



DÉBORA DA SILVA MACULAN FERNANDES

**CATALISADORES SÓLIDOS SUPERÁCIDOS À BASE DE
SÍLICA-ALUMINA, ZEÓLITA HY E ÓXIDO DE CÉRIO
(IV) SULFATADO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**LAVRAS-MG
2018**

DÉBORA DA SILVA MACULAN FERNANDES

**CATALISADORES SÓLIDOS SUPERÁCIDOS À BASE DE SÍLICA-ALUMINA,
ZEÓLITA HY E ÓXIDO DE CÉRIO (IV) SULFATADO PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Profa: Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Profa: Dra. Nadiene Aparecida do Vale Santos
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Fernandes, Débora da Silva Maculan.

*Catalisadores sólidos superácidos à base de sílica-alumina,
zeólita HY e óxido de cério (IV) sulfatado para produção de
biodiesel* / Débora da Silva Maculan Fernandes. - 2018.

77 p.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Coorientador(a): Nadiene Aparecida do Vale Santos.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Catalisadores Heterogêneos. 2. Esterificação. 3.
Quimiometria. I. Magriotis, Zuy Maria. II. Santos, Nadiene
Aparecida do Vale. III. Título.

DÉBORA DA SILVA MACULAN FERNANDES

**CATALISADORES SÓLIDOS SUPERÁCIDOS À BASE DE SÍLICA-ALUMINA,
ZEÓLITA HY E ÓXIDO DE CÉRIO (IV) SULFATADO PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL
SOLID SUPERACID CATALYSTS BASED ON SILICA ALUMINA, ZEOLITE HY
AND SULFUR CERIUM (IV) OXIDE FOR BIODIESEL PRODUCTION**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 19 de fevereiro de 2018.
Profa. Dra. Adelir Aparecida Saczk UFLA
Dra. Sara Silveira Vieira UFMG

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

Dra. Nadiene Aparecida do Vale Santos
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2018**

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus, pois sem Ele eu não sou nada, Ele é quem me inspirou e me proporcionou realizar esse trabalho.

Ao meu marido Gustavo, meu companheiro de todas as horas, felizes e tristes. Obrigada pelo apoio, carinho e atenção.

À minha mãe Lúcia, meu pai Lourenço, minha irmã Thaynara e meu tio Altair por toda compreensão e carinho.

Aos meus amigos, por todo apoio e incentivo.

Às professoras Zuy e Nadiene, pela orientação e dedicação. Posso dizer que a minha formação, inclusive pessoal, não teria sido a mesma sem a presença de vocês.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma dedicaram um pouco de si para que a conclusão deste trabalho fosse possível:

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela força e coragem durante toda esta caminhada, pelo seu amor incondicional, pelo carinho e por nunca me deixar desistir e me amparar nos momentos mais difíceis.

Ao meu marido Gustavo, que de forma especial e carinhosa me deu força e coragem, me apoiando em todos os momentos com paciência e amor, sempre me proporcionando momentos de descanso e de felicidade em meio a tanto trabalho.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio.

A minha mãe Lúcia, que sempre acreditou em mim, mesmo quando eu mesma não acreditava. Obrigada pelo grande apoio e incentivo.

Ao meu pai Lourenço, que sempre me fortaleceu, mostrando meu valor e que pra mim foi muito importante.

A minha irmã Thaynara, pela compreensão e carinho.

Aos meus amigos, Bruna, Livia, Dayani, Douglas, Josimar, Rodrigo e outros que entenderam a minha ausência, e me deram todo o apoio e carinho que eu precisava, sem vocês eu não conseguiria chegar até aqui.

Aos novos e queridos amigos, em especial a Ana Paula, Carla, Clara, Thayná, João Paulo, Ana Claudia e Ricardo companheiros de trabalho que me ajudaram a desenvolver esse projeto com carinho, atenção e paciência.

Dedico especial agradecimento à professora Zuy, pela orientação e pela amizade.

A Nadiene, pelo suporte, pelas suas correções e incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Biocombustível, por todo o aprendizado e trocas de experiências que tivemos juntos.

Aos colegas do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos pela concessão de análises e pela ajuda.

A todos os professores da Pós-graduação, que contribuíram para a minha formação profissional e me proporcionaram um aprendizado de conceitos importantes.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-graduação em agroquímica pelo ambiente criativo e amigável proporcionado.

À CAPES e a CNPQ pela concessão da bolsa.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação e que não foram citados acima, o meu muito obrigado.

Meus sinceros agradecimentos.

“Não pretendemos que as coisas mudem, se sempre fazemos o mesmo. A crise é a melhor benção que pode ocorrer com as pessoas e países, porque a crise traz progressos. A criatividade nasce da angústia, como o dia nasce da noite escura. É na crise que nascem as invenções, os descobrimentos e as grandes estratégias. Quem supera a crise, supera a si mesmo sem ficar ‘superado’. Quem atribui à crise seus fracassos e penúrias, violenta seu próprio talento e respeita mais os problemas do que as soluções. A verdadeira crise é a crise da incompetência... Sem crise não há desafios; sem desafios, a vida é uma rotina, uma lenta agonia. Sem crise não há mérito. É na crise que se aflora o melhor de cada um...”

Albert Einstein

RESUMO

Movido pela necessidade de diminuir o custo da produção de biodiesel, o objetivo nesse trabalho foi avaliar a atividade catalítica dos diferentes catalisadores sólidos superácidos: zeólita HY (HY), HY com 5% de óxido de cério IV sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$) (HY5), HY com 10% de $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ (HY10), sílica-alumina (Siral 30), Siral 30 com 5% de $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ (S5), Siral 30 com 10% de $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ (S10) na reação de esterificação do ácido oleico com metanol para a produção de oleato de metila, um dos principais componentes do biodiesel. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia na região no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e adsorção e dessorção de N_2 . Por meio de um planejamento fatorial 2^3 foram avaliados os efeitos das variáveis independentes: temperatura, razão molar (ácido oleico/metanol) e porcentagem de catalisador, e suas interações sobre a variável dependente; porcentagem de conversão do ácido oleico a oleato de metila. Por meio das caracterizações realizadas foi possível identificar as mudanças feitas nos materiais de partida. Pelo TG/DTG foi possível determinar a temperatura ideal para o tratamento térmico dos catalisadores. O FTIR confirmou que as modificações propostas foram feitas. O DRX mostrou a diminuição da cristalinidade da HY e a mudança da Siral 30 de amorfa para cristalina com a inserção do $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 confirmaram a presença de microporos na HY, HY5 e HY10 e mesoporosidade na Siral 30, S5 e S10. Para a maioria dos catalisadores avaliados, os parâmetros reacionais ótimos foram obtidos na porcentagem menor de catalisador (2%), temperaturas mais altas (100 °C) e razão molar (ácido oleico/metanol) baixa (1:5). As conversões máximas obtidas foram: 83,2% HY5, 68,8% S10, 68,5% S5, 66,9% Siral 30, 63,9% HY10, e 45,3% zeólita HY. Com base nos resultados, os catalisadores sintetizados se mostraram promissores para a produção do biodiesel por meio da reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

Palavras-chave: Catalisadores Heterogêneos. Esterificação. Quimiometria.

ABSTRACT

Based on an increasing need to reduce biodiesel production costs, this study aimed at evaluating the catalytic activity of different solid superacid catalysts (zeolite HY (HY), HY with 5% sulfur cerium (IV) oxide ($\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$) (HY5), HY with 10% $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ (HY10), silica alumina (Siral 30), Siral 30 with 5% $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ (S5), Siral 30 with 10% $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ (S10)) in the esterification reaction of oleic acid with methanol for the production of methyl oleate, one of the main components of biodiesel. The catalysts were characterized by Thermogravimetric analysis (TG/DrTG), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and adsorption/desorption of N_2 . The effects of the independent variables were evaluated using a 2^3 factorial design. The variables were: temperature, molar ratio (oleic acid/methanol) and percentage of catalyst, their interactions on the dependent variable, and percentage of oleic acid to methyl oleate conversion. The characterizations allowed the identification of changes in the catalysts when compared to the starting materials. The ideal temperature for the heat treatment of the catalysts was found by TG/DrTG. The FTIR spectra confirmed that the proposed modifications occurred in the composites. DRX showed a decrease in crystallinity of HY and the change from Siral 30 from amorphous to crystalline with the insertion of $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$. N_2 adsorption and desorption isotherms confirmed the presence of micropores in HY, HY5 and HY10 and mesopores in Siral 30, S5 and S10. For most of the evaluated catalysts, the optimum reaction parameters were obtained with lower percentage of catalyst (2%), higher temperatures (100 °C) and low (1:5) (oleic acid/methanol) molar ratio. The maximum conversions obtained were: 83.2% HY5, 68.8% S10, 68.5% S5, 66.9% Siral 30, 63.9% HY10, and 45.3% zeolite HY. Based on the results, the synthesized catalysts were shown to be promising for biodiesel production through the oleic acid esterification and methanol.

Keywords: Heterogeneous Catalysts. Esterification. Chemometrics.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Biodiesel.....	14
2.2	A produção do biodiesel.....	15
2.2.1	Transesterificação.....	16
2.2.2	Esterificação	18
2.3	Catalisadores sólidos superácidos – óxidos de metais sulfatados	19
2.4	Zeólitas	21
2.5	Sílica- Alumina	27
2.6	Quimiometria	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Reagentes	32
3.2	Preparação dos catalisadores	32
3.3	Caracterizações físico-químicas dos catalisadores	33
3.3.1	Análise termogravimétrica (TG/DrTG)	33
3.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.3.3	Difração de raios-X (DRX)	34
3.3.4	Adsorção e dessorção de N₂	34
3.4	Testes catalíticos	35
3.4.1	Planejamento experimental para as condições da reação	35
3.4.2	Reação de esterificação	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1	Caracterização dos catalisadores	38
4.1.1	Análise Termogravimétrica (TG/DrTG)	38
4.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
4.1.3	Difração de raios-X (DRX)	45
4.1.4	Adsorção e dessorção de N₂	49
4.2	Testes Catalíticos e Quimiometria	50
4.2.1	Planejamento experimental	50
4.2.2	Identificação da influência dos parâmetros estudados por meio dos gráficos de	

Pareto	54
4.2.3 Análise dos resultados pelas superfícies de resposta	59
4.2.4 Otimização dos parâmetros da reação de esterificação	65
5 CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXOS	76

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais existe uma preocupação muito grande em relação ao meio ambiente devido às modificações do clima mundial, o que põe em debate as fontes de energia e o seu consumo. Com o intuito de amenizar esses problemas, alguns países utilizam fontes energéticas, como por exemplo, a biomassa, para a produção de biocombustíveis. Esses tipos de fontes de energia causam menor impacto no clima mundial por emitir menos CO₂, um dos gases causadores do efeito estufa.

Existem muitas rotas em que a biomassa é capaz de ser convertida em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. O biodiesel se destaca entre os biocombustíveis por ser composto quimicamente de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa oriundos de óleos vegetais e gorduras animais. A principal rota de produção do biodiesel é por meio da transesterificação dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais utilizando um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) como reagente e um catalisador, geralmente básico e homogêneo (HAJRA et al, 2015), porém nessa rota há a produção de coprodutos como o sabão e a glicerina. Com isso, tem-se pensado em novas metodologias de produção mais amigáveis ao meio ambiente.

A esterificação se destaca pelo fato de conseguir transformar os ácidos graxos em biodiesel, por meio de um processo mais limpo, sem a formação de sabão e glicerina. Esse processo é conduzido utilizando um álcool de cadeia curta (geralmente metanol) na presença de um catalisador ácido. Na maioria dos casos, as indústrias empregam catalisadores homogêneos, como o H₂SO₄, HF, H₃PO₄ e o HCl, que são muito eficazes. Porém, estes catalisadores podem causar sérios problemas ambientais, pois são tóxicos, corrosivos e formam subprodutos, que são difíceis de separar do produto final da reação. Além disso, não podem ser recuperados, gerando muitos resíduos e efluentes, o que aumenta consideravelmente o preço da produção de biodiesel (NASCIMENTO; et al., 2011). Pensando na diminuição dos custos, tem-se investido em catalisadores heterogêneos, os quais possuem várias vantagens em relação aos homogêneos.

Os catalisadores sólidos por estarem em uma fase diferente da reação facilitam a separação dos produtos, possibilitando também a sua reutilização em novos ciclos de reação. Esse tipo de catalisador também pode ser modificado para o aumento ou diminuição de sua acidez. Vários processos podem ser aplicados para a modificação da acidez dos catalisadores heterogêneos. Dentre eles, a introdução de óxidos metálicos sulfatado têm se revelado promissora, pois consegue aumentar a atividade catalítica dos catalisadores pela formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos (DAVIS; KEOGH; SRINIVASAN, 1994).

Os catalisadores sólidos superácidos, dentre eles as zeólitas e sílica-aluminas impregnados em óxidos de metais (como o CeO_2) sulfatados são uma ótima opção para a reação de esterificação de ácidos graxos com metanol. A utilização desses tipos de catalisadores simplifica o processo de produção de biodiesel gerando altas conversões ao éster correspondente e minimizando as reações paralelas. Sendo assim é possível desenvolver formas viáveis para a produção do biodiesel, com o uso de catalisadores mais eficientes que produzam mais ésteres e uma menor quantidade de subprodutos.

Diante do exposto, o objetivo neste trabalho foi avaliar a atividade de diferentes catalisadores heterogêneos superácidos como a sílica-alumina (Siral 30) e a zeólita HY, em suas formas puras e impregnadas com óxido de cério (IV) sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$). Por meio da reação de esterificação do ácido oleico com metanol almejando um aumento da conversão à oleato de metila.

Para isso, necessita-se preparar os catalisadores; caracterizar os materiais por diferentes técnicas para conhecer as suas composições, estruturas e algumas propriedades; otimizar as condições das reações por meio de um software chamado Chemoface, baseando-se em planejamentos experimentais, do tipo fatorial completo; definir como variáveis: temperatura, quantidade de catalisador e razão molar (ácido oleico/metanol); determinar as condições ideais do processo aplicando a metodologia de superfície respostas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biodiesel

Grande parte da energia consumida no mundo é proveniente de fontes não renováveis, como o petróleo, o carvão e o gás natural. No entanto, com a crescente utilização desses combustíveis fósseis e possível extinção de suas reservas, além dos conflitos vividos pelos países que possuem essas matérias primas, bem como a exigência feita por parte dos órgãos de preservação ambiental, quanto a redução da emissão de gases poluentes geradores do “efeito estufa”, fazem com que ocorra discussões acerca do assunto. Sendo assim, é essencial o desenvolvimento de uma matriz energética sustentável, com combustíveis alternativos renováveis, que possam substituir, pelo menos parcialmente, os combustíveis fósseis (RAMOS et al., 2017).

Uma das alternativas encontradas para diminuir este problema foi a inserção de biocombustíveis como o biodiesel e o bioetanol. Eles são considerados renováveis por serem de origem vegetal, podendo ser usados de forma sustentável, visto que, as emissões de CO₂ determinadas por sua queima, cooperam para o ciclo de carbono na natureza, pois as plantas que o produzem o consomem na fotossíntese (MOTA; PESTANA, 2011), diminuindo o impacto ambiental, devido a um equilíbrio entre a emissão e adsorção de CO₂.

De acordo com a legislação brasileira o nome biodiesel foi dado ao combustível alternativo de queima limpa, desenvolvido com matérias primas renováveis. O biodiesel pode ser misturado facilmente ao óleo diesel de petróleo, utilizado em motores, devido a suas miscibilidades e características físico-químicas serem muito parecidas, não precisando de grandes ajustes nos motores a diesel. Quando são misturados 6% de biodiesel no óleo diesel tem-se a denominação B6, existem também outras porcentagens como B25, B100 e etc., e todas seguem essa mesma regra (APOLINÁRIO, PEREIRA e FERREIRA, 2012). No ano de 2008 a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel se tornou obrigatória, inicialmente no valor de 2%. Hoje em dia essa porcentagem chega a B8, conforme a Lei 13.263/2016. É possível que até em 2019 no Brasil, essa porcentagem que é estipulada por lei, alcance 15% de biodiesel para 85%, conforme evolução descrita na Figura 1.

Figura 1- Histórico da porcentagem do biodiesel no diesel, no Brasil



Fonte: BiodieselBr.com (2006).

O biodiesel também é considerado um combustível ecológico, pois é biodegradável e não é tóxico, não possuindo em sua composição compostos sulfurados e aromáticos. Quando utilizado em motores a diesel convencional a sua queima resulta em uma quantidade bem menor de hidrocarbonetos e monóxido de carbono em comparação ao diesel de petróleo (APOLINÁRIO, PEREIRA e FERREIRA, 2012). Outro benefício do biodiesel é o fato de não ter enxofre em sua composição, o que produz uma queima potencialmente isenta de SO_2 e SO_3 , compostos que contribuem para a chuva ácida (MOTA; PESTANA, 2011)

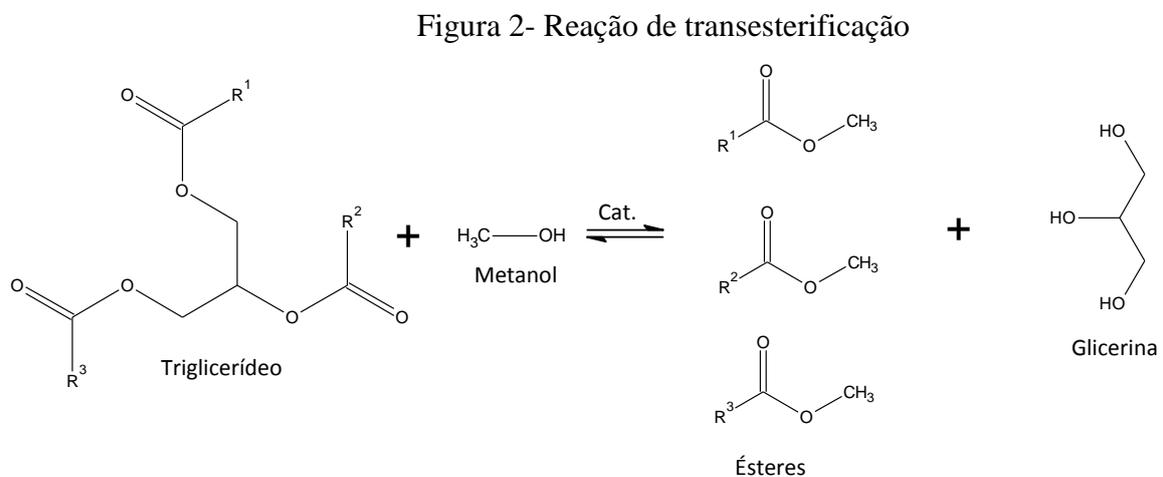
2.2 A produção do biodiesel

Nos últimos anos, o biodiesel tornou-se uma fonte de energia alternativa promissora mundialmente, sendo o Brasil um dos seus maiores produtores. Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), foram produzidos 4.291.294 m³ de biodiesel no ano de 2017, um aumento de aproximadamente 15% com relação ao ano de 2016. O biodiesel pode ser produzido utilizando diversas fontes renováveis, como gordura animal, óleos vegetais e resíduos de óleo de fritura. No Brasil são encontrados vários tipos de óleos vegetais que podem ser utilizados na produção desse biocombustível, sendo o principal deles o óleo de soja, porém têm-se também o de girassol, pinhão-manso, amendoim, dendê, algodão, coco, babaçu, e outros, que se forem produzidos em grande quantidade também poderão ser aproveitados (RAMOS et al., 2017).

Quimicamente o biodiesel é considerado um éster de ácidos graxos e pode ser produzido por meio de vários processos diferenciados como a transesterificação, esterificação, microemulsão, pirólise, dentre outros, sendo a transesterificação a mais utilizada.

2.2.1 Transesterificação

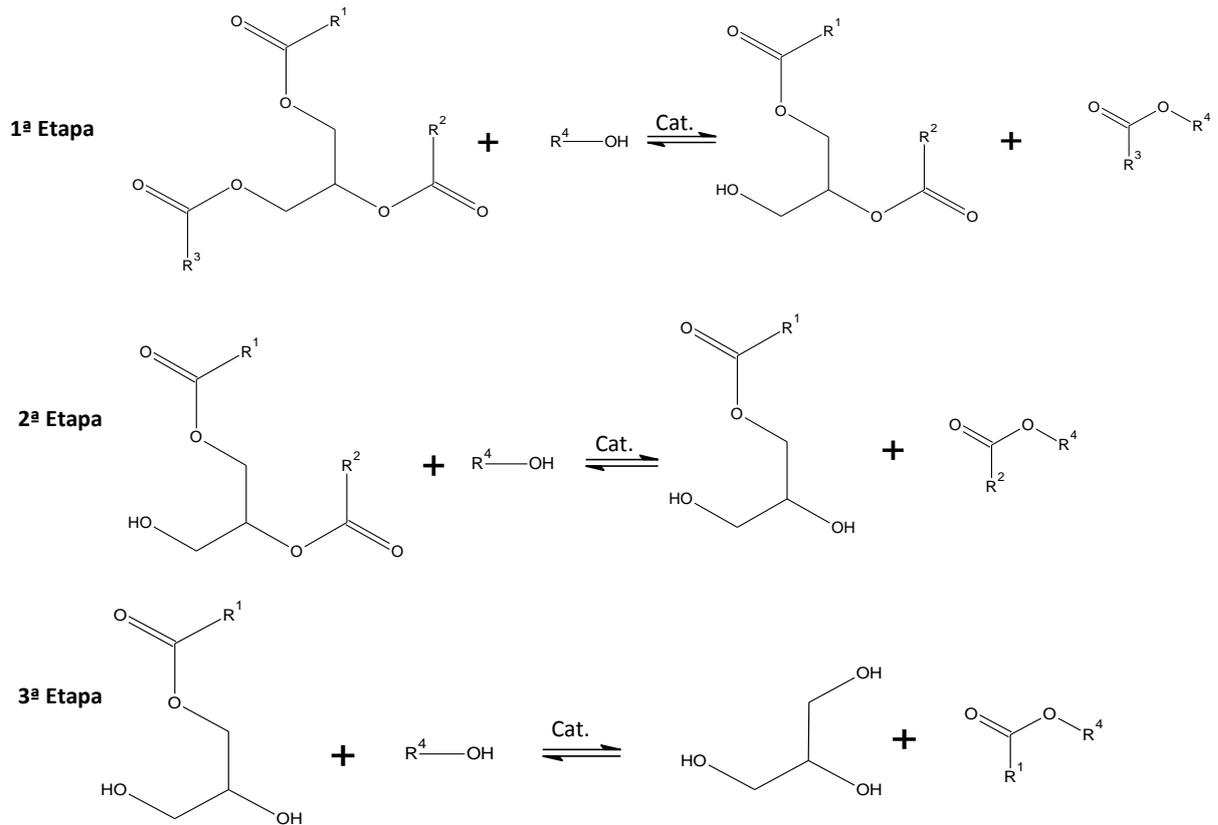
A transesterificação acontece a partir da reação entre um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) e moléculas de triglicerídeos, gerando uma combinação de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos e o glicerol (glicerina) (Figura 2). O biodiesel então, é a mistura dos ésteres de ácidos graxos formados. De acordo com a estequiometria da reação, para cada 3 mols de ésteres metílicos (ou etílicos) gerados, também se gera 1 mol de glicerol, ou seja, 10% da massa total de produtos (MOTA, et al., 2011).



Fonte: Do autor (2018).

Esse processo é reversível e o seu rendimento vai depender de alguns parâmetros, como a relação molar do álcool com o óleo, das características do álcool utilizado, da quantidade e tipo de catalisador, temperatura e tempo de reação (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). Como se trata de uma reação reversível, o álcool é usualmente colocado em excesso para fazer deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos (RAMOS et al., 2011).

Figura 3-Mecanismo da reação de transesterificação



Fonte: Do autor (2018).

Na Figura 3 é apresentado o mecanismo da reação de transesterificação. Na primeira etapa, uma molécula de álcool reage com um triglicerídeo gerando um diglicerídeo e uma molécula de éster de ácido graxo. Na segunda um álcool reage com a molécula de diglicerídeo formando o monoglicerídeo e uma outra molécula de éster. E na terceira e última etapa o monoglicerídeo reage com uma molécula de álcool gerando a terceira molécula de éster de ácido graxo e a glicerina (DA SILVA et al., 2013).

É importante destacar que é a partir do processo de transesterificação que são obtidos óleos mais finos e menos viscosos que podem ser empregados como combustível. Essa reação pode acontecer na presença de um catalisador ácido (HCl, H₂SO₄, HF, H₃PO₄), básico (NaOH, KOH) ou enzimático (lipases) empregado para aumentar a velocidade do processo (RAMOS et al., 2011). No entanto, a reação acontece mais rapidamente utilizando catalisadores básicos, visto que se comparado com a mesma quantidade de catalisador ácido, observa-se para tanto, um rendimento e seletividade maior como também menos corrosão dos equipamentos (RAMOS et al., 2017).

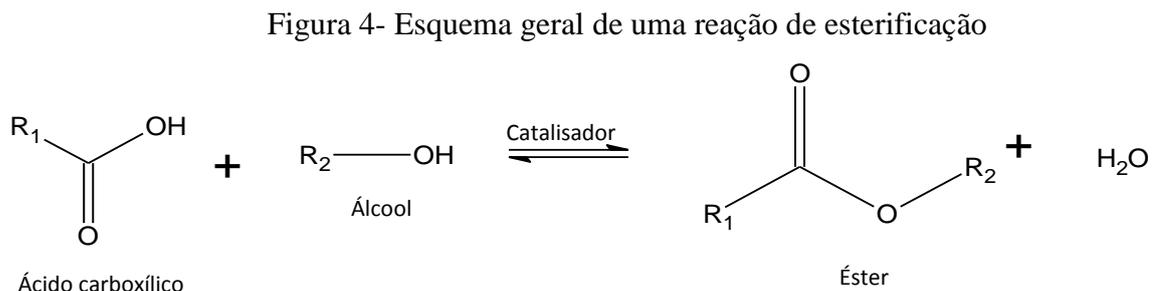
Os catalisadores básicos mais utilizados são o NaOH, KOH, NaOCH₃ e CH₃OK (SUPRIYADI et al., 2018). No entanto, quando a matéria prima tem teores de ácidos graxos livres superiores a 1%, os catalisadores básicos homogêneos não são adequados, pois há a formação de sabão o que reduz a quantidade de ésteres e dificulta a sua separação do glicerol (OLLKIEWICZ et al., 2016; RAMOS et al., 2011).

Devido às desvantagens da catálise homogênea tem-se procurado utilizar catalisadores heterogêneos para essas reações. De forma universal, a fabricação do biodiesel por meio da catálise heterogênea envolve menos etapas, com uma separação e purificação simplificada do produto, não necessitando de processos de neutralização (JANAUN; ELLIS, 2010). A eficiência catalítica como também a taxa de conversão vai depender do tipo de catalisador sólido empregado (BORGES; DÍAZ, 2012).

2.2.2 Esterificação

O preço do biodiesel pode ser reduzido, diminuindo o custo de sua produção, e um meio de se resolver esse problema é utilizando matérias primas mais baratas e de pouca qualidade, como óleo de cozinha usado, óleo de canola verde, etc. Estes, no entanto possuem uma grande quantidade de ácidos graxos livres em sua composição, dificultando o processo de transesterificação devido à formação de sabão, por esse motivo propõe-se a reação de esterificação com o emprego de um álcool de cadeia curta e catalisada por ácido para a produção de ésteres (biodiesel) (HARA, 2010).

A reação de esterificação, consiste no aquecimento dos ácidos graxos livres misturados com o metanol e catalisadores ácidos (RADE et al., 2018). O equilíbrio pode ser deslocado no sentido da formação de produtos utilizando-se um reator em batelada e um excesso de álcool (RAMOS et al., 2011). Essa reação mostra-se interessante, pois não há formação de glicerol, conforme mostrado na Figura 4.



Fonte: Do autor (2018).

A realização da reação de esterificação de ácidos graxos livres é um processo alternativo à reação de transesterificação, quando óleos e gorduras de baixa qualidade são utilizados como matéria-prima. O processo de esterificação geralmente é conduzido em fase homogênea na presença de catalisadores ácidos tais como H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , HCl e ácido p-tolueno sulfônico (NIU et al., 2018). Porém, a utilização desse tipo de catalisador é muito perigosa, uma vez que são líquidos ácidos e corrosivos, além de sua difícil separação do produto final da reação, necessitando de processos de neutralização, gerando muitos resíduos, como também a não possibilidade de reutilização desses catalisadores. Mediante a essa situação, tem se pensado na utilização dos catalisadores ácidos heterogêneos como uma opção para diminuir os problemas ambientais e também reduzir o valor comercial do biodiesel (NASCIMENTO; et al., 2011).

Muitas pesquisas têm sido feitas em busca de catalisadores mais eficientes para essa reação. Os quais possam produzir maiores quantidades de produtos em menores tempos de reação, com pouco consumo de reagente, e condições de temperatura mais brandas. E que esses catalisadores possam ser reutilizados sem perder as suas propriedades.

Alguns exemplos de catalisadores estudados para a reação de esterificação são: catalisadores à base de SO_4^{2-}/CeO_2 e HZSM-5 no qual os maiores valores de conversão encontrados foram 95 e 100% para os melhores catalisadores na razão molar (ácido oleico/metanol) de 1/10, um teor de catalisador de 10%, e temperatura de 100 °C (COELHO, 2013), catalisadores à base de óxido de lantânio e HZSM-5 em que as melhores conversões obtidas foram com uma razão molar (ácido oleico/metanol) de 1/10 e 5% de catalisador com um valor de 100% para o catalisador modificado com 10% de La_2O_3 (RESENDE, 2015), catalisadores à base de SO_4^{2-}/La_2O_3 e HZSM-5 no qual a pesquisadora conseguiu encontrar valores próximos a 100% para uma razão molar (ácido oleico/metanol) de 1/45 em temperaturas de 75 °C e 100 °C (VIEIRA et al., 2013, 2015 e 2017), catalisadores à base de óxidos de cobre e zinco e alumina em que o maior rendimento encontrado foi de 97% para o catalisador com uma razão de 2/3 de Zn/Cu, temperatura de 180 °C, 3% de catalisador, razão molar (ácido oleico/metanol) de 1/9 com um tempo de reação 6 horas (HASHEMZEHI; SAGHATOLESLAMI; NAYEBZADEH, 2016), dentre outros.

2.3 Catalisadores sólidos superácidos – óxidos de metais sulfatados

Um óxido metálico é um composto constituído de metal e oxigênio. Geralmente eles são preparados por meio da sua precipitação utilizando soluções de seus sais correspondentes seguida de calcinação. Dependendo das condições de precipitação, podem-se obter produtos

diferentes não só na classificação do tamanho de poro e na área de superfície específica, como também nas características da superfície oxidada (JIRÁTOVÁ; BERÁNEK, 1982).

Os óxidos metálicos podem passar pelo processo de sulfatação para se tornarem catalisadores sólidos superácidos, aumentando a sua atividade catalítica mediante ao aumento de sua acidez. Os catalisadores superácidos de óxidos metálicos sulfatados podem ser sintetizados de diferentes formas. Uma delas é por meio de metodologias de impregnação, no qual um hidróxido ou óxido metálico reage com uma solução de H_2SO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em seguida o material é seco e calcinado (DAVIS; KEOGH; SRINIVASAN, 1994). Outra maneira é a técnica sol-gel no qual a sulfatação acontece ao 'adicionar o H_2SO_4 de forma direta no precursor, um alcóxido do metal, em seguida o material formado é separado e calcinado (WARD; KO, 1994).

A superacidez em óxidos metálicos é devido a formação de sítios ácidos de Brønsted vizinhos aos sítios ácidos de Lewis nos quais a interação entre os dois aumenta a atividade catalítica dos catalisadores. A presença dos íons sulfato causam uma deficiência de carga no íon metálico formando os sítios ácidos de Lewis e os sítios ácidos de Brønsted estão presentes devido a presença de água (VIEIRA, 2014).

Comparando os catalisadores superácidos sólidos com os líquidos (como $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$), tem-se a vantagem de que os sólidos são menos prejudiciais ao meio ambiente (LEI et al., 2000). Isso deve ao fato da facilidade de separação dos mesmos com os produtos e reagentes, a possibilidade de sua reutilização, dentre outros fatores. Os catalisadores superácidos são considerados de grande valia para a fabricação do biodiesel devido ao fato de serem muito ácidos e facilitar as reações mais difíceis sem precisar de condições extremas (ALABA et al., 2017).

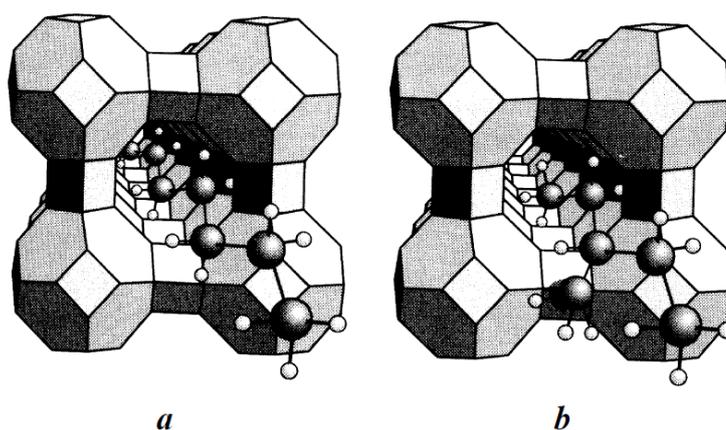
Muitos pesquisadores têm testado como catalisadores superácidos, os óxidos de metais sulfatados, principalmente em reações de transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos livres para a produção de biodiesel (LOPEZ et al., 2007). Os catalisadores mais utilizados são os óxidos de zircônio, titânio, estanho e alumínio (VIEIRA, 2014). Como no trabalho de Furuta, Matsushashi e Arata (2004) que testou catalisadores o $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ e $\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ em reações de transesterificação do óleo de soja e na esterificação do ácido n-octanóico ambas utilizando o metanol como reagente. Obtiveram resultados próximos à 90% para todos os catalisadores na reação de transesterificação em temperaturas superiores a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e cerca de 100% de conversão para a reação de esterificação em temperaturas menores, mas acima de $175\text{ }^\circ\text{C}$.

No trabalho de Hossain et al (2018) foi produzido biodiesel a partir da reação de esterificação do óleo de cozinha usado utilizando o metanol como reagente e um catalisador sólido superácido à base de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ suportado em sílica amorfa (SBA-15) e o maior rendimento foi de 96%, a temperatura de 140 °C, 10 min de reação, razão molar óleo-metanol 1:10 com o uso de 2,0% de catalisador, e ainda a sua reutilização em mais cinco ciclos manteve um rendimento de 90%.

2.4 Zeólitas

O nome zeólita surgiu como uma forma de identificar as famílias de minerais naturais com propriedades em comum. Em 1756 o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt foi quem revelou a sua descoberta, ele verificou que ao aquecer esses materiais eles perdiam água, por isso o nome derivado do grego *zein* (ferver) e *lithos* (pedra). Só duzentos anos mais tarde McBain, em 1932 define zeólita como peneira molecular, podendo assim ser utilizada em catálise. O termo “peneira molecular” refere-se aos sólidos porosos com a capacidade de adsorver de forma seletiva moléculas com o tamanho no qual é permitida a sua entrada nos canais, o que vai depender da estrutura da zeólita e do tamanho da molécula estudada, como pode ser observado na Figura 5 (LUNA, 2001).

Figura 5- Em (a), as moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, porém em (b) o grande volume da molécula impede a sua adsorção nos poros da zeólita

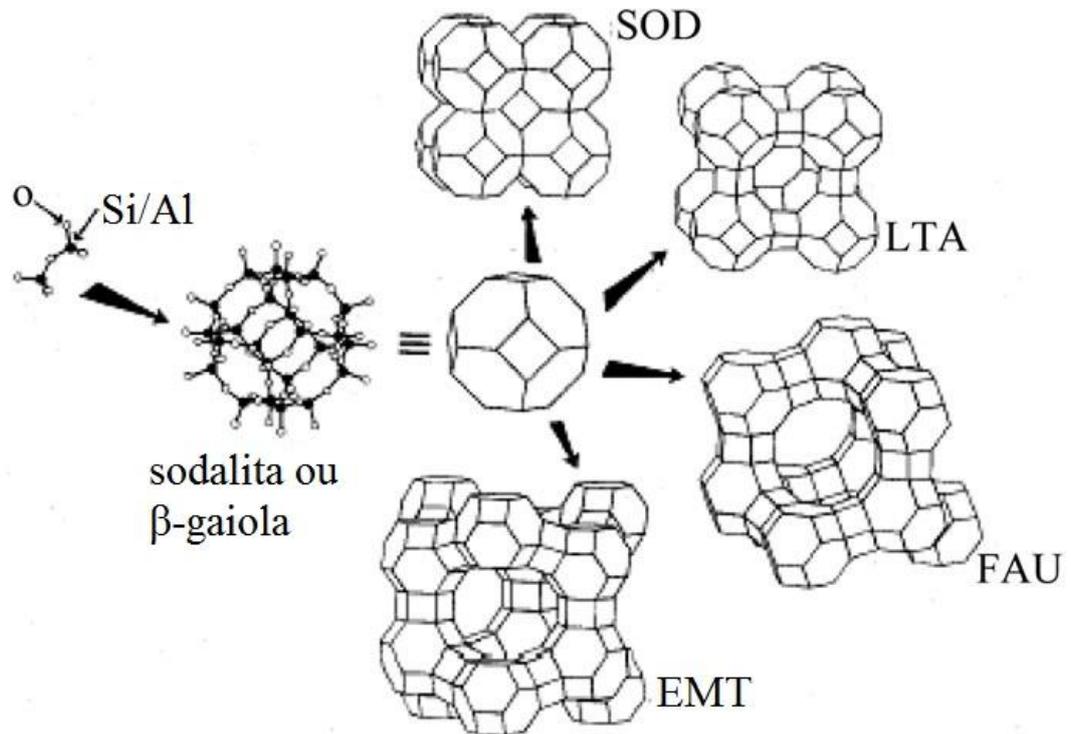


Fonte: Ball, (1994).

As zeólitas são materiais porosos cristalinos naturais ou sintéticos. A sua estrutura unitária básica é formada de tetraedros de TO_4 , sendo T= Al, Si, S, P, etc; ligados entre si por um átomo de oxigênio (Figura 6). Esses materiais são formados na natureza pela atividade vulcânica, mas a sua síntese também pode ser realizada no laboratório. Existem mais de 229

estruturas diferentes de zeólitas conhecidas, não necessariamente composta somente de tetraedros de SiO_2 e AlO_4^- , mas também de muitos outros elementos da tabela periódica. Curiosamente foi previsto milhões de outras zeólitas a partir dos blocos de construção primário da zeólitas (WECKHUYSSEN, YU; 2015).

Figura 6- Formação de algumas zeólitas.



Fonte: Azizi; Samadi-Maybodi; Yarmohammadi, (2012) adaptado.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades com dimensões moleculares onde são encontrados cátions de compensação, sais, água dentre outros. Essas cavidades permitem a passagem das moléculas em seu interior. O tamanho dos canais e cavidades da maioria das zeólitas são compatíveis com a maior parte dos compostos empregados nas indústrias. As interações tridimensionais complexas forma diferentes sistemas de canais e cavidades, conferindo a cada tipo de zeólita uma estrutura cristalina definida e tamanho de poros característicos (BRAGA; MORGON, 2007).

Existem vários tipos de estruturas de zeólitas, podendo ser encontradas com as mais variadas composições químicas e tamanhos de poros. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são considerados materiais microporosos aqueles que apresentam diâmetro de poro menor do que 2 nm, mesoporosos aqueles com diâmetro de poro de 2 a 50 nm e macroporosos os que possuem diâmetros de poro maior que 50 nm. As zeólitas também são classificadas com um código de três letras fundamentado somente na estrutura,

independente da composição química. Na Figura 7 encontram-se algumas delas, bem como as características de seus poros.

Figura 7- Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/nm	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade *	Maior molécula adsorvível
pequeno	0,41	Zeólita A	LTA	3	hexano
médio	0,53-0,56	TS-1, ZSM-5	MFI	3	cicloexano
	0,39 -0,63	AIPO-11	AEL	1	cicloexano
grande	0,74	Zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina
	~0,60-0,70	Zeólita β	BEA	3	-
supergrande	0,79-0,87	AIPO-8	AET	1	-
	1,32-0,40	cloverita	CLO	3	-
mesoporoso	1,5-10,0	MCM-41		1	-

*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z
Fonte: Luna (2001) adaptado.

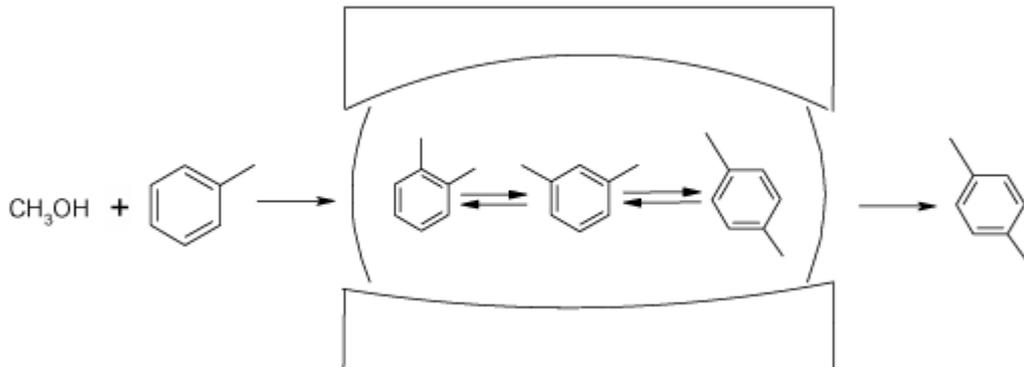
A eficiência catalítica das zeólitas se deve ao fato de possuírem algumas características específicas como: elevada área superficial e alta capacidade de adsorção (ZHANG et al., 2018). Essas características as qualificam como melhores catalisadores. A adsorção varia de muito hidrofílicas a muito hidrofóbicas. Sua estrutura admite a criação de sítios ativos, como por exemplo, sítios ácidos, sendo que a concentração e a força desses podem ser ajustados de acordo com o que se deseja. A sua rede complexa de canais as caracteriza como altamente seletivas. Sendo essa seletividade de reagentes, de produtos e também de estado de transição, conforme Figura 8 (LUNA, 2001).

Figura 8-Tipos de seletividade das zeólitas.

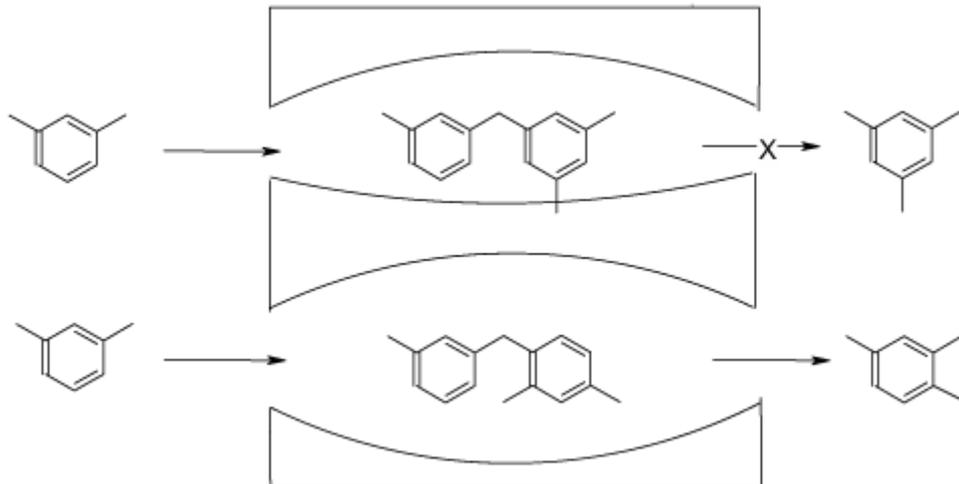
Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade de estado de transição:

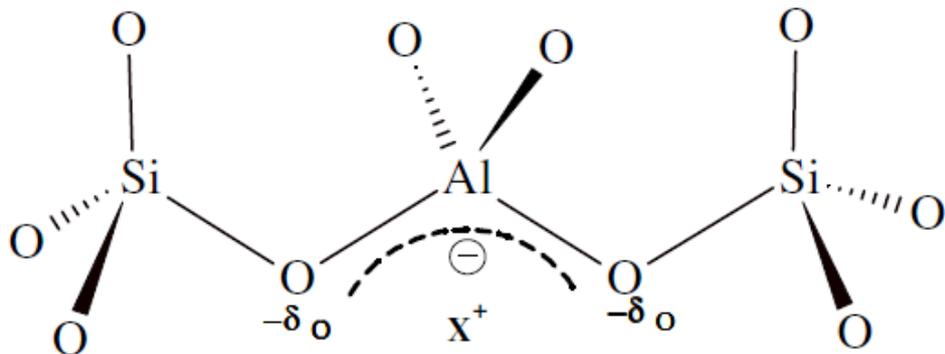


Fonte: Smart; Moore (1992) adaptado.

Devido à seletividade das zeólitas, uma reação catalítica pode ser conduzida para os produtos desejados, com a minimização de reações paralelas (LUNA, 2001). O sistema poroso pode ser classificado uni-, bi- ou tridimensional. As dimensões desse sistema de canais definem o quão susceptível a desativação é uma zeólita. Aquela que possui uma mobilidade das moléculas reagentes em sua parte interna em canais nas três dimensões tem menor probabilidade de bloqueio de canais (ARENDS, 1997), e conseqüentemente sua desativação será mais lenta.

As zeólitas também se destacam por possuírem uma densidade de cargas negativas causada pela introdução de Al^{3+} nos sítios de Si^{4+} , que pode ser neutralizada por cátions metálicos, prótons ou complexos catiônicos, conforme Figura 9 (MORTIER; SCHOONHEUDT, 1985). As zeólitas são muito utilizadas como componentes ativos em catalisadores devido a sua alta atividade catalítica, estabilidade e seletividade.

Figura 9 - Esquema estrutural da zeólita, onde X^+ representa o cátion extraestrutural.



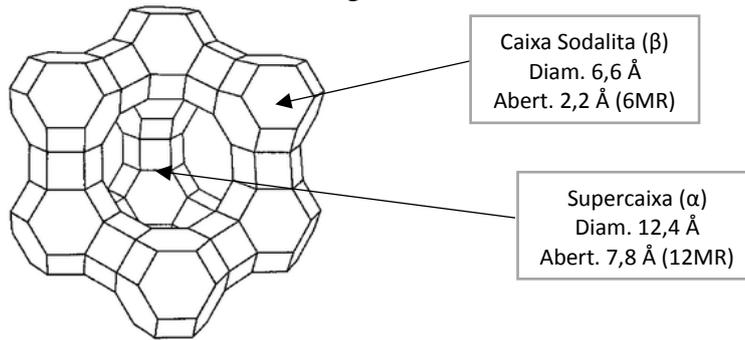
Fonte: (PETKOWICZ, 2009).

As primeiras zeólitas da família das faujasitas (X e Y) foram sintetizadas em 1950. E em 1960 elas foram utilizadas como catalisadores nas indústrias produtoras de combustível, no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de destilados de petróleo bruto, sendo consideradas bem melhores do que os catalisadores usados anteriormente (BRAGA; MORGON, 2007; AWALA et al., 2015).

As zeólitas Y ou X possuem sua estrutura constituída fundamentalmente de caixas sodalitas (caixas beta), que são octaedros truncados composto de unidades tetraédricas de AlO_4^- e SiO_4 ligados entre si por quatro vértices de oxigênio, formando assim a estrutura microporosa. Para formar uma caixa sodalita 24 tetraedros são interligados por prismas hexagonais (C6-C6), estes por sua vez são conectados por átomos de oxigênio originando vários tipos de cavidades (NASSAR; SERRA, 1998).

A supercaixas (α) é formada pela união de unidades de C6-C6 com quatro faces hexagonais das caixas sodalitas, as quais possuem 1,24 nm de diâmetro interno e adentra-se em aberturas formadas por 12 átomos de oxigênio (poros largos), com uma abertura livre de 0,78 nm. Também é constituído de um sistema de canais composto por acoplamentos alternados de caixas sodalitas com um diâmetro interno de 0,66 nm e supercaixa α ligadas, a qual se entra por fendas de 6 átomos de oxigênio com um diâmetro de 0,22 nm, Figura 10 (PERGHER et al., 2005).

Figura 10- Estrutura da zeólita Y ou X



Fonte: Pergher et al. (2005).

O que difere a zeólita Y e X é a razão de Si/Al. A zeólita Y possui uma relação Si/Al maior que 1,5 e a zeólita X fica entre 1 e 1,5. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- podem ser compensadas por cátions, que podem ser substituídos por meio de troca iônica. Para a síntese da zeólita Y geralmente utiliza-se NaOH. A zeólita HY é obtida pela permuta iônica entre NaY e uma solução de NH_4Cl , seguida de secagem e calcinação (CHEN et al., 2018). Depois do tratamento térmico da zeólita, os íons hidratados passam por uma hidrólise, gerando sítios ácidos de Brønsted (-OH ácidos), os responsáveis pela atividade catalítica das zeólitas (NASSAR; SERRA, 1998).

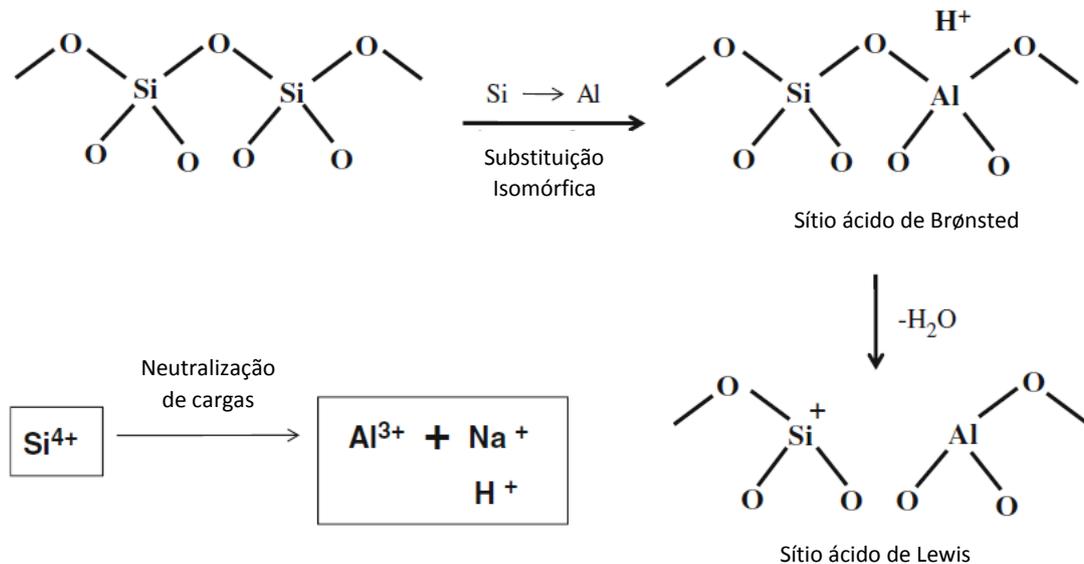
Existem vários trabalhos utilizando a zeólita Y como catalisador, porém não são encontradas muitas pesquisas que relatam a utilização destes na produção do biodiesel, e também não foi encontrado nenhum trabalho que relata a impregnação de óxidos sulfatados na sua estrutura. Como exemplo tem-se a pesquisa de Baroi e Dalai (2014) que analisou o efeito da impregnação de ácido 12-Tungstosfórico (TPA) na zeólita HY por meio da reação de esterificação dos ácidos oleicos puros e ácidos graxos livres oriundos do óleo de canola da semente verde. O melhor catalisador encontrado tinha 10,2% de TPA e os melhores resultados foram 99% com o uso do ácido oleico puro e 97% com os ácidos graxos livres com a utilização de 13,3% de catalisador, razão molar (óleo/metanol) de 1/20, temperatura de 120 °C e tempo de reação de 7,5 horas. No trabalho de Prinsen, Luque e González-Arellano (2018) foram testadas as zeólitas HY e HZSM-5 como catalisadores para a conversão do ácido palmítico em palmitato de metila. O melhor catalisador testado teve 100% de conversão após 3 horas de reação em uma temperatura de 70 °C e uma razão molar (ácido palmítico/metanol) de 1/2 e 3 μmol de sítios ácidos por mmol de ácido palmítico.

2.5 Sílica- Alumina

O emprego da sílica-alumina como catalisadores ácidos surgiu em 1940 em substituição a bentonita natural, como um catalisador de craqueamento (HATTORI, 2010). Devido a sua acidez modificável e controlável, ela se tornou fonte de interesse de muitos pesquisadores tanto como suporte de catalisadores como catalisadores. Teoricamente, a sua composição é descrita como a combinação de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e, às vezes, água (H_2O), que varia conforme as condições da síntese e pré-tratamento (LEYDIER et al., 2011).

A $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfa é um aluminossilicato sintetizado por meio do método de coprecipitação de precursores à base de alumínio e silício (processo cogel) ou pela deposição de SiO_2 sobre um precursor de Al_2O_3 (boemita) (ROBINSON et al., 1999). Estes sólidos exibem alta acidez e área específica, comparada à alumina e seu uso como suporte em catalisadores ainda é considerado de grande importância.

Figura 11- Geração de sítios ácidos em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



Fonte: Hattori (2010).

A Figura 11 apresenta o mecanismo de geração dos sítios ácidos para $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em que cada átomo de Si, presente na SiO_2 , está em geometria tetraédrica, compartilhando os átomos de oxigênio em ponte com os átomos de silício vizinhos, mantendo também o seu número de elétrons neutro. O equilíbrio de carga é perdido quando acontece a substituição do SiO_4 pelo AlO_4^- , isomorficamente. Com o objetivo de se manter neutra, a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ necessita de um cátion perto do AlO_4^- tetraédrico. Se esses cátions forem trocados por íons H^+ , existem

ácidos protônicos na superfície. Mas se acontecer a desidroxilação, os sítios protônicos se transformam em sítios ácidos de Lewis (HATTORI, 2010).

Os materiais dopados com SiO_2 estão disponíveis comercialmente em todo o mundo pelos nomes de SIRAL® e SIRALOX®, sendo o primeiro hidratos de sílica-alumina e o segundo refere-se aos óxidos de sílica-alumina. A utilização de dopantes afeta as propriedades físicas da alumina de muitas maneiras. A SIRAL® e a SIRALOX® são exclusivamente mais estáveis termicamente do que as aluminas de alta pureza, como também são consideradas relativamente ácidas. Em tão alto grau tanto o hidrato quanto o óxido são meios apropriados para catálise em que a acidez superficial é necessária para aumentar a atividade catalítica (SASOL, 2017).

Como exemplo pode-se citar Lukić, Kesić e Skala (2014) que sintetizaram um catalisador de óxido de zircônia suportado em sílica-alumina utilizando o método sol-gel. Os catalisadores foram testados na reação de metanólise do óleo de girassol, avaliando-se os suportes, a temperatura de calcinação de acordo com a cinética da reação. Os resultados mostraram que nas condições otimizadas, o catalisador apresentou boa atividade para a reação estudada alcançando 92% de conversão em 4 horas de reação.

Os aluminossilicatos amorfos são empregados em vários tipos de reações em catalise heterogênea ácida. Porém, não se têm trabalhos que relatam a sua utilização como catalisador impregnado com óxidos metálicos sulfatados na produção de biodiesel.

2.6 Quimiometria

Analisar os dados é muito importante para todo experimento e existem duas formas mais usadas de se avaliar um processo. Uma delas é a univariada quando se tem uma variável para se medir as amostras e sendo essa muito empregada em problemas químicos a primórdios. Porém, devido ao aumento da quantidade de recursos e dados a serem analisados ela não mais atendia as expectativas. Com isso, surgiu a necessidade da análise multivariada que é empregada para o tratamento dos dados químicos com um maior número de variáveis, sendo denominada quimiometria. Esse modelo estatístico usa métodos multivariados que consideram a correlação entre várias variáveis, avaliadas em conjunto, permitindo entender como uma pode influenciar a outra (SENA et al., 2000).

A quimiometria contempla variadas metodologias matemáticas, computacionais e estatísticas e suas aplicações, com o objetivo de interpretar, classificar, investigar e fazer agrupamentos de dados químicos (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2006).

Pode ser dividida em várias subáreas como reconhecimento de padrões, planejamento de experimentos e a calibração multivariada. No planejamento de experimentos procuram-se as características que mais interferem no processo químico como também a interação entre elas. Para o reconhecimento de padrões, parte-se de uma grande quantidade de informações (medidas espectrais, por exemplo), formam-se grupos de amostras semelhantes entre si, determinando assim a tendência dos dados. Na calibração multivariada, pretende-se definir um modelo para relacionar as medidas (espectrais ou químicas) feitas em uma amostra com um tipo de característica específica (pH, por exemplo) (SOUZA; POPPI, 2012).

Identificar o efeito das condições operacionais é um passo significativo no desenvolvimento de processos catalíticos, pois tem como objetivo descobrir as melhores condições experimentais, a fim de obter o máximo de desempenho do sistema. Nas mais variadas pesquisas necessita-se saber quais são os parâmetros físico-químicos (tempo, temperatura, percentual de catalisador, etc.) mais importantes para a mesma, como também a faixa de valores destes parâmetros (limites inferiores e superiores). Ainda, é interessante reconhecer o quanto essas variáveis afetam o experimento, sendo de suma importância para a realização de procedimentos químicos (NUNES, 2011).

Assim, pode se utilizar um planejamento experimental juntamente com os recursos estatísticos. Sendo estes de suma importância para otimização do processo, resultando numa definição dos fatores mais influenciadores de forma rápida e precisa, diminuição do tempo de execução e preparo do experimento, diminuição dos gastos operacionais, rendimentos melhores nas reações, e resultados mais condizentes (experimentalmente e previstos) (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Para fazer o planejamento experimental é necessário escolher os critérios previamente, como as variáveis independentes envolvidas (controlados no processo, também chamadas de fatores ou regressores), a faixa de variação destas variáveis (que delimita a quantidade de níveis) e a variável resposta (grandeza medida). O planejamento fatorial completo é mais apropriado, quando há a ocorrência de duas ou mais variáveis independentes, pois aceita a combinação de todas as variáveis em todos os níveis. Assim, podem ser obtidas a análise de uma variável sujeita a todas as combinações com as demais, o efeito de uma ou mais variáveis na resposta de um processo e a previsão da interação entre os fatores (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Geralmente, o planejamento fatorial é representado por k^α , onde α é o número de fatores e k é o número de níveis escolhidos. Por exemplo, um estudo que tenha 3 fatores e 2 níveis é representado por 2^3 (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Nos planejamentos experimentais,

em que as variáveis são exploradas em dois níveis, é comum codificá-los utilizando-se os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais aos níveis superiores ou inferiores é realizada de forma arbitrária não interferindo na execução dos experimentos ou na análise dos resultados, além de ser possível esboçar o planejamento na forma de matriz. Os efeitos nos experimentos são identificados como a modificação advinda na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível mais alto (+).

A obtenção e correlação dos dados experimentais é feita mediante a uma equação matemática, do tipo $Y = f(X)$, na qual X é uma variável independente, em que os níveis são os diferentes valores conferidos a estas variáveis e Y , a variável dependente corresponde à medida quantitativa da influência que os níveis escolhidos exercem sobre o processo em estudo. Por meio desse processo é possível medir os principais efeitos, modificação da resposta devido a mudança de nível de um dos fatores, e também interações, o quanto cada fator altera o fator resposta (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

De acordo com os resultados obtidos a partir do planejamento fatorial, os fatores mais importantes são escolhidos e um método de análise de superfície de resposta pode ser feito, com o objetivo de identificar as condições ótimas operacionais, fornecendo informações seguras do processo (VAZ, 2009). A metodologia de superfície de resposta é uma técnica utilizada com o objetivo de obter a otimização do meio reacional. Ela é composta por duas etapas, modelagem e deslocamento, que são repetidas quantas vezes forem necessárias, com a finalidade de chegar em uma região ótima da superfície investigada.

O processo de modelagem é atingido ajustando-se os modelos matemáticos, lineares ou quadráticos e relacionando-os com os resultados alcançados. O deslocamento acontece ao estabelecer um caminho de máxima inclinação de um certo modelo, o qual descreve um caminho em que a resposta varia de forma mais pronunciada (RISSO; RISSO; SCHIOZER, 2006).

O emprego do planejamento fatorial associado à metodologia de superfície de resposta no processo de obtenção de biodiesel é de grande importância. Pois, com o seu uso tem-se uma diminuição do desperdício de materiais e do tempo gasto. A partir dessa metodologia é possível também fazer análises dos parâmetros de reação separadamente e suas interações (BOUAID; MARTINEZ; ARACIL, 2007). Essa é uma área que está em constante desenvolvimento, sendo empregada em grande escala nas indústrias.

Como no trabalho de Santos (2016), que avaliou a atividade catalítica de catalisadores sólidos magnéticos sulfatados e não sulfatados à base de La_2O_3 e de Fe_3O_4 suportados em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Siral 30) para a produção de biodiesel via esterificação do ácido oleico com metanol.

Utilizou-se o planejamento fatorial 2^3 com o objetivo de avaliar os efeitos das variáveis independentes temperatura, razão molar (ácido oleico/álcool) e porcentagem de catalisador, e suas interações sobre a variável dependente porcentagem de conversão do ácido oleico a oleato de metila. Com a quimiometria foi possível identificar que a temperatura e/ou a razão molar foram as variáveis de maior influência na reação estudada e identificar o ponto ótimo para cada catalisador com base nas superfícies de resposta encontradas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Na Figura 12, encontram-se as descrições dos reagentes utilizados nos experimentos.

Figura 12- Reagentes utilizados

Reagentes	Fabricante	Pureza (%)
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	Sigma Aldrich	98,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Vetec	99
Zeólita HY	Tosoh Corporation (lote n°330HUA)	-
NH_4OH	Synth	20,0
Siral 30	SASOL (lote n° S8340)	-
Ácido oleico	Vetec	99
Metanol	Vetec	99,8
Hexano	Vetec	99
Tricaprilina	Sigma Aldrich	99
Nitrogênio	White Martins	-

Fonte: Do autor (2018).

3.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados para a reação de esterificação do ácido oleico foram: Siral 30 e a Zeólita HY, todos em sua forma pura e impregnados com 5% e 10% (m/m) de $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$. A obtenção dos mesmos foi feita utilizando-se dois métodos; precipitação e impregnação.

No método de precipitação a Siral 30 e a Zeólita HY foram adicionadas, separadamente, a uma solução de nitrato de cério (IV) amoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, com concentrações de acordo com a porcentagem pretendida, antes da reação com hidróxido de amônio 20% (NH_4OH) em excesso. Os precipitados obtidos foram filtrados, lavados com H_2O deionizada até pH neutro e secos em estufa, a 100 °C, por 12 horas. Em seguida, os materiais foram submetidos a um tratamento térmico a 500 °C, sob fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}), com uma rampa de aquecimento de 1 °C min^{-1} , até 200 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora e 2 °C

min⁻¹ até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 horas.

Posteriormente os materiais foram sulfatados pelo método de impregnação, no qual se adicionou lentamente solução de sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄] 3,0 mol.L⁻¹ a cada um dos catalisadores obtidos na etapa anterior na razão de 10:1 (10 mL de solução por g de catalisador). Os sistemas foram mantidos sob agitação constante, por 3 horas, à temperatura ambiente. Os sólidos resultantes foram filtrados e secos em estufa a 100°C, por 12 horas. Para finalizar fez-se um novo tratamento térmico, conforme descrição anterior, em cada catalisador sulfatado obtido.

A Siral 30 e a Zeólita HY também foram utilizadas nas suas formas puras, sendo submetidas somente ao tratamento térmico, idêntico ao anterior, para observar se as modificações propostas neste trabalho tiveram algum efeito nas suas atividades na reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

3.3 Caracterizações físico-químicas dos catalisadores

3.3.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Para a confirmação da temperatura de calcinação, foi realizada uma avaliação da estabilidade e decomposição térmica dos compostos presentes nos catalisadores em função da porcentagem de perda de massa, de acordo com a variação da temperatura. A análise foi conduzida sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹), taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e faixa de temperatura de 25 °C a 700 °C, em um analisador termomecânico SHIMADZU-DTG - 60AH no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras.

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos grupos funcionais dos catalisadores foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho BrukerVertex 70 V com faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans. Os espectros de absorção de IV foram obtidos com pastilhas de KBr, em que foram pesados 2,0 mg da amostra em 200,0 mg de KBr. As análises foram feitas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

3.3.3 Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas com a finalidade de verificar as fases cristalinas presentes nas amostras. Foi utilizado o difratômetro D8-Discover da marca Bruker com um tubo de Cobre (Cu), com comprimento de onda de 1,5418 Å. Foram feitas varreduras tipo Θ - 2Θ , de 5 a 60 graus e velocidade de 0,05 graus por segundo. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-x (DPF) da Universidade Federal de Viçosa.

Os tamanhos das partículas dos catalisadores foram calculados pela fórmula de Scherrer, equação 1:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde, D é o diâmetro médio das partículas, K é a constante referente a forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética e θ é o ângulo de difração.

A porcentagem de cristalinidade foi determinada com base nos dados de DRX utilizando a equação 2:

$$\%C = \frac{(\sum A_{picos amostra})}{(\sum A_{picos padrão})} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde %C é a porcentagem de cristalinidade da amostra, A_{picos} é a área sob os picos do difratograma.

3.3.4 Adsorção e dessorção de N₂

Medidas de adsorção e dessorção física de N₂ a -196°C foram realizadas utilizando-se um analisador Micromeritics modelo ASAP 2420. Antes dos experimentos de adsorção as amostras foram desgaseificadas a 350°C, por um período de 4 horas. A área da superfície externa (S_{ext}), foi determinada utilizando o método t-plot. Após a adsorção, realizou-se a dessorção, sendo possível, construir uma curva de adsorção/dessorção de N₂ que permite o cálculo do volume dos poros pelo método BJH para os catalisadores. As análises foram

realizadas no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia-COPPE, no Rio de Janeiro.

3.4 Testes catalíticos

3.4.1 Planejamento experimental para as condições da reação

Com o objetivo de analisar a influência dos parâmetros razão molar (X1), porcentagem de catalisador (X2) e temperatura da reação (X3) na reação de esterificação do ácido oleico com metanol, os experimentos foram conduzidos por meio de um planejamento fatorial completo 2^3 com três repetições no ponto central. Para as três variáveis estudadas, o número total de experimentos foi 11.

As respostas encontradas foram confrontadas pelo modelo de interação exposto na equação 3 (CHATTERJEE et al., 2012).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

na qual y é a resposta predita; β_0 , uma constante; β_i , o coeficiente linear; β_{ij} , o coeficiente de interação e ε , o erro associado ao modelo.

Os níveis das variáveis examinadas são expostos na Tabela 1 e foram determinados com base em valores usuais relatados na literatura (VIEIRA et al., 2013).

Tabelas 1- Variáveis estudadas na reação de esterificação do ácido oleico pelo planejamento fatorial e o intervalo codificado

Nível	Razão molar X1	Porcentagem de catalisador X2	Temperatura da reação X3
-1	1:5	2	50
0	1:25	6	75
+1	1:45	10	100

Fonte: Do autor (2018).

De acordo com cada resposta avaliada, a significância dos efeitos foi analisada em um nível de confiança de 95%. Para o delineamento experimental, bem como a aquisição das

melhores condições para a otimização do sistema, foi feita a estimativa dos parâmetros estatísticos, com o emprego do programa Chemoface versão 1.61 (NUNES et al., 2012).

3.4.2 Reação de esterificação

A reação de esterificação do ácido oleico em meio metílico em fase líquida foi utilizada como reação modelo para a avaliação da atividade catalítica dos sólidos. O principal produto obtido, oleato de metila, é um dos componentes mais importantes do biodiesel.

Os experimentos foram conduzidos em batelada em reatores cilíndricos de vidro com 20,0 mL de volume, fechados e sob agitação constante. A temperatura foi controlada em banho de silicone. O tempo reacional empregado para definir as melhores condições de todas as reações foi fixado em 4 horas, conforme determinado no trabalho de Vieira (2014). Para todas as reações foi empregado um volume fixo de metanol de 5,0 mL e os volumes de ácido oleico foram variados de acordo com os valores razão molar estudados para a reação. Terminada a reação, uma alíquota de 10 μ L foi retirada, diluída em 1 mL de hexano, juntamente com 50 μ L de um padrão interno (tricaprilina) e analisadas por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (DQI/UFLA).

A identificação qualitativa e quantitativa do oleato de metila foi obtida em um CG-DIC. A coluna capilar empregada foi a HP-5 Agilent (30m x 0,320 mm x 0,25 μ m), com fase polar 5% fenil metil siloxano. As condições cromatográficas foram temperatura inicial de 80 °C, seguida de aquecimento até 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e posterior aquecimento até 325 °C, a 7 °C min⁻¹. O tempo total de corrida foi de 27,71 minutos, a temperatura do injetor foi de 250 °C, a temperatura do detector DIC de 375 °C, o gás de arraste foi o hélio com fluxo de 1,1 mL min⁻¹, a taxa de split 1:20 e o volume injetado de 1 μ L. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras (LGRQ/UFLA).

A conversão do ácido carboxílico em éster foi calculada por meio da área de cada pico formado como resultado das reações nas diferentes condições estudadas. O rendimento reacional foi encontrado pelo cálculo de conversão, conforme a equação 4.

$$\% \text{ Conversão} = \left(1 - \frac{(N_{\text{Totaléster}}) - (N_{\text{Finaléster}})}{N_{\text{Totaléster}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

em que $N_{\text{Total éster}}$ é o número total de mol de éster esperado, segundo a estequiometria da reação e $N_{\text{Final éster}}$ é o número de mol de éster formado no final da reação e quantificado por CG-DIC.

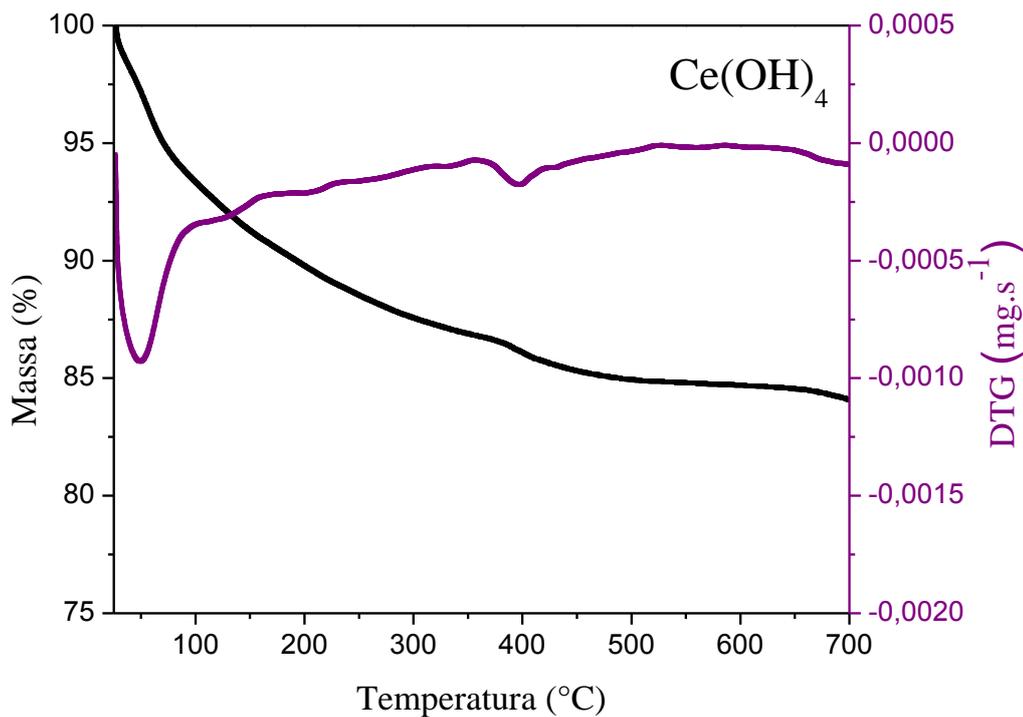
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Com o objetivo de identificar a temperatura adequada para o tratamento térmico dos catalisadores sintetizados, os materiais de partida foram submetidos às análises termogravimétricas. As mesmas foram desenvolvidas em atmosfera de nitrogênio (N_2). Nas Figura 13, 14 e 15 encontram-se os gráficos de TG/DTG dos materiais, CeO_2 , HY e Siral 30.

Figura 13- TG/DTG do Óxido de cério (CeO_2)

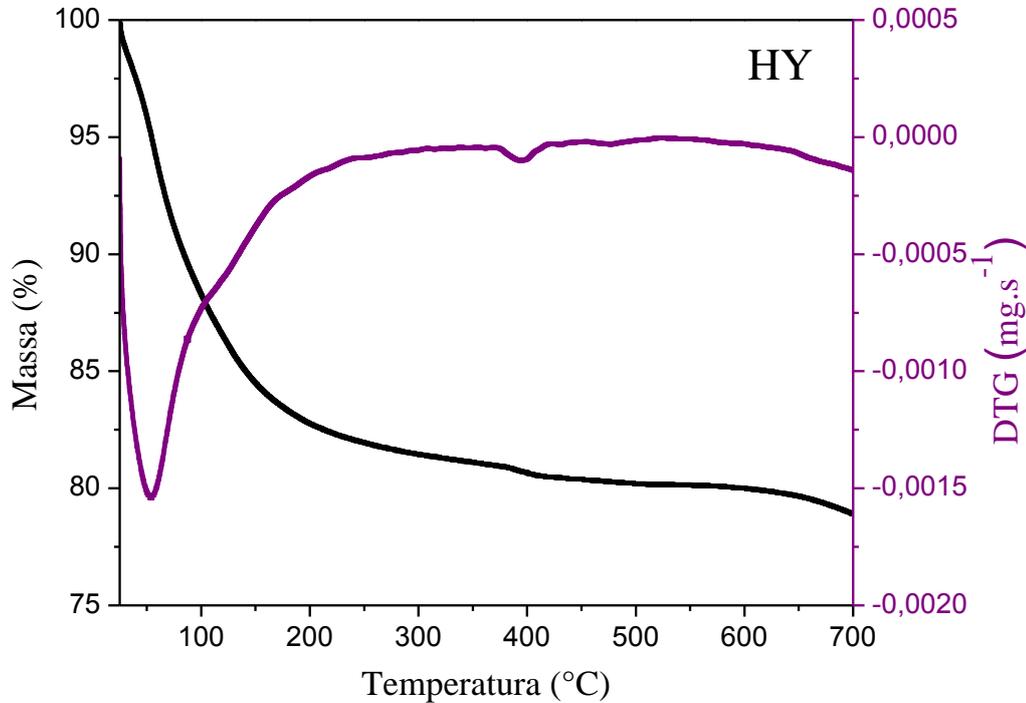


Fonte: Do autor (2018)

O $Ce(OH)_4$ (Figura 13) apresentou uma perda total de massa de 15,12%. Sendo a primeira de 13,22% da temperatura ambiente até 360 $^{\circ}C$. Essa corresponde à eliminação de moléculas de água adsorvidas e formação do CeO_2 , conforme a reação (A). A outra perda de massa no valor de 1,91% refere-se à eliminação de materiais provenientes da síntese e à cristalização do material na faixa de temperatura de 360 a 530 $^{\circ}C$ (TINWALA et al., 2016).



Figura 14- TG/DTG da zeólita HY

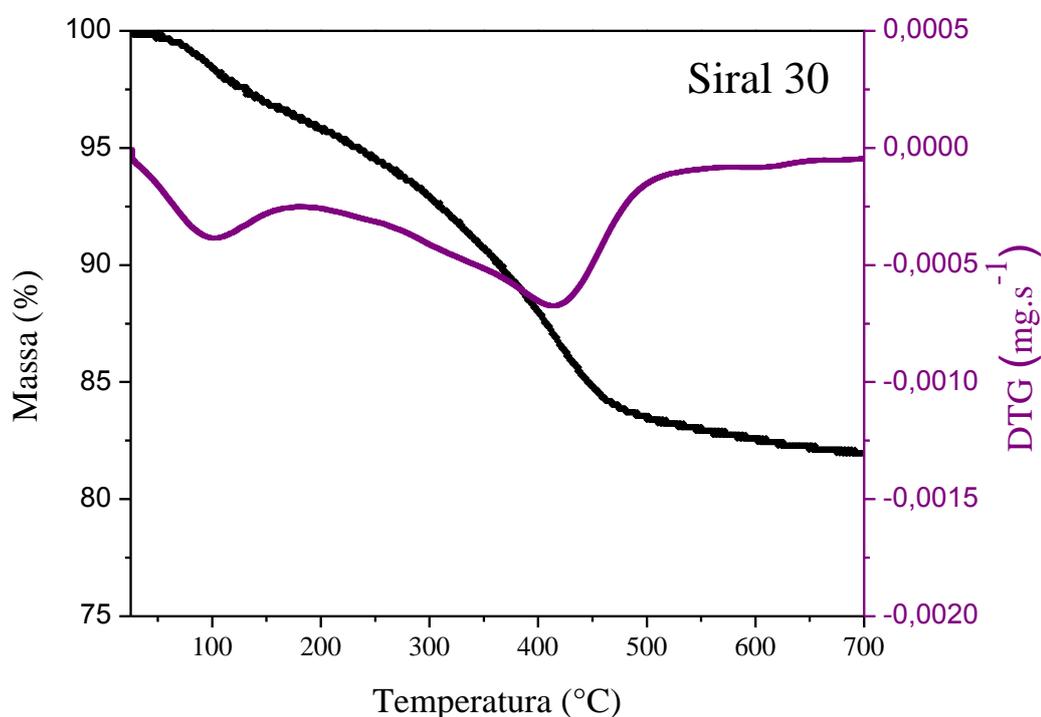


Fonte: Do autor (2018)

O gráfico que representa o termograma da zeólita HY (Figura 14), indica duas perdas de massa, com um total de 17,89%. A primeira delas mais acentuada com 17,46% da temperatura ambiente até 230 °C refere-se a perda de água fisissorvida. A água presente nos poros da zeólita vai sendo eliminada aos poucos com o aumento da temperatura, ocorrendo a sua desidratação gradual com uma perda no valor de 0,42% de 380 a 420 °C devido à perda da água presente nas supercavidades da zeólita (PUKCOTHANUNG; SIRITANON; RANGSRIWATANANON, 2018).

A Siral 30 (Figura 15) apresenta uma perda gradual de massa total de 16,98% dividida em duas etapas. A primeira delas no valor de 3,64% da temperatura ambiente até 180 °C. Essa refere-se à eliminação de água adsorvida fisicamente nas cavidades do material. A segunda no valor de 13,34% na faixa de temperatura de 190 a 570 °C refere-se à remoção de água de cristalização e/ou desidroxilação das fases como aluminossilicato e boemita (SABER; GOBARA, 2014).

Figura 15- TG/DTG da Siral 30



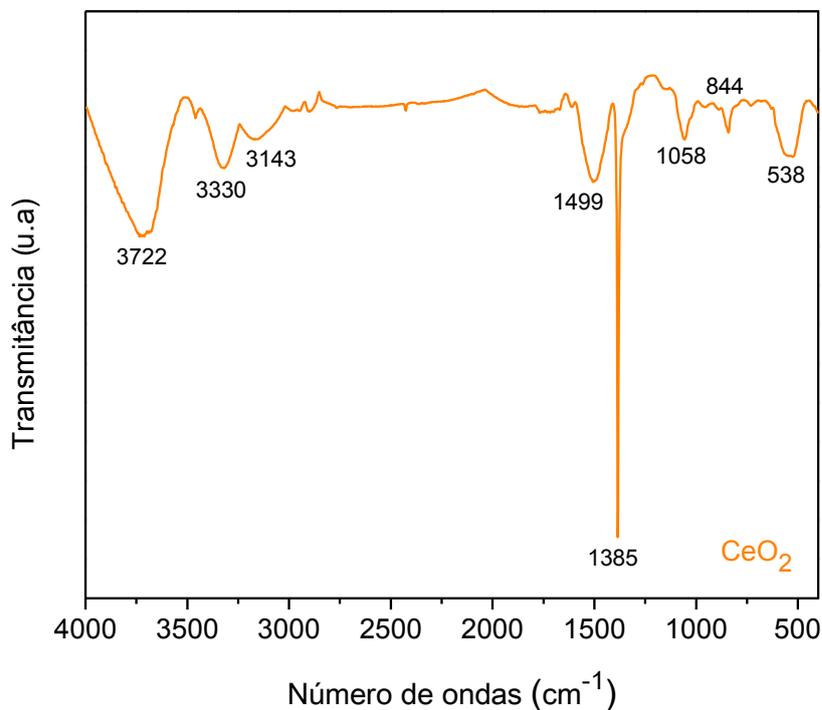
Fonte: Do autor (2018)

Os materiais de partida não exibiram perda de massa significativa em temperaturas próximas a 500 °C, sendo assim, esta temperatura foi escolhida para a realização do tratamento térmico dos materiais. As análises termogravimétricas são importantes, pois, o tratamento térmico influencia nas propriedades estruturais dos materiais, como volume de poros e área específica. E indiretamente na estabilidade, atividade e seletividade do catalisador.

4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar os grupos funcionais presentes nos catalisadores sintetizados (HY5, HY10, S5 e S10) e materiais de partida (CeO₂, HY e Siral 30), foram feitos os espectros de absorção na região do infravermelho. Nas Figuras 16, 17 e 20 apresentam-se os gráficos FTIR na região de 4.000-400 cm⁻¹.

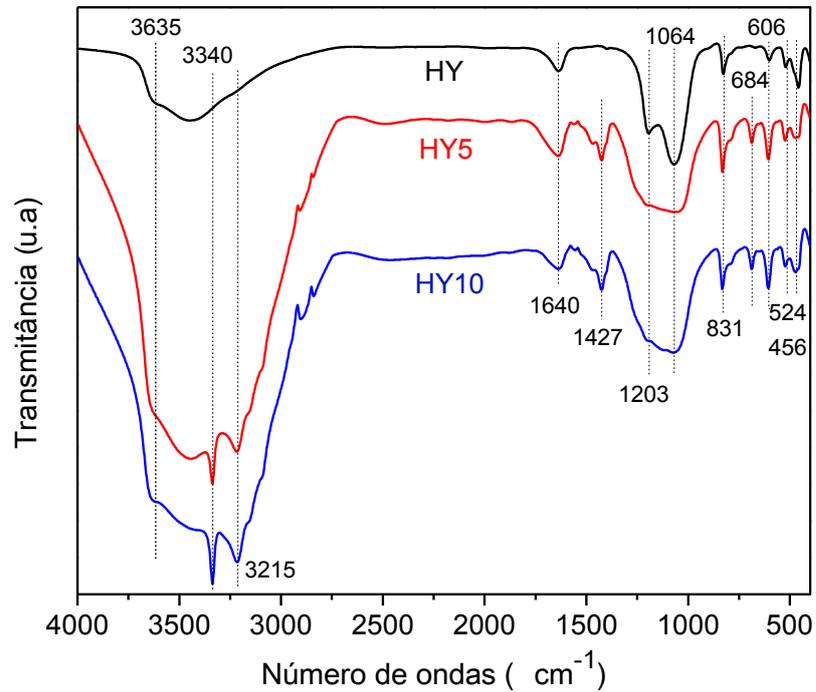
Figura 16 –FTIR do Dióxido de Cério



Fonte: Do autor (2018)

Na Figura 16 tem-se o espectro encontrado para o CeO_2 , um dos materiais de partida para os catalisadores sintetizados. Esse espectro mostrou modos vibracionais nas regiões de 3722, 3330, 3143, 1499, 1385, 1058, 844 e 538 cm^{-1} . As bandas em torno de 3700 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} referem-se a vibrações de estiramento OH, que indicam a presença de íons hidroxila devido a camada de Ce-OH na estrutura do material (YE et al., 2017). A banda em 1499 cm^{-1} indica a formação de carbonatos mediante a absorção de CO_2 o que pode ter acontecido durante a preparação da pastilha de KBr ou a síntese do material (FINOS et al., 2012). As absorções próximas a 1385 e 1058 cm^{-1} são relacionadas à traços de nitrato oriundos do material de partida. Esse fato infere que os íons nitrato não devem ter sido retirados totalmente durante a preparação do catalisador (SYED KHADAR et al., 2017; YE et al., 2017). As bandas encontradas na região de baixa absorção referem-se a presença do metal cério. Sendo a banda em 844 cm^{-1} associada a natureza da ligação O-Ce-O (SYED KHADAR et al., 2017). E a banda localizada em 538 cm^{-1} característica do modo de alongamento da ligação Ce-O (CALVACHE-MUÑOZ; PRADO; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2017; SYED KHADAR et al., 2017).

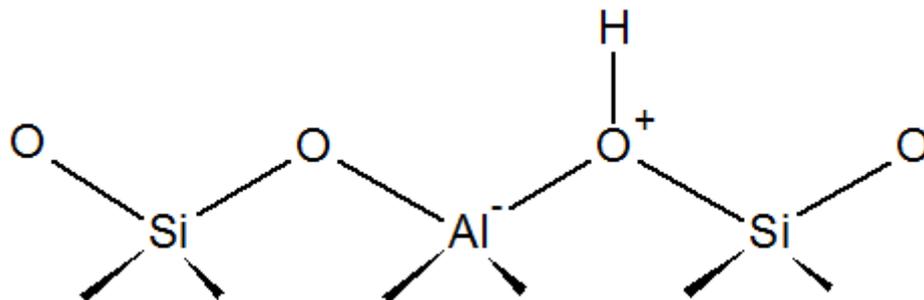
Figura 17 - FTIR dos catalisadores HY, HY5 e HY10



Fonte: Do autor (2018).

Os espectros de FTIR das zeólitas (Figura 17), comumente podem ser identificados por duas regiões principais $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ e $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. A primeira representa a vibração da estrutura da célula de rede (unidade TOT, onde T é tetraedro, SiO_4 ou AlO_4^-). E a segunda pode ser atribuída aos grupos hidroxila ligados a estrutura da zeólita (YA'AINI; AMIN; ENDUD, 2013) (Figura 18).

Figura 18 – Grupo hidroxila ligado à estrutura da zeólita

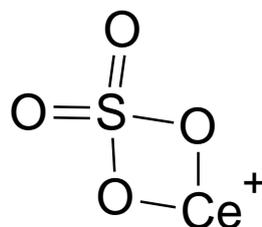


Fonte: Do autor (2018)

Essa segunda faixa indica a existência de atividade catalítica no material, (ZAKARIA; LINNEKOSKI; AMIN, 2012), isso pela presença de sítios de Brønsted, caracterizados pelos grupos hidroxila na estrutura da zeólita. Especificamente as bandas próximas da região de 3500 cm^{-1} são associadas à presença de água nas amostras (ALWASH; ABDULLAH; ISMAIL, 2013). Nos sólidos cristalinos elas indicam também a presença de íons hidroxila no sólido, devido à camada de Metal–OH, Metal= Si ou Al na estrutura cristalina, ou Metal = Ce fora da estrutura cristalina (YE et al., 2017). As bandas na região de 1640 cm^{-1} estão associadas à vibração da ligação H-O-H da água adsorvida (HASSAN; HAMEED, 2011). A presença dessas bandas demonstra a presença de água nas amostras. Observa-se também que o aumento na intensidade das bandas nas curvas HY5 e HY10 ocorre devido ao fato delas estarem associadas ao mesmo tempo às vibrações de SO_4^{2-} presentes na superfície do sólido (ALMEIDA et al., 2008).

As bandas em 1427 cm^{-1} nas curvas HY5 e HY10 é referente a presença do íon SO_4^{2-} bidentado coordenado a um cátion metálico (PEREIRA et al., 2008), conforme a Figura 19. Além disso, essa banda está associada às frequências de estiramento S=O e S-O (SMIRNOVA et al., 2010).

Figura 19 - Íon metálico ligado ao íon sulfato bidentado



Fonte: Do autor (2018)

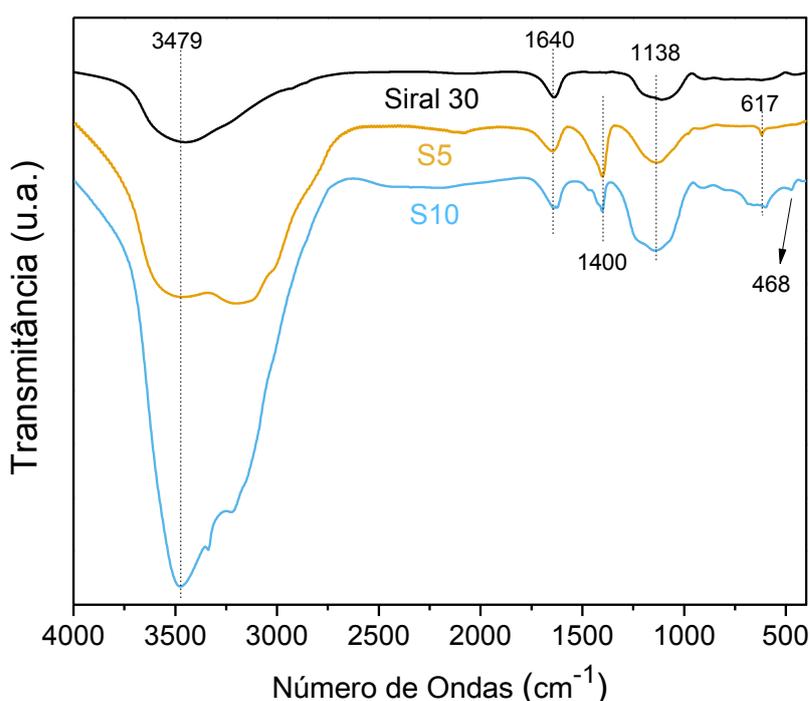
Os modos vibracionais em 1203 e 1064 cm^{-1} presente em todas as curvas, referem-se as vibrações da ligação Si-O-Si e Si-O (BAKHTIARY; SHIRVANI; SHARIATMADARI, 2013). No entanto, percebe-se que houve a junção dessas duas bandas nas curvas HY5 e HY10, enfatizando o aumento de sua intensidade, isso se deve ao fato das mesmas terem os mesmos comprimentos de ondas referentes à presença do grupo sulfato, causando a sua sobreposição.

Em todas as curvas tem-se uma banda na região de 831 cm^{-1} associada ao estiramento da Si-O (BAKHTIARY; SHIRVANI; SHARIATMADARI, 2013). O aumento de sua intensidade nas curvas dos materiais sintetizados (HY5 e HY10) deve ser por essa banda estar

associada a natureza da ligação Ce-O, conforme citado anteriormente. Já a banda em 684 cm^{-1} é característica do modo de alongamento da Ce-O (YE et al., 2017).

As bandas em 606 , 524 e 456 cm^{-1} também evidenciam a presença do CeO_2 no material sintetizado. Além disso, a primeira refere-se às vibrações das ligações externas dos duplos anéis de 6 membros, característico das zeólitas do tipo FAU. As outras bandas associam-se às vibrações dos tetraedros internos, mais especificamente da ligação T-O (sendo T= Si ou Al). Bandas em torno de 500 a 600 cm^{-1} referem-se ao alongamento simétrico da vibração Ce-O-Ce (JEYANTHI et al., 2014), essa banda indica que os íons cério estão fortemente ligados ao oxigênio.

Figura 20 – FTIR dos catalisadores Siral 30, S5 e S10



Fonte: Do autor (2018).

Destacam-se na Figura 20 os espectros de infravermelho dos catalisadores à base de sílica-alumina (Siral 30) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$. Em todos os materiais encontram-se bandas largas em números de onda superiores à 3000 cm^{-1} . Bandas nessa região referem-se à vibração de grupos hidroxila que são associadas às moléculas de água adsorvidas no sólido. O aumento da intensidade dessas bandas em amostras contendo o $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ pode ser devido aos grupos OH superficiais, as ligações Ce-OH (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999). A comprovação da presença de moléculas de água nas amostras se dá pela banda em 1640 cm^{-1} , presente em todas

as curvas. Essa banda caracteriza a vibração angular da molécula de água (KUSTROWSKI et al., 2005).

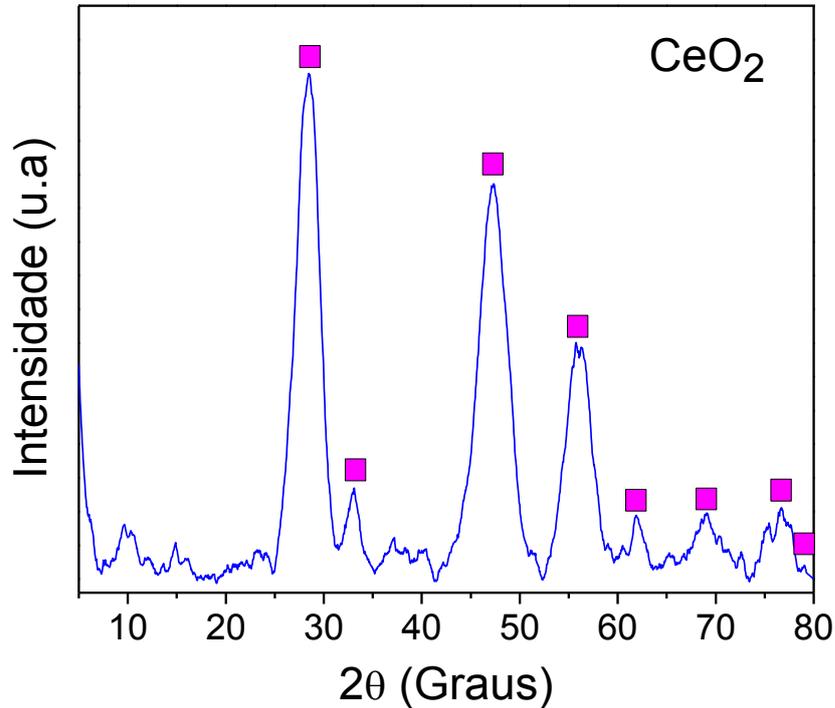
O modo vibracional em 1400 cm^{-1} encontrado nos materiais sintetizados é referente a presença do íon sulfato bidentado coordenado a um cátion metálico (PEREIRA et al., 2008), conforme Figura 17. As bandas em 1138 e 617 cm^{-1} indicam a presença de Al-OH (TROMBETTA; BUSCA; WILLEY, 1997). O aumento da intensidade dessas bandas nas curvas S5 e S10 indicam a presença de grupos SO_4^{2-} , a primeira associada ao modo de vibração de estiramento assimétrico da ligação S-O e a segunda refere-se à deformação angular assimétrica das ligações O=S=O (ALMEIDA et al., 2008). A banda referente ao modo de alongamento da ligação Ce-O aparece em 468 cm^{-1} na curva da S10.

Comparando os gráficos de FTIR dos materiais de partida CeO_2 , Siral 30 e HY com os materiais sintetizados, é perceptível que as modificações propostas foram alcançadas.

4.1.3 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-x tem como objetivo determinar as fases cristalinas dos materiais. Os raios-x ao atingirem uma amostra são espalhados sem perda de energia, em uma colisão elástica. Para os materiais que possuem cristalinidade o espalhamento acontece de forma ordenada, seguindo sempre um mesmo padrão de difração. Sendo possível assim, identificar as mudanças feitas nos materiais, apenas comparando os gráficos antes e depois das modificações serem feitas (WANG et al., 2013).

A pureza de fase e a natureza cristalina dos catalisadores e materiais de partida foram identificadas por meio do padrão de difração de raios-x e são mostradas nas Figuras 21, 22 e 23.

Figura 21- DRX do CeO₂

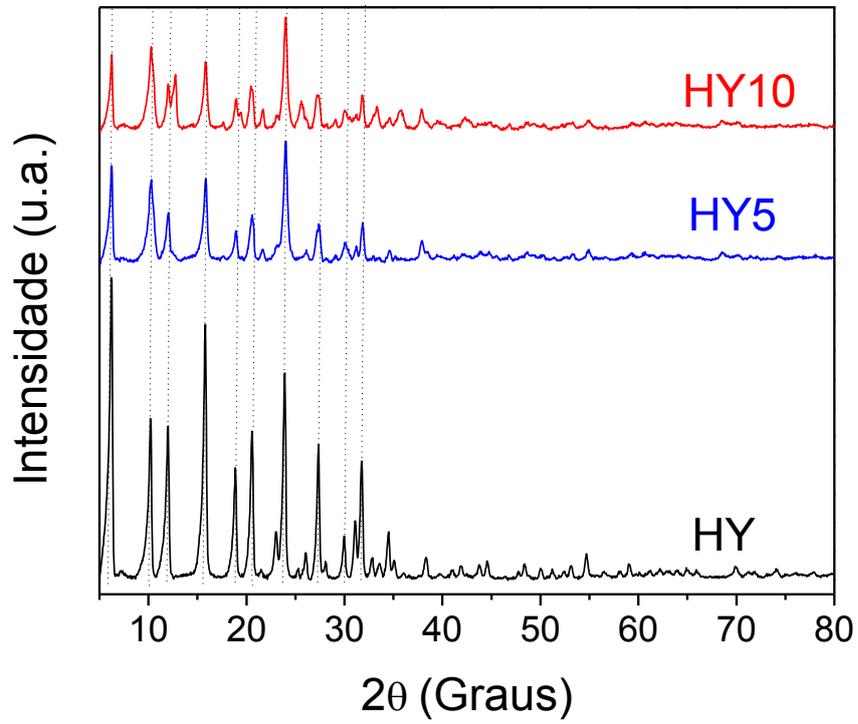
Fonte: Do autor (2018).

Os perfis DRX do CeO₂ (Figura 21) exibem picos em 2θ referentes ao padrão de difração da estrutura do tipo fluorita cúbica, em $28,50^\circ$, $33,20^\circ$, $47,20^\circ$, $56,20^\circ$, $61,85^\circ$, $69,00^\circ$, $76,70^\circ$ e $78,75^\circ$ conforme os dados do JCPDS (n° 34-0394) (MURUGAN et al., 2018; ENSAFI et al., 2017).

Os picos intensos em 2θ iguais a: $6,25^\circ$, $15,80^\circ$ e $23,90^\circ$ encontrados no DRX da zeólita HY, HY5 e HY10 (Figura 22) podem ser atribuídos à estrutura das zeólitas do tipo FAU (RAMLI; AMIN, 2015).

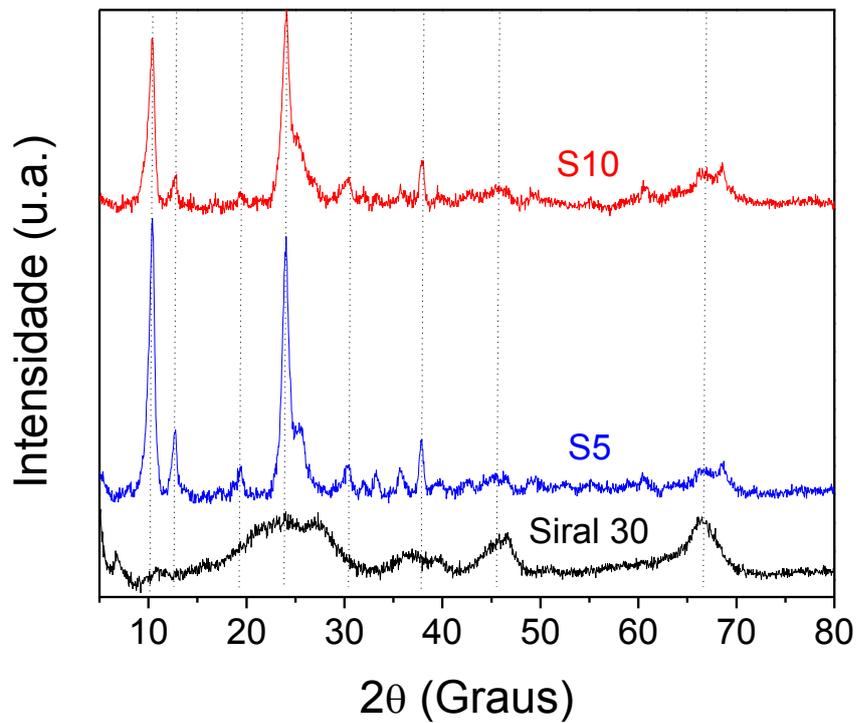
O padrão apresentado nos materiais modificados é correspondente ao da zeólita HY na sua forma pura, porém com uma diminuição de suas intensidades. Não é possível observar a presença do SO₄²⁻/CeO₂ na zeólita HY (HY5 e HY10) pelos padrões de DRX. Wang e colaboradores (2017), também não conseguiram encontrar sinais de óxidos metálicos na estrutura da zeólita HY por meio do DRX. Esse fato pode ser devido ao CeO₂ estar presente em uma fase não cristalina. Pode ter ocorrido também uma boa dispersão do Ce na superfície do sólido (RAMLI; AMIN, 2015).

Figura 22- DRX da HY, HY5 e HY10



Fonte: Do autor (2018).

Figura 23- DRX da Siral 30, S5 e S10



Fonte: Do autor (2018).

O difratograma de raios-x referente à Siral 30, mostrado na Figura 23, representa sua natureza amorfa, com picos largos e ausência de picos predominantes. Observam-se picos de baixa intensidade em $24,65^\circ$, $45,50^\circ$ e $66,65^\circ$. O pico em $24,65^\circ$ pode ser atribuído à SiO_2 , e os outros a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conforme o JCPDF n° 00-029-0085 (SINGH; DE, 2018). A modificação da $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ conferiu a estrutura anteriormente amorfa, uma ordenação de seus átomos de forma periódica. A cristalinidade foi comprovada com o surgimento de dois picos intensos e finos em $10,45^\circ$ e $23,95^\circ$ nos gráficos para S5 e S10.

A partir dos picos mais intensos dos catalisadores foram calculados os valores dos diâmetros médios das partículas (D) pela fórmula de Scherrer e os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Tamanho dos cristaltos dos catalisadores

Catalisadores	Diâmetro médio (nm)
HY	20,96
HY5	20,39
HY10	23,56
Siral 30	2,33
S5	11,40
S10	10,37
CeO₂	2,88

Fonte: Do autor (2018).

Em geral houve um aumento no tamanho das partículas mediante a inserção do óxido metálico no material. A partir das áreas dos picos mais intensos em relação à zeólita HY na forma pura, os menos influenciados pela água de hidratação, calculou-se os valores referentes à porcentagem de cristalinidade dos catalisadores modificados. A impregnação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ na zeólita HY levou a uma diminuição na cristalinidade da zeólita HY de 34,46% para HY5 e 24,52% para HY10. A presença do Ce pode ter modificado a estrutura da zeólita HY devido à forte interação entre o cátion Ce^{4+} com os átomos de oxigênio do tetraedro de alumina presente na estrutura da zeólita. Nesse caso, a maioria dos prótons podem ter sido substituídos por Ce durante a impregnação. A carga positiva do Ce pode aumentar a sua interação com o O, o que pode ter enfraquecido a estrutura da zeólita (RAMLI; AMIN, 2015).

4.1.4 Adsorção e dessorção de N₂

Os valores referentes à área superficial externa (S_{ext}) foram determinados pelo método t-plot (LIPPENS; LINSEN; BOER, 1964) e o volume de poros (V_{poros}) pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). Na Tabela 3 encontram-se os resultados para os catalisadores e materiais de partida estudados.

Tabela 3- Análise textural dos catalisadores

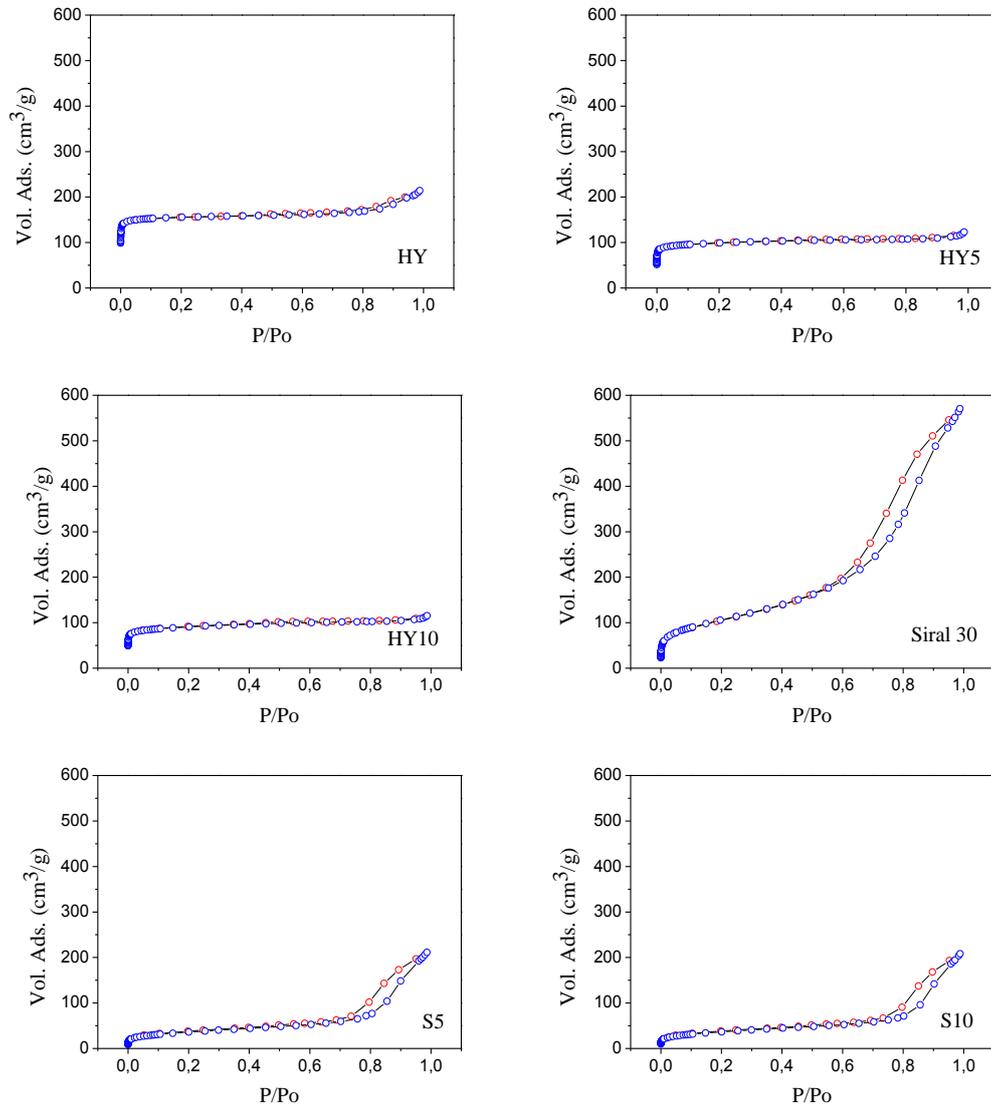
Materiais	S_{ext} (m ² /g)	V_{poros} (cm ³ /g)
HY	638,9	0,1200
HY5	475,6	0,0679
HY10	427,5	0,0755
Siral 30	653,2	0,8847
S5	210,6	0,3259
S10	206,6	0,3197
CeO ₄	61,84	0,0375

Fonte: Do autor (2018)

Observa-se uma diminuição das áreas externas e dos volumes de poros dos catalisadores. A impregnação do SO₄²⁻/CeO₂ nos suportes como também o seu método de preparo pode ter sido algumas das causas. O óxido metálico pode estar ocupando os poros do catalisador e isso faz com ele diminua seu tamanho. No trabalho de Kikhtyanin et al. (2018), a zeólita HY também teve uma redução nos seus valores de propriedades texturais, ele associa essa diminuição ao método de impregnação.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores podem ser observadas na Figura 24. Os gráficos e as histereses foram classificados de acordo com o relatório técnico da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Os catalisadores HY, HY5 e HY10 apresentaram isotermas reversíveis do Tipo I(a), que são dadas para sólidos microporosos, onde há uma grande adsorção a pressões baixas. Esse tipo de isoterma é caracterizada por microporos estreitos com uma largura menor que 1 nm. Os catalisadores Siral 30, S5 e S10 apresentaram isotermas que podem ser classificadas como Tipo IV(a), referente a materiais mesoporosos na qual a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isso acontece porque a largura dos poros é maior do que uma determinada largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura.

Figura 24- Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores HY, HY5, HY10, Siral 30, S5, S10



Fonte: Do autor (2018).

As histereses presentes nas isotermas dos catalisadores Siral 30, S5 e S10 podem ser classificadas como H1. Ela é encontrada em materiais que exibem uma gama estreita de mesoporos uniformes (THOMMES et al., 2015).

4.2 Testes Catalíticos e Quimiometria

4.2.1 Planejamento experimental

A reação de esterificação do ácido oleico com álcool metílico pode ser afetada pelas condições, razão molar (ácido oleico/metanol), temperatura e quantidade de catalisador. Todos

estes parâmetros citados foram investigados utilizando os catalisadores, HY, HY5, HY10, Siral 30, S5 e S10. Por ser endotérmica, a reação de esterificação pode acontecer com o aumento da temperatura na ausência de catalisador (SHU et al., 2018). Sendo assim foram realizados testes de conversão térmica para verificar a influência da razão molar (ácido oleico/metanol) e da temperatura na reação sem o uso de catalisadores. Os valores de conversão alcançados foram comparados com os resultados da conversão catalítica. Sendo possível assim, verificar a eficiência catalítica dos materiais sintetizados. Na Tabela 4 encontram-se os valores, em porcentagem de conversão do ácido ao éster correspondente.

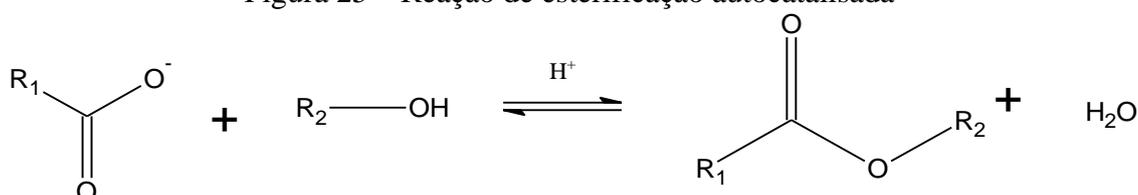
Tabela 4- Resultados de conversão da esterificação metílica não catalisada com diferentes condições de temperatura e razão molar (ácido oleico/metanol)

Ensaio	Razão Molar (Ácido Oleico/Metanol)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	1:5	50	24,2
2	1:45	50	12,0
3	1:5	100	25,9
4	1:45	100	20,3
5	1:25	75	20,3

Fonte: Do autor (2018).

O maior valor de conversão encontrado para a reação não catalisada foi de 25,9% na temperatura de 100 °C e razão molar de 1:5, e o menor rendimento foi de 12,0% a 50 °C, razão molar de 1:45. A formação de produtos sem o uso do catalisador pode ser explicado pela pequena acidez de Brønsted presente nos ácidos graxos, gerando condições para que ocorra a reação (Figura 25) sem a presença do catalisador, porém de uma forma pouco eficiente e com baixos rendimentos (POUSA, 2007). A acidez do ácido oleico é pequena devido ao grande efeito indutivo gerado pelo tamanho da molécula, quanto maior a molécula do ácido carboxílico menor será a sua acidez. Ou seja, os baixos valores encontrados podem ser justificados principalmente pela baixa miscibilidade dos reagentes (TRINH; YUSUP; UEMURA, 2018).

Figura 25 – Reação de esterificação autocatalisada



Fonte: Do autor (2018).

A partir dos resultados encontrados foi possível identificar a influência dos parâmetros analisados. Percebe-se que a maior formação de produtos foi em valores menores de razão molar.

Os resultados da Tabela 3 serviram como bases comparativas para as mesmas condições com o uso de catalisadores. Essa comparação permitiu identificar as reações catalíticas e a contribuição dos catalisadores para o aumento na conversão a oleato de metila.

Assim, almejando aumentar o rendimento de oleato de metila por meio da reação de esterificação do ácido oleico com metanol foram empregados catalisadores Siral 30, S5, S10, HY, HY5 e HY10. As condições avaliadas foram razão molar (ácido oleico/metanol), quantidade de catalisador em porcentagem em massa em relação ao ácido oleico e temperatura. Os resultados das conversões alcançadas encontram-se na Tabela 5, dispostos de acordo com o planejamento fatorial completo.

Tabela 5- Resultados de conversão (%) à oleato de metila com base no planejamento fatorial completo

Ensaio	R. M.	Cat. (%)	Temp. (°C)	Conversão (%)					
				HY	HY5	HY10	Siral 30	S5	S10
1	1:5	2	50	45,3	47,0	62,1	54,4	53,8	46,1
2	1:5	2	100	44,9	75,9	73,3	66,9	69,6	82,4
3	1:5	10	50	34,9	64,1	60,4	59,8	50,3	69,6
4	1:5	10	100	39,2	82,0	78,7	38,0	57,2	72,1
5	1:45	2	50	27,7	54,2	26,4	28,1	20,2	33,7
6	1:45	2	100	16,3	97,2	65,9	33,9	49,1	89,4
7	1:45	10	50	24,7	30,3	33,6	33,1	41,0	32,7
8	1:45	10	100	23,5	65,7	75,1	21,7	50,3	97,3
9	1:25	6	75	31,5	58,1	51,9	34,4	48,0	57,2
10	1:25	6	75	30,3	60,8	55,4	35,5	49,6	57,5
11	1:25	6	75	30,4	60,4	53,9	38,1	48,4	63,3

Fonte: Do autor (2018).

RM= razão molar (ácido oleico/metanol); Cat (%)= porcentagem em massa de catalisador; Temp. (°C)= temperatura em graus celsius.

Analisando os dados da Tabela 4, verifica-se que os maiores rendimentos encontrados foram no valor 97,3 e 97,2% para a S10 no ensaio 8 e para a HY5 no ensaio 6, respectivamente. O valor encontrado para S10 foi obtido no nível máximo das condições analisadas, maior

temperatura, maior porcentagem de catalisador e maior razão molar. Se a porcentagem de catalisador passar para o seu menor valor conforme ensaio 6, há uma diminuição de cerca de 8% da conversão, o que não é uma diminuição significativa devido ao fato da economia associada ao menor gasto de catalisador. Portanto, nesse caso a porcentagem de catalisador não exerce influência significativa no valor de conversão. Porém, se a razão molar ou a temperatura tiverem valores menores o rendimento da reação diminui.

Já para a HY5 o valor obtido foi de 97,2% nas condições extremas de temperatura e razão molar, porém com 2% de catalisador. Nesse caso a influência da quantidade de catalisador foi negativa, ou seja, quanto maior o seu valor, menor será o rendimento da reação. Para valores menores de temperatura e razão molar tem-se uma diminuição na porcentagem de conversão.

Nos casos citados pode-se dizer que a razão molar (ácido oleico/metanol) mais alta proporcionou uma maior produção de ésteres devido ao contato mais eficiente entre os reagentes e deslocamento do equilíbrio para a formação de produtos (ALENZI et al., 2010). E em temperaturas mais altas a solubilidade do ácido graxo foi aumentada, ajudando a aumentar ainda mais a porcentagem de conversão (RADE et al., 2018).

Os menores valores de conversão encontrados na maioria dos catalisadores foram na razão molar maior e menor temperatura (Ensaio: 5 e 7). Esse fato demonstra a interação entre os fatores e a sua não relação com a porcentagem de catalisador. Quando a porcentagem de catalisador foi aumentada o valor de conversão aumentou em menos de 10%. Feita a comparação com os valores encontrados sem o uso de catalisador vê-se que essas são condições inviáveis para o uso desses catalisadores.

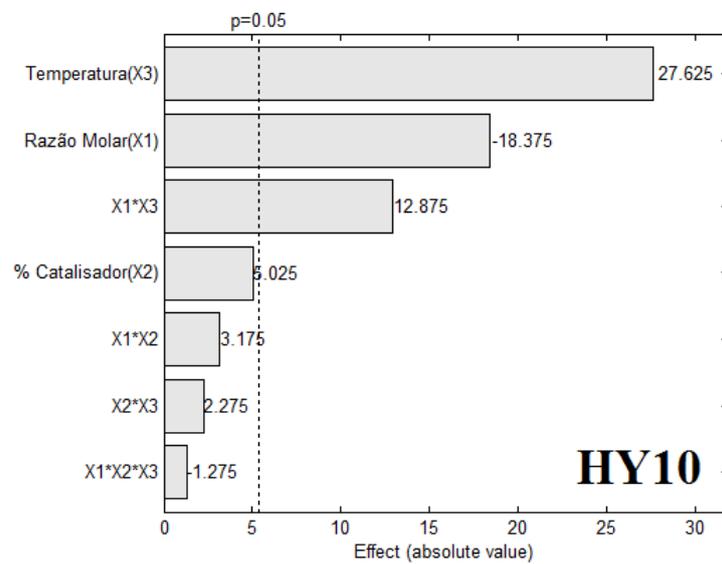
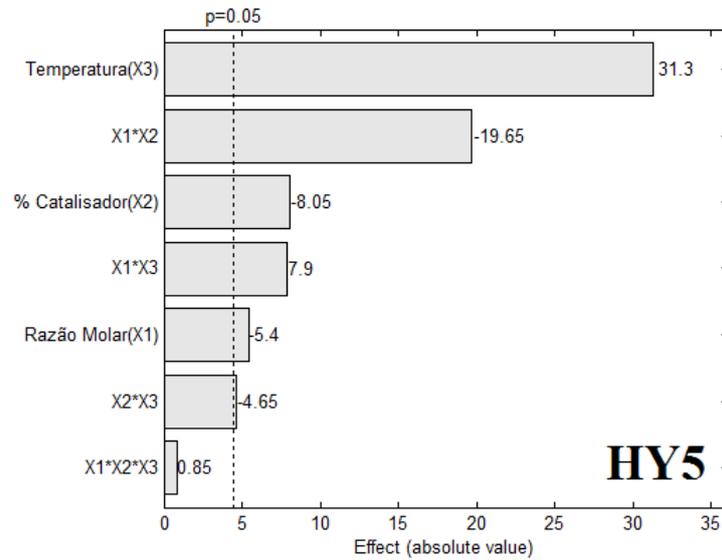
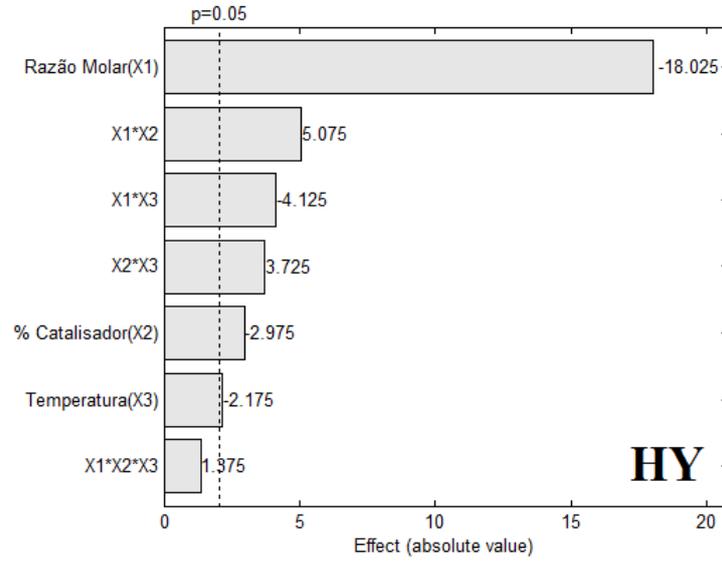
Observa-se, também, que o fator temperatura é de suma importância para a reação de esterificação. Ela exerce uma forte influência na formação de produtos, sendo os melhores resultados obtidos com o seu aumento. Esse fato pode ser justificado pelo aumento da energia cinética média das moléculas, ocasionada pelo aumento da temperatura. A maior vibração média das mesmas aumenta a probabilidade de colisões entre elas e com isso, tem-se a possibilidade de alcançarem um valor de energia igual à energia de ativação, produzindo maior quantidade de produto em um menor tempo (GAN et al., 2012).

Ainda observando os dados obtidos na tabela 4, observa-se que a inserção do $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ na Siral 30 e na zeólita HY aumentou a atividade catalítica dos materiais. Para complementar as análises dos catalisadores foram feitos também os gráficos de Pareto e superfícies de resposta por meio do planejamento fatorial completo.

4.2.2 Identificação da influência dos parâmetros estudados por meio dos gráficos de Pareto

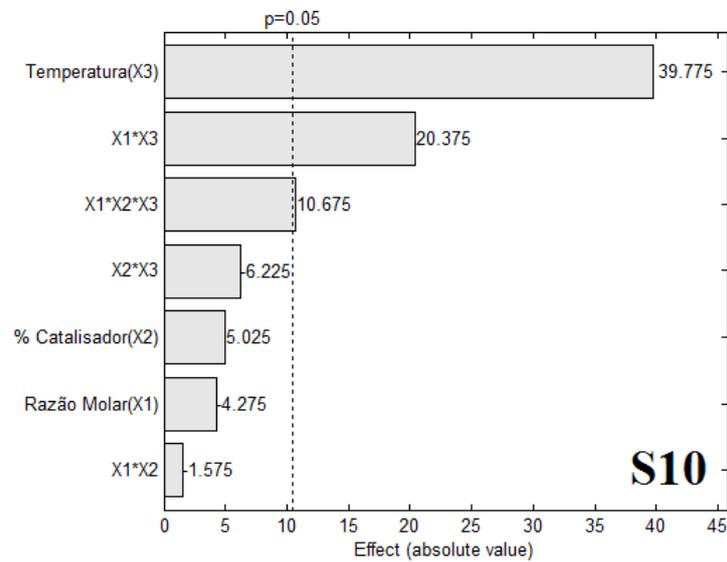
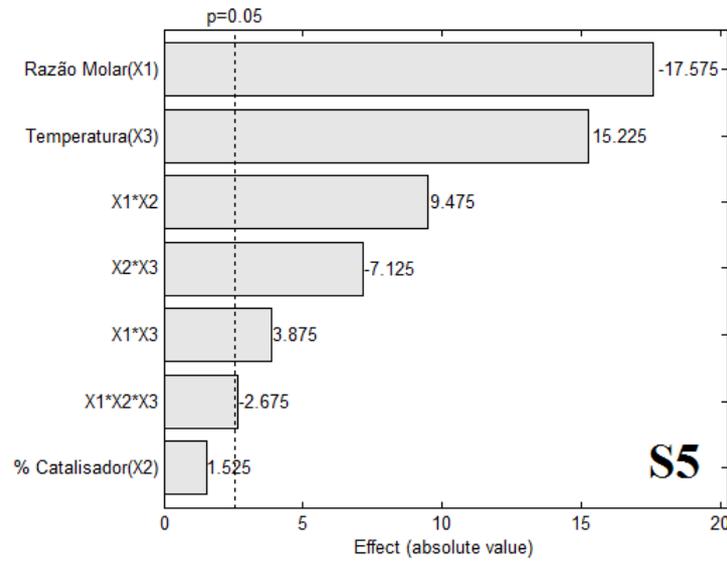
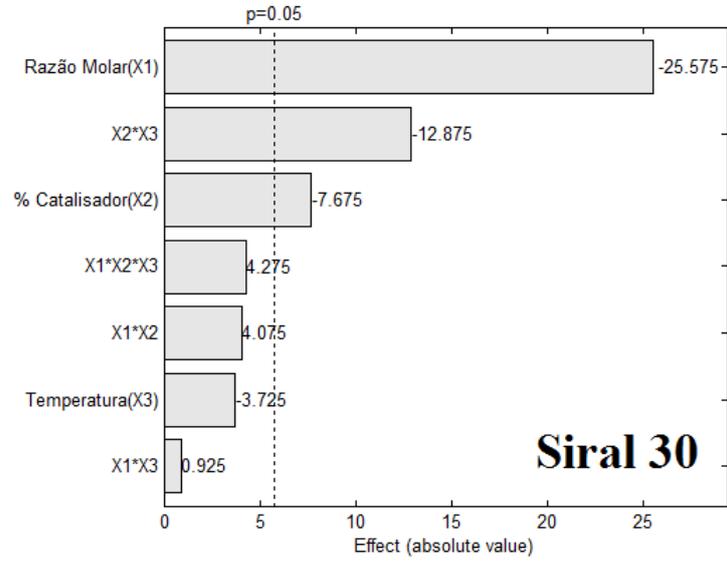
Nas Figuras 26 e 27 estão os resultados encontrados mediante os gráficos de Pareto para os catalisadores estudados. A partir desses gráficos foi possível analisar o efeito das variáveis e de suas interações na reação de esterificação. Quanto mais à direita da linha tracejada estiver o valor encontrado para o efeito, mais significativo será esse parâmetro ou interação na reação. Valores a esquerda da linha tracejada não são considerados estatisticamente significativos, pois apresentam um grau de confiança menor do que 95%.

Figura 26- Gráficos de Pareto para os catalisadores HY, HY5 e HY10



Fonte: Do autor (2018).

Figura 27- Gráficos de Pareto para os catalisadores Siral 30, S5 e S10

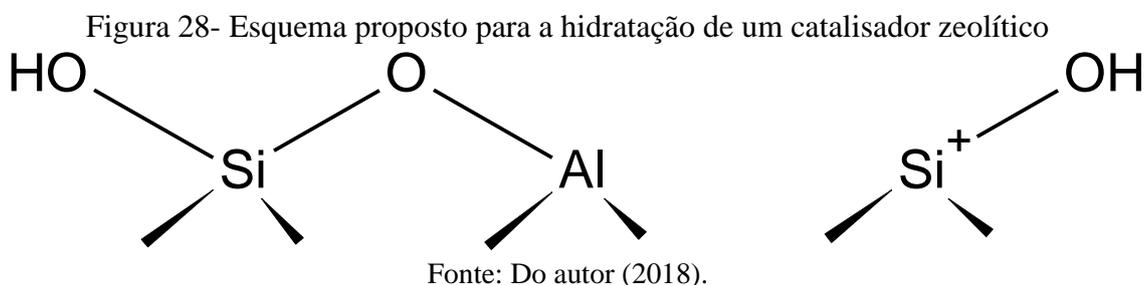


Fonte: Do autor (2018).

Observa-se que as variáveis; razão molar (ácido oleico/metanol) e temperatura foram as que mais influenciaram a reação. Contudo, nem todas as variáveis revelaram influenciar a reação pela análise estatística. A porcentagem de catalisador, por exemplo, não influencia a reação com o catalisador HY10, mas influencia os demais.

A variável que mais influenciou a reação de esterificação com o uso dos catalisadores sintetizados HY5, HY10 e S10 foi a temperatura. E a razão molar (ácido oleico/metanol) foi a que mais influenciou a HY, Siral 30 e S5. Para HY5, HY10 e S10 foram encontrados valores positivos referentes ao efeito da temperatura o que sugere que quanto maior a temperatura, maior será o valor de conversão obtido.

Já para a HY, Siral 30 e S5 foram encontrados valores negativos para o efeito da razão molar, o que sugere que quanto menor a razão molar maior será o rendimento da reação. O aumento da razão molar (ácido oleico/metanol) acarreta a maior formação de produtos (oleato de metila + água). No entanto, de acordo com Shu e colaboradores (2018) quanto maior a quantidade de água no meio reacional menor será a quantidade de sítios ácidos de Brønsted disponíveis, pois estes são hidratados durante o processo, eliminando uma molécula de água e formando um sítio de Lewis, conforme modelo proposto na Figura 28.



A porcentagem de catalisador apesar de ser significativa para HY, HY5 e Siral 30 ela exerceu uma influência muito pequena. Os valores encontrados são negativos indicando que quanto menor a porcentagem de catalisador maior a conversão. Esse fato pode ser justificado pela solubilidade do ácido oleico no metanol, como o ácido graxo tem uma parte polar e a outra apolar a sua miscibilidade no álcool é limitada e a reação acontece na interface das duas fases. Como o éster formado atua tanto como reagente e como produto, os reagentes permanecem em uma única fase, fazendo com que o efeito da quantidade de catalisador não seja notado (RADE et al., 2018). A partir das interações significativas encontradas nos gráficos de Pareto serão construídas as superfícies de resposta com a finalidade de otimizar as condições de reação. Para as mesmas avaliou-se a qualidade do ajuste dos dados ao modelo de interação e os resultados estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6- Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação (Continua)

		SS	DF	MS	F	p
HY	Regressão	790.2575	6	131.7096	61.8173	6.7334e-04
	Residual	8.5225	4	2.1306		
	Falta de ajuste	7.6358	2	3.8179	8.6118	0.1040
	Erro puro	0.8867	2	0.4433		
	Total	798.7800	10			
	R ²	0.9893				
	R ² explicável	0.9989				
HY5	Regressão	3.0876e+03	6	514.6025	37.0136	0.0018
	Residual	55.6123	4	13.9031		
	Falta de ajuste	51.3656	2	25.6828		0.0764
	Erro puro	4.2467	2	2.1233		
	Total	3.1432e+03	10			
	R ²	0.9823				
	R ² explicável	0.9986				
HY10	Regressão	2.6141e+03	6	435.6846	21.6735	0.0051
	Residual	80.4089	4	20.1022		
	Falta de ajuste	74.2422	2	37.1211	12.0393	0.0767
	Erro puro	6.1667	2	3.0833		
	Total	2.6945e+03	10			
	R ²	0.9702				
	R ² explicável	0.9977				
Siral 30	Regressão	1.8202e+03	6	303.3629	9.9472	0.0217
	Residual	121.9898	4	30.4974		
	Falta de ajuste	114.7698	2	57.3849	15.8961	0.0592
	Erro puro	7.2200	2	3.6100		
	Total	1.9422e+03	10			
	R ²	0.9372				
	R ² explicável	0.9963				
S5	Regressão	1.3971e+03	6	232.8546	58.7351	7.4447e-04
	Residual	15.8580	4	3.9645		
	Falta de ajuste	14.4713	2	7.2356	10.4360	0.0874
	Erro puro	1.3867	2	0.6933		
	Total	1.4130e+03	10			
	R ²	0.9888				
	R ² explicável	0.9990				

Tabela 6- Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação (Conclusão)

		SS	DF	MS	F	p
	Regressão	4.1639e+03	6	693.9829	8.3565	0.0296
	Residual	332.1898	4	83.0474		
	Falta de ajuste	308.5431	2	154.2716	13.0481	0.0712
S10	Erro puro	23.6467	2	11.8233		
	Total	4.4961e+03	10			
	R ²	0.9261				
	R ² explicável	0.9947				

Fonte: Do autor (2018).

Os resultados de qualidade do ajuste para as superfícies de resposta foram feitos por análise de variância. Os valores encontrados para os coeficientes de correlação foram maiores do que 0,800, considerando os valores de b significativos a 95% de confiança. Os valores de p para regressão foram menores que 0,05 e os valores de p para falta de ajuste foram maiores que 0,05 para todos os catalisadores, validando o modelo de interação para a reação estudada.

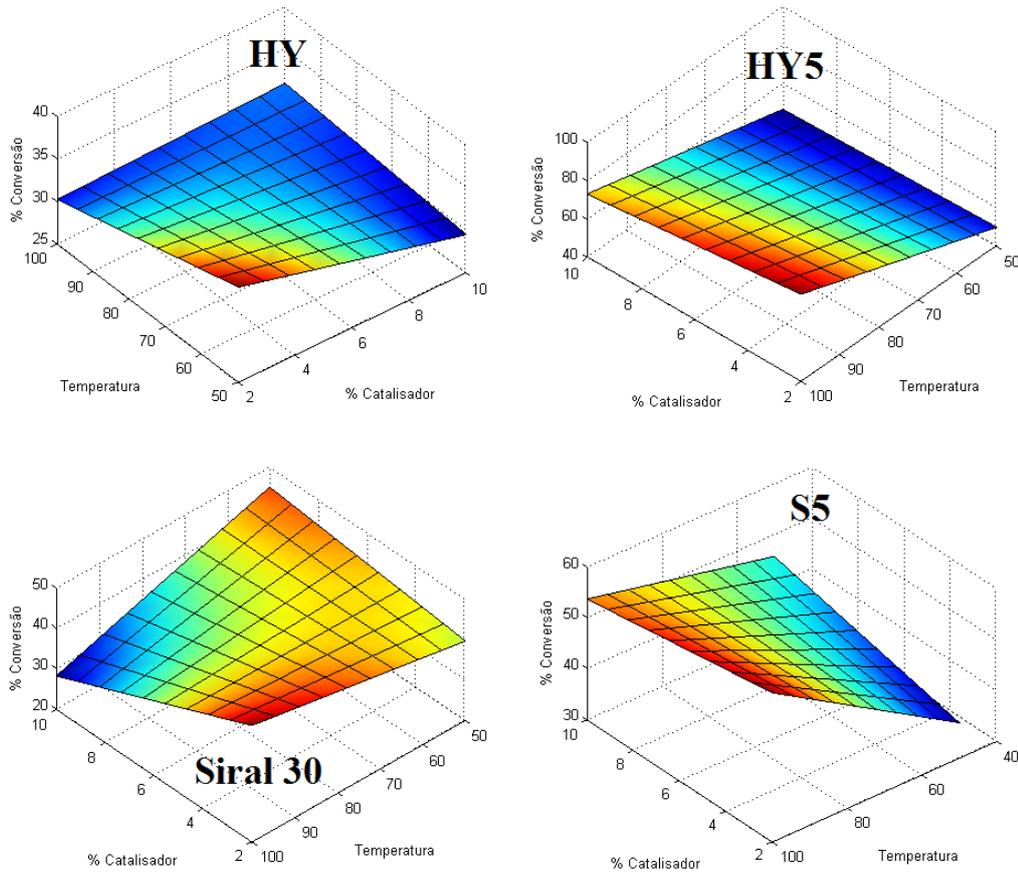
4.2.3 Análise dos resultados pelas superfícies de resposta

A metodologia de superfície de resposta é um método estatístico eficiente empregado para modelagem de dados experimentais e avaliação da influência de parâmetros no processo de resposta. Esse recurso permite a obtenção de informações reacionais com a realização de uma menor quantidade de experimentos e facilita a avaliação não apenas dos parâmetros experimentais individuais, mas também das suas interações (NANDIWALE; BOKADE, 2014).

Os gráficos de superfície de resposta foram gerados com o objetivo de encontrar as melhores condições reacionais para o processo. Com esses gráficos foi possível identificar o ponto ótimo da reação, ou seja, o ponto onde se tem a maior porcentagem de conversão. Permite também a visualização tridimensional do efeito de duas variáveis sobre o rendimento.

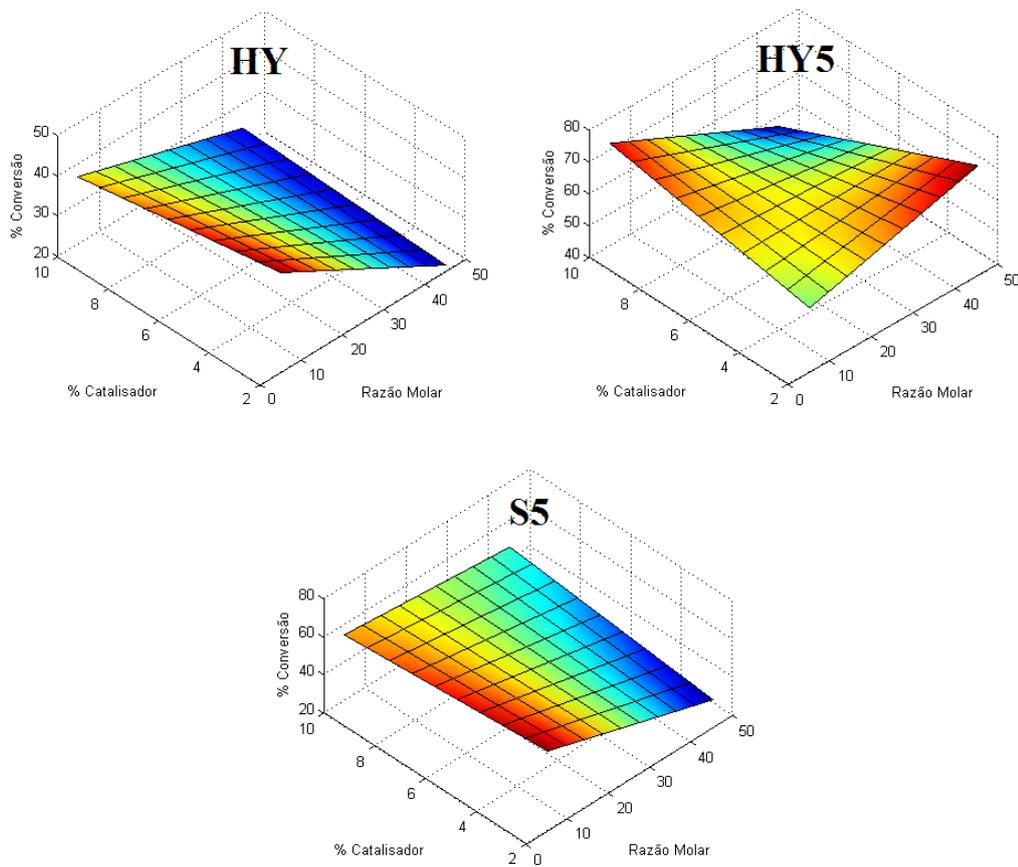
As superfícies de resposta encontradas de acordo com as interações significativas, obtidas pelos gráficos de Pareto, são mostradas nas Figuras 29, 30 e 31. As variáveis independentes empregadas foram: temperatura (°C), razão molar (ácido oleico/metanol) e quantidade de catalisador (%), e como variável dependente a conversão (%) a oleato de metila

Figura 29- Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da % de catalisador e temperatura



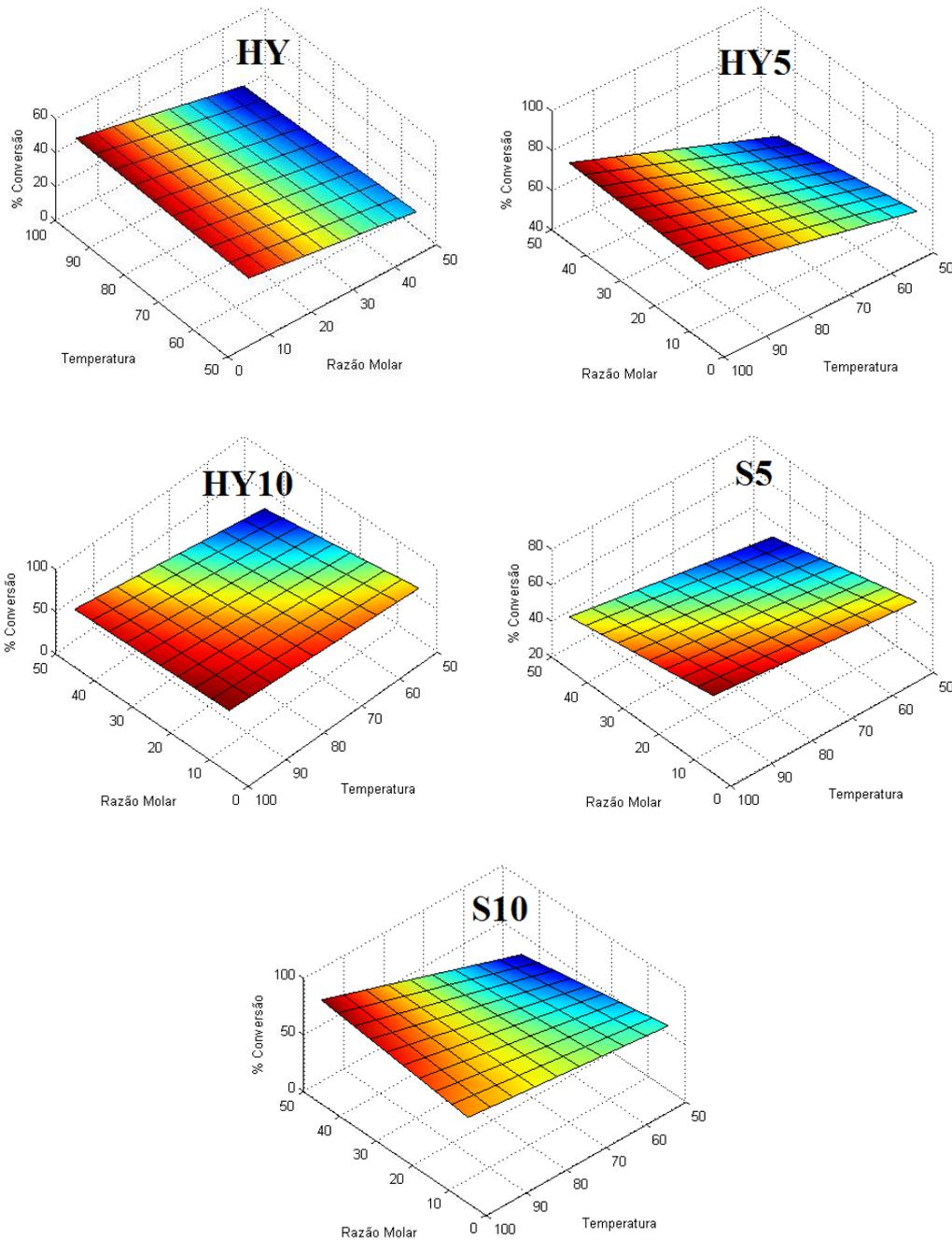
Fonte: Do autor (2018).

Figura 30- Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e % de catalisador



Fonte: Do autor (2018).

Figura 31-Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e temperatura



Fonte: Do autor (2018).

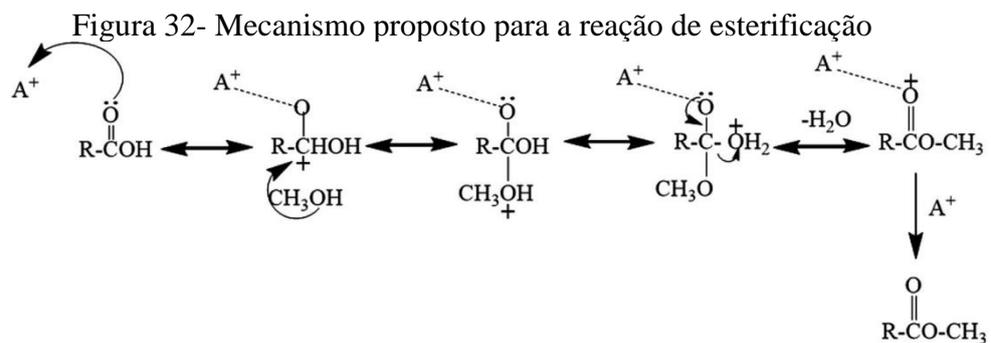
Na Figura 29 têm-se os gráficos de superfície de resposta que retratam a influência da porcentagem de catalisador e da temperatura na conversão a oleato de metila. Para cada catalisador em que essa interação foi significativa foi feito um gráfico. O perfil não linear é consequência do efeito da interação entre as variáveis independentes. Começando de um ponto no gráfico e realizando qualquer movimento, o outro ponto encontrado pode gerar um valor de

conversão maior ou menor do que do ponto de origem, dependendo da direção em que o movimento ocorre.

Nota-se nesses gráficos que a maioria dos catalisadores (HY5, Siral 30 e S5) tem suas maiores conversões quando a temperatura é mais alta e a porcentagem de catalisador é baixa. Somente no caso da HY é que as maiores conversões acontecem na menor temperatura associada a uma baixa porcentagem de catalisador.

A Figura 30 mostra os gráficos de superfície de resposta para as variáveis independentes: razão molar (ácido oleico/ metanol) e quantidade de catalisador (%) e variável dependente: conversão (%) à oleato de metila. Os únicos catalisadores que apresentaram esse tipo de interação foram HY, HY5 e S5.

Para os catalisadores HY e S5 a menor porcentagem de catalisador associada à menores valores razão molar (ácido oleico/metanol) foi a que gerou um melhor resultado. A reação de esterificação do ácido oleico com o metanol na presença de um catalisador sólido ácido começa com interação do oxigênio da carbonila dos ácidos graxos com os sítios ativos do catalisador, conforme a Figura 32. Essa interação gera um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico favorecendo o ataque do par de elétrons da hidroxila do álcool e formando um intermediário tetraédrico. O intermediário elimina uma molécula de água para formar a molécula de éster e restabelecer a estrutura do catalisador.



Fonte: Adaptado de Gopinath et al. (2017)

Quando o excesso de metanol é muito alto pode ocorrer à ocupação dos sítios ativos pelas moléculas do álcool ao invés do ácido oleico. Por isso, a razão molar alta bloqueia os sítios ativos dificultando a continuidade da reação (SHU et al., 2018).

Para o catalisador HY5 têm-se os melhores resultados quando são empregados maiores valores de razão molar associados a menores quantidades de catalisador. Como a reação de esterificação é reversível, é necessário um excesso de metanol para deslocar o equilíbrio da

reação para a formação de ésteres metílicos, segundo o princípio de Le Chatelier (THUSHARI; BABEL, 2018).

Observa-se a partir dos gráficos que a porcentagem de catalisador não exerce influência significativa de forma separada, sendo ela influenciável somente quando interage com a razão molar.

De fato, uma porcentagem de catalisador elevada aumenta a quantidade sítios ácidos ativos disponíveis para a reação. No entanto, uma maior quantidade de catalisador em um sistema trifásico (ácido/álcool/catalisador), tende a aumentar a viscosidade da mistura, o que limita a transferência de massa, dificultando os reagentes a se ligarem com os sítios ativos do catalisador (ETERIGHO; LEE; HARVEY, 2011). Além disso, com o aumento na taxa de reação haverá um aumento do teor de água podendo assim desativar o catalisador, diminuindo a porcentagem de conversão (THUSHARI; BABEL, 2018).

A maioria dos catalisadores (HY5, HY10 e S5) que apresentaram interação entre a razão molar (ácido oleico/metanol) e temperatura (Figura 31) tem seus maiores valores de conversão associados a maiores temperaturas e menores razões molares. Além do fato da reação de esterificação ser endotérmica, o aumento da temperatura favorece a mistura do álcool com o ácido graxo aumentando a sua miscibilidade e conseqüentemente o seu rendimento em produtos (SHU et al., 2018).

A reação de esterificação possui uma estequiometria de 1:1, ou seja, um mol de cada reagente é gasto na formação de um mol de produto. Como essa reação é reversível pode-se utilizar um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier. Outra vantagem da utilização de um excesso de metanol é o aumento da miscibilidade dos ácidos carboxílicos no álcool. Porém, o aumento da razão molar de ácido oleico/metanol acelera a esterificação, mas produz uma maior quantidade de água. E, quanto maior a formação de água, menor será o número de grupos hidróxidos ácidos (-OH, sítios ácidos de Brønsted), uma vez que os mesmos serão hidratados nesse processo (SHU et al., 2018; RADE et al., 2018; THUSHARI; BABEL, 2018).

Somente no caso do catalisador S10 a conversão ótima se localiza em um ponto onde se tem temperaturas superiores e razão molar também em valores mais altos. No caso da HY a temperatura não influenciou a reação quando associada à razão molar, necessitando também de pouco reagente para que a conversão seja máxima. A razão molar na maioria dos casos não exerceu um efeito significativo na porcentagem de conversão quando interage com a

temperatura. O que demonstra que a temperatura tem uma maior influência na maioria das reações.

4.2.4 Otimização dos parâmetros da reação de esterificação

As condições reacionais foram otimizadas para cada catalisador de acordo com os resultados alcançados por meio do planejamento fatorial completo, gráfico de Pareto e superfícies de resposta. Para a confirmação da efetividade do planejamento experimental foram realizados testes experimentais nas melhores condições de reação estipuladas por meio dos métodos quimiométricos. Na Tabela 7 encontram-se os parâmetros da reação de esterificação do ácido oleico e metanol otimizados com o objetivo de realizar novos testes.

Tabela 7- Parâmetros de reação otimizados para os catalisadores sintetizados

Catalisador	Razão Molar	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Conversão Otimizada (%)*	Conversão Experimental (%)
HY	1:5	2	50	48,2	45,3
HY5	1:45	2	100	84,3	83,2
HY10	1:5	2	70	53,2	63,9
Siral 30	1:5	2	100	62,4	66,9
S5	1:5	2	95	69,0	68,5
S10	1:45	2	100	68,1	68,8

*95% de confiança

Fonte: Do autor (2018).

Com base nos gráficos de superfície de resposta, foi possível visualizar que, para todos os catalisadores produzidos, os melhores resultados são alcançados mediante a utilização de menores quantidades de catalisador. E para a maioria dos catalisadores uma menor razão molar é suficiente. Porém os catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos necessitam de maiores quantidades de reagentes. A quantidade de metanol necessária depende de vários fatores, nesse caso o maior fator de influência é o catalisador utilizado.

Essas condições são pertinentes do ponto de vista ambiental e econômico, pois quanto menor o gasto de catalisadores mais barato ficará o processo. A temperatura otimizada na maioria dos catalisadores é a mais alta testada neste trabalho, porém, a temperatura em questão é acessível para a maioria das empresas e não exige muita energia para que seja alcançada, o

que torna o processo viável do ponto de vista econômico e ambiental.

A confirmação dos valores de resposta preditos pelo modelo foi feita pelos testes realizados nas melhores condições. Esses mostram valores de rendimentos dentro do intervalo encontrado nos parâmetros otimizados. Isso confirma que a metodologia de superfície de resposta com delineamento experimental foi apropriada para a reação e parâmetros estudados e pode ser reaplicada para otimizar o processo.

5 CONCLUSÕES

O método de preparação dos catalisadores foi eficaz produzindo catalisadores mais eficientes do que os materiais de partida. Pelo TG/DTA foi possível determinar a temperatura ideal para o tratamento térmico dos catalisadores. O FTIR confirmou que as modificações propostas foram feitas. O DRX mostrou a diminuição da cristalinidade da zeólita com a impregnação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ na sua estrutura. E também mostrou que a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ deixou de ser amorfa com as modificações feitas. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 confirmaram a presença de microporos nos materiais de zeólita e mesoporosidade nos materiais de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O uso do planejamento experimental possibilitou a redução do número de experimentos realizados, diminuiu o uso de reagentes, catalisadores e energia, com o objetivo de contribuir para o meio ambiente. Com os resultados alcançados foi possível identificar os parâmetros e interações entre eles que mais influenciaram a reação por meio dos gráficos de pareto e superfícies de resposta.

Em meio às condições de reação investigadas foram identificados pontos ótimos, nos quais se tem os maiores valores de conversão (%) para os catalisadores estudados. Os parâmetros de reação temperatura e razão molar (ácido oleico/metanol) variaram para a maioria dos catalisadores. Mas a porcentagem ótima de catalisador foi de 2% para todos os catalisadores utilizados. Os resultados encontrados foram: 83,2% para HY5 na razão molar (ácido oleico/metanol) de 1:45 e temperatura de 100 °C; 68,8% para a S10 em 1:45 e 100 °C; 68,5% para S5 em 1:5 e 95 °C; 63,9% para HY10 em 1:5 e 70 °C; 45,3% para zeólita HY em 1:5 e 50 °C e 66,9% para Siral 30 em 1:5 e 100 °C. As condições de reação que mais influenciaram os resultados de conversão ao oleato de metila foram a temperatura e a razão molar. Sendo que quanto maior a temperatura maior a conversão para a maioria dos catalisadores.

O uso de catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico com metanol é indispensável devido aos baixos valores de conversão encontrados nas reações em que não se utilizou nenhum catalisador. A presença do $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ nos catalisadores proporcionou um aumento nos valores de conversão alcançados.

Com os resultados alcançados foi possível verificar que os catalisadores sintetizados à base de zeólita HY, Siral 30 e CeO_2 sulfatado são viáveis para serem utilizados na produção de biodiesel a partir da reação do ácido oleico com metanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Dados estatísticos. Brasil, 2018. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em: 02 mar. 2018.

ALABA, P. A. et al. Synthesis and characterization of sulfated hierarchical nanoporous faujasite zeolite for efficient transesterification of shea butter. **Journal of Cleaner Production**, Kuala Lumpur, v. 142, p. 1987-1993, 2017.

ALENZI, R. et al. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, Edgbaston, v. 51, p. 1055–1059, 2010.

ALMEIDA, R. M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.47, n.1, p.100-105, 2008.

ALWASH, A. H.; ABDULLAH, A. Z.; ISMAIL, N. Elucidation of reaction behaviors in sonocatalytic decolorization of amaranth dye in water using zeolite Y co-incorporated with Fe and TiO₂. **Advances in Chemical Engineering and Science**, Penang, v. 3, p.113-122, 2013.

APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, Fluminense, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.

ARENDS, I. W. C. E. et al. Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves. **Angewandte Chemie International Edition**, Julianalaan, v. 36, p. 1144-1163, 1997.

AZIZI, S. N.; SAMADI-MAYBODI, A. R.; YARMOHAMMADI, M. Synthesis of NaA zeolite using PTMAOH (phenyltrimethylammoniumhydroxide): Hydrothermal and microwave heating methods and comparison of their XRD patterns. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, Babolsar, v. 2, p.1-5, 2012.

AWALA, H. et al. Template-free nanosized faujasite-type zeolites. **Nature Materials**, Caen, v.14, p. 447-451, 2015.

BAKHTIARY, S.; SHIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, Isfahan, v. 168, p. 30–36, 2013.

BALL, P.; **Designing the Molecular World - Chemistry at the Frontier**. Princeton University Press: Princeton, 1994.

BAROI, C.; DALAI, A. K. Esterification of free fatty acids (FFA) of Green Seed Canola (GSC) oil using H-Y zeolite supported 12-Tungstophosphoric acid (TPA). **Applied Catalysis A: General**, Saskatoon, v. 485, p. 99-107, 2014.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, Recife, v. 29, n. 6, 1401-1406, 2006.

BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. **Catalysis Today**, Caen Cedex, v. 50, n. 2, p. 207-225, 1999.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Canary Island, v. 16, p. 2839-2849, 2012.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. A comparative study of the production of ethylesters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. **Chemical Engineering Journal**, Madrid, v. 134, p. 93-99, 2007.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais e cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, Catalunia, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2003. 260 p.

CALVACHE-MUÑOZ, J.; PRADO, F. A.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. **Colloids and Surfaces A**, Popayan, v. 529, p. 146-159, 2017.

CHEN, Z. et al. Mechanism of byproducts formation in the isobutane/butene alkylation on HY zeolites. **The Royal Society of Chemistry**, Beijing, v. 8, p. 3392-3398, 2018.

COELHO, S. M. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Lavras. UFLA, Lavras. 2013.

DA SILVA, A. C. H. et al. DFT study of alkaline-catalyzed methanolysis of pentyl acid triglyceride: Gas phase and solvent effects, **Fuel**, Cuiabá, v. 107, p. 387-393, 2013.

DAVIS, B. H.; KEOGH, R.A.; SRINIVASAN, R. Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst. **Catalysis Today**, Iron Works Pike, v. 20, p. 219-256, 1994.

ENSAFI, A. A. et al. Cerium(IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Isfahan, v. 245, p. 980-987, 2017.

ETERIGHO, E. J.; LEE, J. G. M.; HARVEY, A.P. Triglyceride cracking for biofuel production using a directly synthesized sulphated zirconia catalyst. **Bioresource Technology**, Newcastle upon Tyne NE1 7RU, v. 102, p. 6313-6316, 2011.

FINOS, G. et al. Infrared spectroscopic study of carbon dioxide adsorption on the surface of cerium-gallium mixed oxides. **Catalysis Today**, Santa Fe, v. 180, p. 9-18, 2012.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. In: FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C.; BEKKUN, H, Ed. *Studies in Surface Science and Catalysis*:

Introduction to Zeolite Science and Practice. Nova York: Elsevier Science Publishers, 1991, p. 13-34.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, Saitama, v. 5, p.721–723, 2004.

GAN, S. et al. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. **Fuel Processing Technology**, Jalan Broga, 102, p.67-72, Oct. 2012.

GOPINATH, S. et al. Efficient mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-KIT-6}$ solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. **Fuel**, Chennai, v. 203, p. 488–500, 2017.

HAJRA, B. et al. Response surface method and genetic algorithm assisted optimal synthesis of biodiesel from high free fatty acid sal oil (*Shorea robusta*) using ion-exchange resin at high temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Dhanbad, v. 3, p. 2378-2392, 2015.

HARA, M. Biodiesel production by amorphous carbon bearing SO_3H , COOH and phenolic OH groups, a solid Brønsted acid catalyst. **Topics in Catalysis**, Yokohama, v. 53, n. 11, p.805–810, 2010.

HASHEMZEHI, M.; SAGHATOLESLAMI, N.; NAYEBZADEH, H. A study on the structure and catalytic performance of $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ catalysts synthesized by the solution combustion method for the esterification reaction. **Comptes Rendus Chimie**, Mashhad, v. 19, p. 955-962, 2016.

HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe-zeolite Y type catalyst. **Desalination**, Penang, v. 276, p. 45–52, 2011.

HATTORI, H. et al. Solid acid catalysts: Roles in chemical industries and new concepts. **Topics in Catalysis**, Sapporo, v. 53, p. 432–438, 2010.

HOSSAIN, M. N. et al. Biodiesel from Hydrolyzed Waste Cooking Oil Using a S-ZrO₂/SBA-15 Super Acid Catalyst under Sub-Critical Conditions. **Energies**, Wonju-si, v. 11, n. 299, p. 1-13, 2018.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vancouver, v. 14, p. 1312-1320, 2010.

JEYANTHI, C. E. et al. Structural and spectroscopic studies of rare earths doped ceria ($\text{RE}_{\text{La,Sc,Yb}}\text{CeO}_2$) nanopowders. **Ceramics International**, Coimbatore, v. 40, p. 8599–8605, 2014.

JIRÁTOVÁ, K.; BERÁNEK, L. Properties of modified aluminas. **Applied Catalysis**, Prague 6 - Suchdol, v. 2, p. 125-138, 1982.

KIKHTYANIN, O. et al. Characterization of potassium-modified FAU zeolites and their performance in aldol condensation of furfural and acetone. **Applied Catalysis A, General**, Záluží-Litvínov, v. 549, p. 8–18, 2018.

KUSTROWSKI, P. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, Kraków, v. 78, p. 11–22, 2005.

LEI, T. et al. New solid superacid catalysts for *n*-butane isomerization: γ -Al₂O₃ or SiO₂ supported sulfated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, Shanghai, v. 192, p. 181–188, 2000.

LEYDIER, F. et al. Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer. **Journal of Catalysis**, Solaize, v. 284, p. 215–229, 2011.

LOPEZ, D.E. et al. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: effect of calcination temperature. **Journal of Catalysis**, Clemson, v. 247, p. 43–50, 2007.

LUKIĆ, I.; KESIĆ, Z.; SKALA, D. Kinetics of heterogeneous biodiesel synthesis using supported ZnO as catalyst. **Chemical Engineering Technology**, Belgrade, v. 37, n. 11, p. 1879–1884, 2014.

LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, Campos dos Goytacazes, v. 24, n. 6, 885–892, 2001.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Bahía Blanca, v. 11, n. 4, p. 1300–1311, 2007.

MELLO, V. M. et al. Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, Brasília, v. 92, p. 53–57, 2011.

MORTIER, W. J.; SCHOONHEYDT, R. A. Surface and solid state chemistry of zeolites. **Progress in Solid State Chemistry**, Leuven, v. 16, n. 1–2, p. 1–125, 1985.

MOTA, R. M. et al. Comparação de catalisadores heterogêneos na esterificação do glicerol com *tert*-butanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16., 2011. Campos do Jordão. *Anais...* Campos do Jordão: SBCat, 2011.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 5, p. 416–425, 2011.

MURUGAN, R. et al. Pure and alkaline metal ion (Mg, Ca, Sr, Ba) doped cerium oxide nanostructures for photo degradation of methylene blue. **Materials Research Bulletin**, Tamil Nadu, v. 97, p. 319–325, 2018.

NANDIWALE, K. Y.; BOKADE, V. V. Process Optimization by Response Surface Methodology and Kinetic Modeling for Synthesis of Methyl Oleate Biodiesel over H3PW12O40 Anchored Montmorillonite K10. (2014). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Pune, v. 53, p. 18690–18698, 2014.

NASCIMENTO, L. A. S. et al. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. **Applied Clay Science**, Belém, v. 51, p. 267–273, 2011.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; SOUZA-AGUIAR, E. F. Troca iônica no estado sólido de európio³⁺ em zeólita Y: Influência do tempo de reação. **Química Nova**, Ribeirão Preto, v. 21, n. 2, p. 121-124, 1998.

NIU, S. et al. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**, Shenzhen, v. 163, p. 59-65, 2018.

NUNES, C. A. **Abordagem quimiométrica da oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado**. 2011. 104 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

NUNES, C. A. et al. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, 2012.

OLLKIEWICZ, M. et al. Biodiesel production from sewage sludge lipids catalysed by Brønsted acidic ionic liquids. **Applied Catalysis B: Environmental**, Tarragona, v. 181, p. 738-746, 2016.

PEREIRA; A. L. C. et al. Effect of iron on the properties of sulfated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, Salvador, v. 334, p. 187-198, 2008.

PERGHER, S. B. C. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, Erechim, v. 28, n. 5, p. 751-755, 2005.

PETKOWICZ, D. I. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise**. 2009. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais)-PGCIMAAT – UFRGS, Porto Alegre, 2009.

POUSA, A. P. de A. G. **Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir de óleo de soja para a produção do biodiesel**. 2007. 54p. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

PRINSEN, P.; LUQUE, R.; GONZÁLEZ-ARELLANO, C. Zeolite catalyzed palmitic acid esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, Cordoba, v. 262, p. 133-139, 2018.

PUKCOTHANUNG, Y.; SIRITANON, T.; RANGSRIWATANANON, K. The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium ion. **Microporous and Mesoporous Materials**, Nakhon Ratchasima, v. 258, p. 131-140, 2018.

RADE, L. L. et al. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanolover niobic acid. **Renewable Energy**, Uberlândia, v. 115, p. 208-216, 2018.

RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, Johor Bahru, v.163, p. 487-498, 2015.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RESENDE, R. F. Esterificação de ácidos graxos em sistemas heterogêneos $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$: Efeito do teor de La_2O_3 na atividade catalítica. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Lavras. UFLA, Lavras. 2015.

RISSO, F. V. A.; RISSO, V. F.; SCHIOZER, D. J. Aplicação de planejamento estatístico e meta modelos na análise de risco de campos de petróleo. In: RIO OIL & GAS CONFERENCE, 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Meio Digital, 2006. 1 CD-ROM.

ROBINSON, W. R. A. M. et al. Development of deep hydrodesulfurization catalysts: I., CoMo and NiMo catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene. **Fuel Processing Technology**, Netherlands, v. 61, n. 1/2, p. 89-101, 1999.

SABER, O.; GOBARA, H. M. Optimization of silica content in alumina-silica nanocomposites to achieve high catalytic dehydrogenation activity of supported Pt catalyst. **Egyptian Journal of Petroleum**, Al-Hassa, v. 23, p. 445-454, 2014.

SASOL. Sasol aluminas - Catalyst supports, polymer additives, and raw materials for ceramics and coatings reaching new frontiers. Disponível em: <http://www.sasoltechdata.com/alumina_group.asp>. Acesso em: 10 fev. 2017.

SANTOS, N. A. V. **Catalisadores sólidos funcionalizados com núcleo magnético de magnetita: Síntese, caracterização e aplicação na produção de biodiesel**. 2016. 159 p. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry, An Introduction**, Londres, Chapman & Hall, 1992.

SENA, M. M. et al. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, Campinas, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.

SHU, Q. et al. Preparation, characterization and application of a novel solid Brønsted acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}^{3+}/\text{C}$ for biodiesel production via esterification of oleic acid and methanol. **Renewable Energy**, Jiangxi, v. 119, p. 253-261, 2018.

SINGH, S. B.; DE, M. Alumina based doped templated carbons: A comparative study with zeolite and silica gel templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, Assam, v. 257, p. 241-252, 2018.

SMIRNOVA, M. Y. et al. Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: Catalysis, acidity, and surface sulfate species. **Catalysis Today**, Novosibirsk, v. 152, p. 17-23, 2010.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; TRIGUEIRO, F. E.; ZOTIN, F. M. Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, Rio de Janeiro, v. 218-219, p.115-122, 2013.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte 1. **Química Nova**, Campinas, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

SUPRIYADI, S. et al. Enhancing Biodiesel from Kemiri Sunan Oil Manufacturing using Ultrasonics. **E3S Web of Conferences**, Semarang, v. 31, n. 02014, p. ,2018.

SYED KHADAR, Y. A. et al. Hydrothermal Synthesis of Gadolinium (Gd) Doped Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles: Characterization and Antibacterial Activity. **Oriental Journal of Chemistry**, Namakkal, v. 33, n. 5, p. 2405-2411, 2017.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **IUPAC & De Gruyter**, Pure Appl. Chem, aop, Boynton Beach, 2015.

TINWALA, H. et al. Investigation of ionic conductivity of lanthanum cerium oxide nano crystalline powder synthesized by co precipitation method. **Journal of Crystal Growth**, Surat, v. 452, p. 54-56, 2016.

THUSHARI, I.; BABEL, S. Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. **Bioresource Technology**, Pathum Thani, v. 248, p. 199–203, 2018.

TRINH, H.; YUSUP, S.; UEMURA, Y. Optimization and kinetic study of ultrasonic assisted esterification process from rubber seed oil. **Bioresource Technology**, Seri Iskandar, v. 247, p. 51–57, 2018.

TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; WILLEY, R. J. Characterization of silica-containing aluminium hydroxide and oxide aerogels. **Journal Colloid Interface Science**, New York, v. 190, n. 2, p. 416-426, 1997.

VAZ, L. G. L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Curitiba, 2009.

VIEIRA, S. S. et al. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La³⁺) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, Lavras, v. 133, p. 248-255, Apr. 2013.

VIEIRA, S. S. **Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas: efeito das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação**. 2014. 184 p. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

ZAKARIA, Z. Y.; LINNEKOSKI, J.; AMIN, N. A. S. Catalyst screening for conversion of

glycerol to light olefins. **Chemical Engineering Journal**, Skudai, v. 207–208, p. 803–813, 2012

ZHANG, J. et al. Enhanced toluene combustion performance over Pt loaded hierarchical porous MOR zeolite. **Chemical Engineering Journal**, Jiangxi, v. 334, p. 10-18, 2018.

WANG, H. et al. One-Pot Process for Hydrodeoxygenation of Lignin to Alkanes Using Ru-Based Bimetallic and Bifunctional Catalysts Supported on Zeolite Y. **ChemSusChem**, WA, v. 10, p. 1846 – 1856, 2017.

WANG, N. N. et al. Relationship between two characteristic diffractions and the status of cationic lanthanum species in zeolite LaNaY. **Journal of Porous Materials**, Boston, v. 20, n. 5, p. 1371-1378, Oct. 2013.

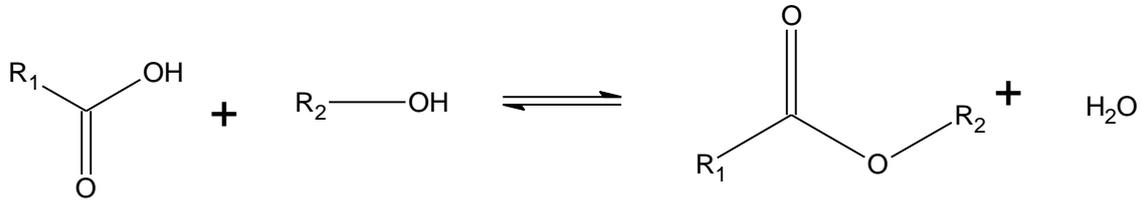
WARD, D. A.; KO, E. I. One-step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aerogels as solid superacids. **Journal of Catalysis**, Pittsburgh, v. 150, p. 18–33, 1994.

WECKHUYSEN, B. M.; YU, J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. **Chemical Society Reviews**, Utrecht, v. 44, p. 7022-7024, 2015.

YA'AINI, N.; AMIN, N. A. S.; ENDUD, S. Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose. **Microporous and Mesoporous Materials**, Skudai, v. 171, p. 14–23, 2013.

YE, T. et al. CeO_{2-x} platelet from monometallic cerium layered double hydroxides and its photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, Shanghai, v. 210, p. 141–148, 2017.

ANEXO A - Cálculo do volume de ácido oleico para a razão molar (ácido oleico/metanol) 1:45



Ácido Oleico
 $M = 282,47 \text{ g mol}^{-1}$
 $\rho = 0,90 \text{ g mL}^{-1}$

Metanol
 $M = 32,04 \text{ g mol}^{-1}$
 $\rho = 0,79 \text{ g mL}^{-1}$

$$\frac{n_{\text{ácido}}}{n_{\text{álcool}}} = \frac{1}{45}$$

$$\frac{m_{\text{ácido}}}{MM_{\text{ácido}}} \cdot \frac{MM_{\text{álcool}}}{m_{\text{álcool}}} = 0,022$$

$$\frac{m_{\text{ácido}}}{282,47 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{32,04 \text{ g mol}^{-1}}{m_{\text{álcool}}} = 0,022$$

$$\rho_{\text{álcool}} = \frac{m_{\text{álcool}}}{V_{\text{álcool}}}$$

$$m_{\text{álcool}} = \rho_{\text{álcool}} V_{\text{álcool}}$$

$$\frac{m_{\text{ácido}}}{282,47 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{32,04 \text{ g mol}^{-1}}{\rho_{\text{álcool}} V_{\text{álcool}}} = 0,022$$

Para um volume de 5,00 mL de metanol têm-se:

$$\frac{m_{\text{ácido}}}{282,47 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{32,04 \text{ g mol}^{-1}}{0,79 \text{ g mL}^{-1} \cdot 5,00 \text{ mL}} = 0,022$$

$$m_{\text{ácido}} = 0,77 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{ácido}} = \frac{m_{\text{ácido}}}{V_{\text{ácido}}}$$

$$0,90 \text{ g mL}^{-1} = \frac{0,77 \text{ g}}{V_{\text{ácido}}}$$

$$V_{\text{ácido}} = 0,86 \text{ mL}$$

ANEXO B

Figura 33 - Cromatograma do produto da esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/5 com 10% de catalisador para a Siral 30.

