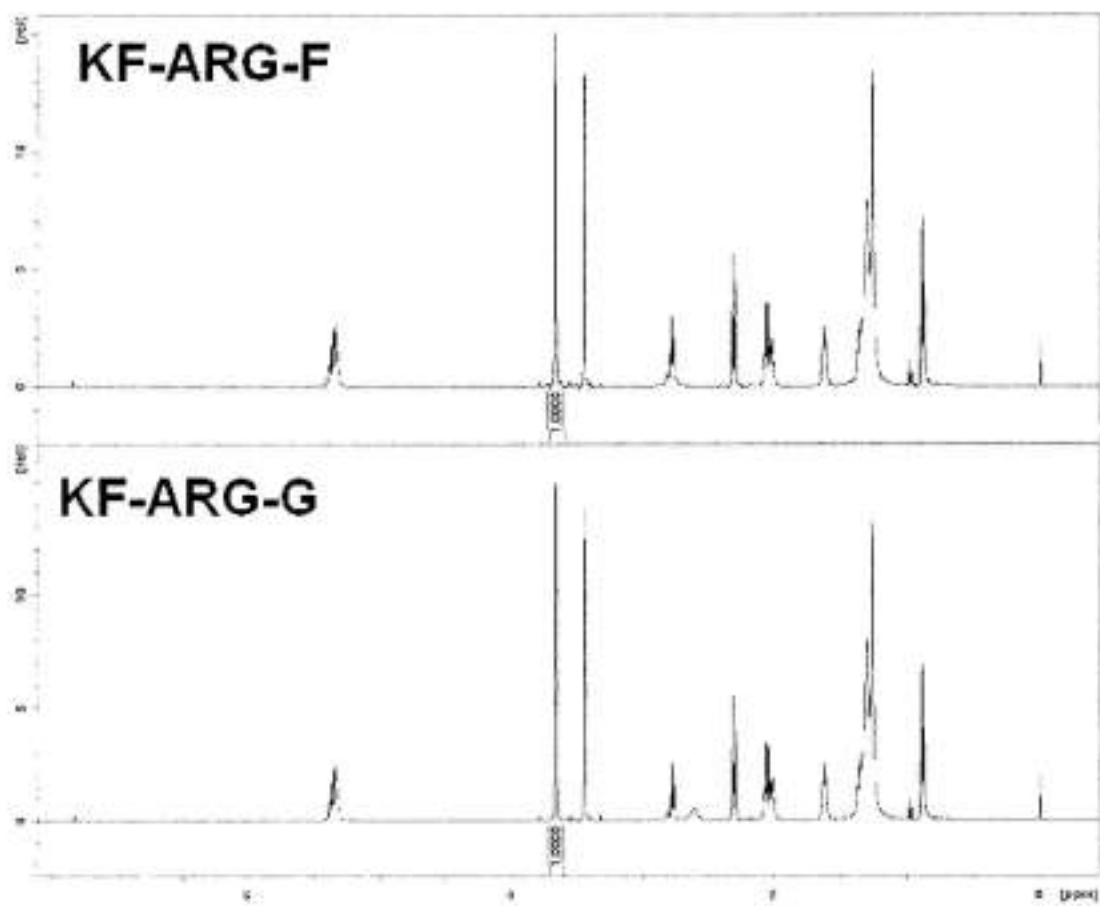


FIG. 8

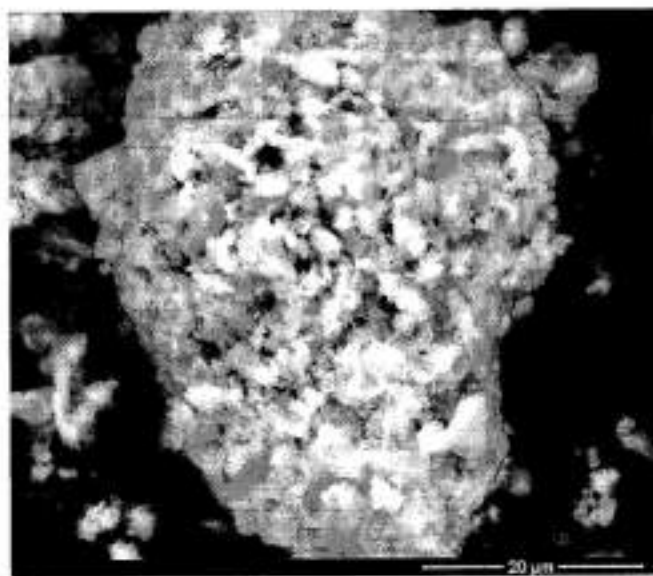


FIG. 9A

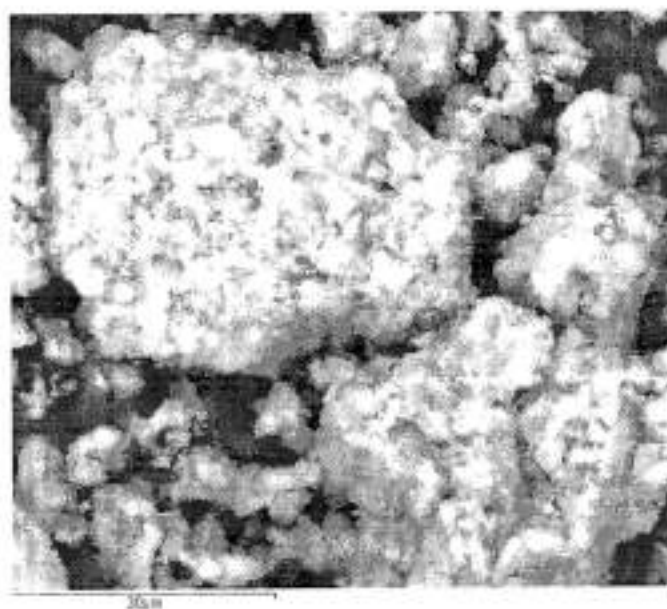


FIG. 9B

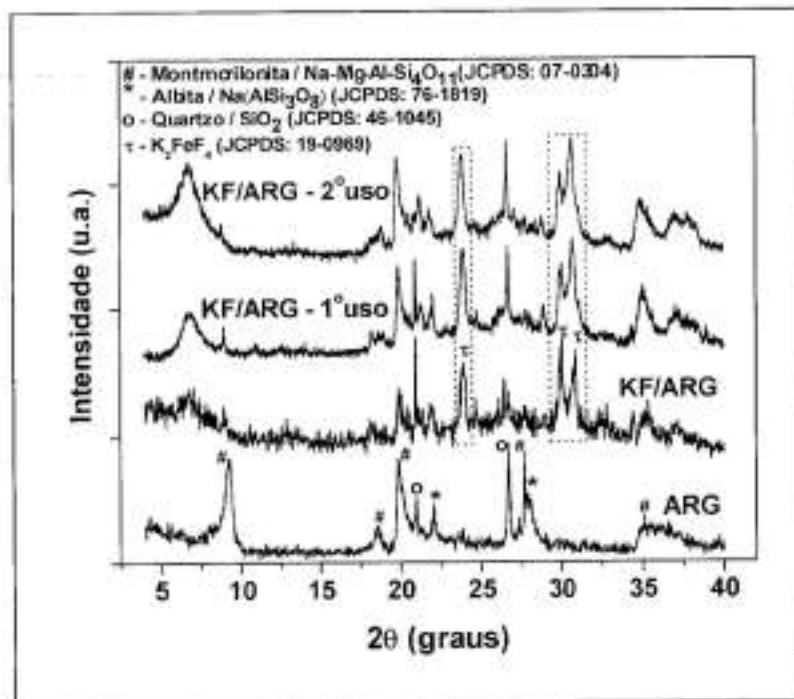


FIG. 10