



NADIENE APARECIDA DO VALE SANTOS

**CATALISADORES SÓLIDOS
FUNCIONALIZADOS COM NÚCLEO
MAGNÉTICO DE MAGNETITA: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

LAVRAS – MG

2016

NADIENE APARECIDA DO VALE SANTOS

**CATALISADORES SÓLIDOS FUNCIONALIZADOS COM NÚCLEO
MAGNÉTICO DE MAGNETITA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS – MG

2016

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

Santos, Nadiene Aparecida do Vale.

Catalisadores sólidos funcionalizados com núcleo magnético de magnetita : síntese, caracterização e aplicação na produção de biodiesel / Nadiene Aparecida do Vale Santos. – Lavras : UFLA, 2016.

159 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Catálise heterogênea. 2. Biodiesel. 3. Catalisadores magnéticos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

NADIENE APARECIDA DO VALE SANTOS

**CATALISADORES SÓLIDOS FUNCIONALIZADOS COM NÚCLEO
MAGNÉTICO DE MAGNETITA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 20 de abril de 2016.

| | |
|---|------|
| Dra. Iara do Rosário Guimarães | UFLA |
| Dra. Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão | UFLA |
| Dra. Maria das Graças Cardoso | UFLA |
| Dra. Renata Carolina Zanetti Lofrano | UFSJ |

Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

**LAVRAS – MG
2016**

**DEDICO ESTE TRABALHO A AQUELES QUE TRILHARAM E
DIVIDIRAM ESTE EXTENSO E MAGNÍFICO CAMINHO DA VIDA
COMIGO.**

*À minha mãe, Sirlene,
minha base familiar, que me deu todas as condições, apoio, ensinamentos
morais, confiança e, principalmente, me mostrou que a vida é concretizada no
amor, para que eu pudesse conduzir meus passos da melhor maneira possível e
realizar sonhos como este.*

VOCÊ É TUDO PRA MIM!

*Ao meu noivo, Rodrigo,
uma estrela guia em minha vida, apontando sempre direções corretas através de
todos os meus medos e inseguranças, trazendo à tona sempre o melhor de mim e
me mostrando que a vida é construída de sonhos.*

TE AMO!

CHEGAMOS AO FIM!!!

AGRADECIMENTOS

Toda pessoa que passa em nossa vida é única. Sempre deixa um pouco de si e leva um pouco de nós. Há os que levaram muito, mas não há os que não deixaram nada. Portanto, hoje eu tenho muito a agradecer. Muitas pessoas fizeram parte desta caminhada, às quais sou imensamente grata.

A Deus, que sempre perdoou cada momento em que duvidei de Sua força e me deu a determinação e a perseverança necessárias para prosseguir com meus trabalhos e meus ideais de maneira cada vez melhor e à Nossa Senhora Aparecida, por ter iluminado e guiado o meu caminho até a vitória deste dia.

À professora Dra. Zuy Maria Magriotis, uma grande profissional e, acima de tudo, uma grande pessoa que, com sua valiosa orientação, me guiou em todas as etapas da minha vida científica, agregando à minha formação, além do conhecimento acadêmico, todo o conhecimento necessário para enfrentar a vida, sempre de maneira ética. Obrigada por ser um exemplo para mim.

Aos colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela amizade e incentivo, e, sobretudo, aos amigos do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis, seres humanos maravilhosos que convivem comigo no dia a dia, tornando-o sempre melhor. Pessoas sempre prontas para o trabalho e para a descontração, com um sorriso estampado no rosto. Muito obrigada, Sabrina, Ricardo, Ana Claudia, João Paulo, Clara e Marcos, os quais tiveram, cada qual à sua maneira, uma participação importante na realização deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Química, Priscila, Lidiany, Ana Cristina, Roseni, Marcela, Dona Angela, Xulita, Joalis, Dedé, Marcelo, Wilsinho, Ana Carolina e Liége. Pessoas fundamentais para o andamento de qualquer trabalho e que também são responsáveis por mais esta etapa da minha vida.

Obrigada pela ajuda em diversos momentos, obrigada pelo convívio durante estes anos e pelas amizades construídas.

Obviamente, jamais poderia deixar de ressaltar a importância daqueles que fizeram e continuam fazendo parte da minha vida e são tão responsáveis por tudo que sou e que tenho quanto minha família. Não vou citar nomes para não cometer a injustiça de esquecer-me de alguém, pois, graças a Deus, são muitos, mas sei que todos vão saber que estão em um lugar especial da minha história.

A todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, que fizeram parte dos meus 9 anos de UFLA e que dedicaram seu tempo e sua sabedoria para que minha formação se tornasse um aprendizado de vida. As escolhas são mais simples, quando se têm bons exemplos!

Nesses anos de UFLA conheci pessoas maravilhosas que, das amizades formadas, pilarizaram o alicerce do bem-estar e companheirismo. Gostaria de agradecer de forma especial a todas as amigas de república que fizeram e fazem parte do meu dia a dia, pela paciência, carinho e compreensão.

Ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ) e ao Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ), pelas análises realizadas.

Aos professores participantes da banca de avaliação, Iara, Livia, Maria das Graças e Renata, pelo interesse, disponibilidade e pela contribuição valiosa neste estudo.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, oportunidade; à CAPES, pela concessão da bolsa de estudos e à FAPEMIG CNPq, pelo apoio financeiro.

Embora, em muitas ocasiões, este tenha sido um trabalho solitário, o que foi apresentado é o resultado da ajuda de muitas pessoas, que estiveram por perto durante todos os momentos. Por isso, OBRIGADA A TODOS que contribuíram para que este sonho se tornasse realidade!

*“O dia mais belo: hoje
A coisa mais fácil: errar
O maior obstáculo: o medo
O maior erro: o abandono
A raiz de todos os males: o egoísmo
A distração mais bela: o trabalho
A pior derrota: o desânimo
Os melhores professores: as crianças
A primeira necessidade: comunicar-se
O que traz felicidade: ser útil aos demais
O pior defeito: o mau humor
A pessoa mais perigosa: a mentirosa
O pior sentimento: o rancor
O presente mais belo: o perdão
O mais imprescindível: o lar
A rota mais rápida: o caminho certo
A sensação mais agradável: a paz interior
A maior proteção efetiva: o sorriso
O maior remédio: o otimismo
A maior satisfação: o dever cumprido
A força mais potente do mundo: a fé
As pessoas mais necessárias: os pais
A mais bela de todas as coisas: O AMOR!”*

Madre Tereza de Calcutá

RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de desenvolver 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 aplicação na produção de biodiesel via esterificação. Os catalisadores produzidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), fluorescência de raios X (FRX) e análise termogravimétrica (ATG/DTA). Os resultados de DRX identificaram a presença das fases do óxido de terras raras e do óxido de ferro com susceptibilidade magnética e também a presença das fases características de aluminossilicatos. As atividades catalíticas foram medidas em reator de batelada, utilizando como reação modelo a esterificação metílica do ácido oleico. Por meio de um planejamento fatorial 2^3 avaliaram-se 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. Os compostos mostraram-se altamente eficientes na reação estudada, com rendimentos em ésteres próximos de 60,7%, 67,2%, 75,4%, 95,8%, 92,5%, 98,4%, 93,3%, 92,5% e 89,5%, para OL, SIRAL 30, NM, SIRAL NM, OL/NM, OL/SIRAL NM5, OLS/SIRAL NM 5, OL/SIRAL NM10 e OLS/SIRAL NM10, respectivamente. A temperatura e/ou a razão molar foram as variáveis de maior influência na reação estudada. Os testes de reuso realizados indicaram que os catalisadores apresentaram atividade mesmo após o terceiro ciclo. Os catalisadores também foram avaliados quanto ao teste de lixiviação e os resultados demonstraram que os catalisadores não sulfatados não lixiviaram para o meio reacional, apresentando heterogeneidade. Os resultados apresentados demonstraram que os catalisadores estudados têm potencial para serem utilizados na reação de esterificação de ácido oleico com metanol para a produção de biodiesel, tendo, ainda, a vantagem de poderem ser facilmente separados do meio reacional, devido às suas propriedades magnéticas. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo, tornando-o mais sustentável.

Palavras-chave: Esterificação. Catálise heterogênea. Biodiesel. Catalisadores magnéticos

ABSTRACT

The aim of this work was to develop magnetic sulfated solid catalysts and non sulfated based on La_2O_3 and Fe_3O_4 supported on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Siral) for the use in biodiesel production via esterification. The produced catalysts were characterized by X Ray Diffraction (DRX), Infrared Spectroscopy (FTIR), X Ray Fluorescency (FRX) and Thermogravimetric Analysis (ATG/DTA). The results of DRX revealed the presence of both phases of rare earth and iron oxide with magnetic susceptibility as well as the presence of characteristic phases of aluminosilicates. The catalytic activity was measured in batch reactor using as reaction model methyl esterification of oleic acid. Through a factorial design 23 it was evaluated the effect of independent variables: temperature, molar ratio, oleic acid, alcohol and catalysts percentage, also evaluating, their interactions on the dependent variable percentage of conversion of oleic acid to methyl oleate. The compounds proved to be highly efficient in the studied reaction, with yields close esters 60.7%, 67.2%, 75.4%, 95.8%, 92.5%, 98.4%, 93.3 %, 92.5% and 89.5%, for OL, SIRAL 30, NM, NM SIRAL, OL / NM, OL / SIRAL NM5, OLS / SIRAL NM 5, OL / SIRAL NM10 and OLS / SIRAL NM10, respectively. The temperature and/or the molar ratio were the most influential variables studied in the reaction. The reuse tests performed indicated that the catalyst showed activity even after the 3^o cycle. The catalysts were also evaluated for leaching test and the results showed that non-sulfated catalysts did not leach into the reaction medium, showing heterogeneity. The results showed that the catalysts studied have potential to be used in the oleic acid esterification reaction with methanol to produce biodiesel, although having the advantage of being easily removed from the reaction medium due to their magnetic properties. Besides that, they are not corrosive and do not require a washing step of the product, representing a less waste at the end of the process, making it more sustainable.

Keywords: Esterification. Heterogeneous catalysis. Biodiesel. Magnetic catalysts.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | Esquema representativo do ciclo catalítico (A e B são reagentes, P produto). Adaptado de Chorkendorff e Niemantsvedriet (2007)..... | 22 |
| Figura 2 | Representação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em óxidos metálicos sulfatados. Adaptado de Noda et al. (2005)..... | 31 |
| Figura 3 | Compósito magnético e sua separação magnética do meio reacional. Adaptado de Tristão (2010)..... | 41 |
| Figura 4 | Fase diamagnética (a) dipolos magnéticos, (b) resposta dos momentos magnéticos submetida a um campo..... | 44 |
| Figura 5 | Fase paramagnética (a) dipolos magnéticos, (b) resposta dos momentos magnéticos submetidas a um campo..... | 45 |
| Figura 6 | Dipolos magnéticos para a fase ferromagnética..... | 46 |
| Figura 7 | Momentos magnéticos de um material antiferromagnético..... | 46 |
| Figura 8 | Momentos magnéticos de um material ferrimagnético..... | 47 |
| Figura 9 | Representação de um alinhamento de spins em um monodomínio e um multidomínio..... | 48 |
| Figura 10 | Representação da estrutura cristalina da magnetita (VERWEY; HELMAN, 1947)..... | 49 |
| Figura 11 | Esquema de uma reação de transesterificação..... | 56 |
| Figura 12 | Etapas da reação de transesterificação..... | 57 |
| Figura 13 | Reação de transesterificação de triglicerídeo catalisada por base..... | 59 |
| Figura 14 | Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação utilizando catalisador básico: (1) saponificação, (2) neutralização dos ácidos graxos..... | 60 |
| Figura 15 | Etapas de transesterificação de triglicerídeo catalisada por ácido..... | 62 |
| Figura 16 | Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted (FAUZI; AMIN; MAT, 2014)..... | 65 |
| Figura 17 | Esquema ilustrativo do sistema de preparação do núcleo magnético..... | 79 |
| Figura 18 | Representação esquemática de nanopartículas magnéticas..... | 79 |
| Figura 19 | Representação esquemática do compósito magnético SIRAL NM..... | 81 |
| Figura 20 | Representação esquemática do compósito OL/NM..... | 92 |
| Figura 21 | Análise termogravimétrica das amostras A) La(OH) ₃ , B) SIRAL 30 e c) Fe ₃ O ₄ sem tratamento térmico..... | 90 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Figura 22 | Difratograma do óxido de lântanio (La_2O_3) sintetizado - La_2O_3 (JCPDS NO. 05-0602), $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS NO. 06-0585) e $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ (JCPDS NO. 26-1144)..... | 95 |
| Figura 23 | Difratograma do núcleo magnético (NM) sintetizado Fe_3O_4 (JCPDS NO. 65-3107) e Hematita (JCPDS NO. 33-0664)..... | 96 |
| Figura 24 | Difratograma do catalisador OL/NM..... | 96 |
| Figura 25 | Difratograma da SIRAL 30 e das amostras sintetizadas..... | 98 |
| Figura 26 | Espectros de FTIR dos catalisadores estudados..... | 99 |
| Figura 27 | Espectros de FTIR das amostras SIRAL NM, OL/ SIRAL NM5 e OL/ SIRAL NM 10 comparativo na região estrutural..... | 102 |
| Figura 28 | Espectros de FTIR das amostras SIRAL NM, OLS/ SIRAL NM 5 e OLS/ SIRAL NM 10..... | 103 |
| Figura 29 | Análise do efeito das variáveis e de suas interações pelo gráfico de Pareto..... | 109 |
| Figura 30 | Representação esquemática de um possível mecanismo de esterificação de ácidos graxos com metanol. Adaptado de Yan, Salley e Simon (2009). L+: Sítio ácido do catalisador; R1: grupo alquila do ácido graxo..... | 112 |
| Figura 31 | Superfície de resposta do rendimento mássico do oleato de metila em função da temperatura e % de catalisador..... | 118 |
| Figura 32 | Superfície de resposta do rendimento mássico do oleato de metila em função da razão molar óleo/álcool e % de catalisador..... | 120 |
| Figura 33 | Superfície de resposta do rendimento mássico do oleato de metila em função da razão molar óleo/álcool e temperatura..... | 124 |
| Figura 34 | Teste de lixiviação para os catalisadores sintetizados..... | 133 |
| Quadro 1 | Características das sílica-aluminas SIRAL produzidas pela SASOL (fase alumina: boemita) (SASOL..., 2015)..... | 37 |
| Quadro 2 | Área superficial BET, diâmetro de poros e atividade catalítica dos catalisadores..... | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|---|-----|
| Tabela 1 | Reagentes químicos utilizados nos experimentos..... | 77 |
| Tabela 2 | Equipamentos utilizados para o desenvolvimento do trabalho..... | 78 |
| Tabela 3 | Descrição das variáveis estudadas na reação de esterificação do ácido oleico pelo Planejamento Fatorial e o intervalo codificado..... | 87 |
| Tabela 4 | Análise de FRX dos catalisadores sintetizados..... | 104 |
| Tabela 5 | Matriz contendo os resultados de esterificação metálica referente à conversão térmica..... | 105 |
| Tabela 6 | Planejamento Fatorial para a avaliação das condições da esterificação do ácido oleico com as respostas para os ensaios..... | 108 |
| Tabela 7 | Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação..... | 115 |
| Tabela 8 | Matriz contendo os resultados de conversão do ácido oleico nas melhores condições de análise..... | 129 |
| Tabela 9 | Avaliação de reuso dos catalisadores sintetizados após três ciclos de reação..... | 131 |

LISTA DE ABREVIACOES/ SIGLAS

| | |
|--------------------|---|
| BAS | <i>Brønsted acid site</i> |
| SIRAL | Hidratos de sílica-alumina |
| SIRALOX | Óxidos de sílica-alumina |
| TR | Terras raras |
| TR ³⁺ | Cátions trivalentes |
| TR ²⁺ | Cátions divalentes |
| TR ⁴⁺ | Cátions tetravalentes |
| μB | Magnéton de Bohr |
| χ | Susceptibilidade magnética |
| B5 | 5% de biodiesel no diesel |
| B10 | 10% de biodiesel no diesel |
| MP | Material particulado |
| SO _x | Gases sulfurados |
| NO _x | Gases nitrogenados |
| MME | Ministério de Minas e Energia |
| -OH | Grupo hidroxila |
| -OR | Grupo alcoxila |
| R e R ¹ | Ramificações |
| BET | Brunauer, Emmett, Teller |
| FAME | Éster metílico de ácido graxo |
| DRX | Difração de raios X |
| ATG | Análise termogravimétrica |
| DTA | Análise termogravimétrica diferencial |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MAV | Magnetometria de amostra vibrante |
| α | Número de fatores |
| k | Número de níveis |
| X | Variável independente |
| Y | Variável dependente |
| NM | Núcleo magnético |
| OL | Óxido de lântanio |
| SIRAL NM | Sílica-alumina/núcleo magnético |
| OL/NM | Óxido de lantânio/núcleo magnético |
| OL/SIRAL NM | Óxido de lantânio/sílica-alumina/núcleo magnético |
| OL/SIRAL NM x | (x = porcentagem em massa de La ₂ O ₃ na amostra) |
| OL/SIRAL NM5 | 5% de óxido de lantânio/sílica-alumina/núcleo magnético |

| | |
|--------------------------|---|
| OL/SIRAL NM10 | 10% de óxido de lantânio/sílica-alumina/núcleo magnético |
| OLS/SIRAL NM5 | 5% de óxido de lantânio/sílica-alumina/núcleo magnético - sulfatado |
| OLS/SIRAL NM10 | 10% de óxido de lantânio/sílica-alumina/núcleo magnético – sulfatado |
| UFLA | Universidade Federal de Lavras |
| UNIFAL | Universidade Federal de Alfenas |
| FTIR | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier |
| FRX | Fluorescência de raios X |
| USP | Universidade de São Paulo |
| X1 | Temperatura da reação |
| X2 | Porcentagem de catalisador |
| X3 | Razão molar |
| y | Resposta predita |
| β_0 | Uma constante |
| β_i | Coefficiente linear |
| β_{ij} | Coefficiente de interação |
| ε | Erro associado com o modelo |
| CG-DIC | Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama |
| LCAB | Laboratório de Catálise e Biocombustíveis |
| DQI | Departamento de Química |
| DIC | Detector de ionização de chama |
| $N_{\text{Total éster}}$ | Número total de mol de éster esperado segundo a estequiometria da reação |
| $N_{\text{Final éster}}$ | Número de mol de éster formado no final da reação |
| CG | Cromatografia gasosa |
| L^+ | Sítio ácido do catalisador |
| R_1 | Grupo alquila do ácido graxo |
| $T \times C$ | Interação das variáveis independentes temperatura e % de catalisador |
| $RM \times C$ | Interação das variáveis independentes razão molar óleo/álcool e % catalisador |
| $RM \times T$ | Interação das variáveis independentes razão molar óleo/álcool e temperatura |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO..... | 21 |
| 2.1 | Processos catalíticos..... | 21 |
| 2.2 | Catalisadores heterogêneos..... | 24 |
| 2.3 | Catalisadores heterogêneos ácidos..... | 27 |
| 2.4 | Sólidos superácidos..... | 29 |
| 2.5 | Suportes catalíticos..... | 33 |
| 2.6 | Sílica-alumina..... | 35 |
| 2.7 | Os metais de terras raras..... | 37 |
| 2.8 | Catalisadores magnéticos..... | 40 |
| 2.9 | Partículas magnéticas e o superparamagnetismo..... | 43 |
| 2.10 | O uso de catalisadores na produção de biocombustíveis..... | 50 |
| 2.11 | Biodiesel..... | 54 |
| 2.12 | Esterificação..... | 63 |
| 2.13 | Catalisadores magnéticos e a produção de biodiesel..... | 67 |
| 2.14 | Planejamento experimental..... | 72 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 77 |
| 3.1 | Reagentes de consumo..... | 77 |
| 3.2 | Equipamentos..... | 77 |
| 3.3 | Preparação dos catalisadores..... | 78 |
| 3.3.1 | Preparação do núcleo magnético (NM)..... | 78 |
| 3.3.2 | Preparação do óxido de lantânio (OL)..... | 79 |
| 3.3.3 | Preparação do catalisador magnético (Siral NM)..... | 80 |
| 3.3.4 | Preparação do catalisador magnético (OL/ NM)..... | 81 |
| 3.3.5 | Preparação do catalisador magnético (OL/ Siral NM x)..... | 82 |
| 3.3.6 | Preparação dos superácidos sólidos magnéticos..... | 83 |

| | | |
|-------|--|------------|
| 3.4 | Caracterização físico-química dos catalisadores..... | 83 |
| 3.4.1 | Análise Termogravimétrica..... | 83 |
| 3.4.2 | Difração de Raios X..... | 84 |
| 3.4.3 | Espectroscopia na região do infravermelho..... | 84 |
| 3.4.4 | Fluorescência de Raios X..... | 84 |
| 3.5 | Planejamento experimental para as condições da reação..... | 85 |
| 3.5.1 | Reação de esterificação..... | 86 |
| 3.6 | Teste de lixiviação dos cataisadores..... | 88 |
| 3.7 | Reuso dos catalisadores..... | 88 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 89 |
| 4.1 | Caracterização dos catalisadores..... | 89 |
| 4.1.1 | Análise termogravimétrica..... | 89 |
| 4.1.2 | Difração de Raios X..... | 94 |
| 4.1.3 | Espectroscopia na região do infravermelho..... | 98 |
| 4.1.4 | Fluorescência de Raios X..... | 103 |
| 4.2 | Testes catalíticos..... | 104 |
| 4.2.1 | Ajuste dos modelos para as superfícies de resposta..... | 104 |
| 4.2.2 | Aplicação do gráfico de Pareto para análise do efeito das variáveis..... | 109 |
| 4.2.3 | Análise por superfície de resposta..... | 117 |
| 4.3 | Otimização das condições de análise da reação de esterificação..... | 128 |
| 4.4 | Teste de reuso..... | 130 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 134 |
| | REFERÊNCIAS..... | 136 |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os catalisadores heterogêneos vêm sendo utilizados na indústria química e se tornaram extremamente importantes para inúmeros processos comerciais e industriais. Os catalisadores sólidos ácidos são os materiais mais promissores e importantes empregados na indústria química e petroquímica. A natureza dos sítios ácidos e o grande potencial desses materiais os tornaram economicamente atrativos e rentáveis, uma vez que, frequentemente, é possível modificar as propriedades químicas desses materiais em uma determinada direção, por meio de tratamentos, a fim de adequá-los à aplicação que se destina.

As reações catalisadas por sólidos ácidos compreendem uma grande área de atuação da catálise heterogênea e, dentre os catalisadores sólidos heterogêneos mais utilizados, destacam-se as sílica-aluminas, as zeólitas, os óxidos mistos, os óxidos e suas formas modificadas e os heteropoliácidos. O estudo de catalisadores heterogêneos mostra que a acidez destes materiais, acoplada a uma adequada estrutura superficial, volume e tamanho de poros, melhora a atividade catalítica e a seletividade destes catalisadores para uma série de reações que envolvem compostos orgânicos.

Apesar de os catalisadores sólidos serem intensivamente investigados, ainda existem muitas dificuldades para a sua aplicação industrial. Um dos principais problemas associados à sua utilização é a separação da mistura reacional relacionada com a reutilização do catalisador após o processo de filtração ou centrifugação. Portanto, é de suma importância investigar catalisadores que sejam facilmente recuperáveis e recicláveis para a reação em fase líquida.

Para superar estes desafios, o catalisador magnético pode ser uma boa alternativa, uma vez que a separação magnética geralmente evita a perda de catalisador e aumenta a sua capacidade de reutilização, em comparação com a filtração ou a centrifugação.

Tendo em vista as crescentes preocupações em relação ao aquecimento global e às mudanças climáticas, a procura por alternativas de substituição das fontes de energia não renováveis, a produção e a utilização de biocombustíveis para a substituição do diesel e da gasolina e o uso da biomassa para a geração de eletricidade tornaram-se focos de estudos de impactos ambientais e de sustentabilidade.

O uso do biodiesel como um combustível alternativo tem se apresentado como uma opção promissora, se destacando como um dos combustíveis renováveis mais importantes estudados atualmente.

Industrialmente, a produção desse biocombustível resulta de um processo catalítico homogêneo em que a transesterificação do óleo vegetal é realizada com metanol e, em geral, na presença de hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. Estes catalisadores têm baixo custo e fornecem altos níveis de conversão do triglicérido ao éster correspondente. Entretanto, frequentemente, levanta-se a questão a respeito da conversão dos óleos que contêm significativas quantidades de ácidos graxos livres, os quais não podem ser convertidos em biodiesel e causam consumo excessivo do catalisador, além da perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel, devido à formação de sabão, que inibe a separação final do biodiesel da glicerina. A estratégia ideal para estes materiais é utilizar a esterificação em combinação com a transesterificação para aproveitar os subprodutos, ácidos graxos ou matérias-primas de baixa qualidade para potencializar a produção do biodiesel.

A reação de esterificação envolve a reação de um ácido graxo livre com um álcool (geralmente de baixo peso molecular) para produzir um alquil-éster (biodiesel) e água. As reações de esterificação são catalisadas em fase homogênea, empregando como catalisadores ácidos de Brønsted fortes, como o ácido sulfúrico, o clorídrico ou o fosfórico. Estes ácidos apresentam como desvantagens a alta corrosividade e o fato de que seus resíduos devem ser neutralizados após a reação, para evitar danos ambientais. Assim, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que sejam capazes de converter ambas as frações, ácidos graxos livres e triglicerídeos, em biodiesel, parece ser um dos principais desafios a serem vencidos para potencializar a produção deste biocombustível, uma vez que a catálise heterogênea contribui significativamente em processos que visam ao desenvolvimento sustentável e à proteção ambiental, dentro do conceito de química verde (“green chemistry”).

Diante do exposto, o objetivo geral, neste trabalho, foi sintetizar e avaliar catalisadores sólidos ácidos magnéticos baseados em Siral 30, magnetita e óxido de lantânio e os mesmos sulfatados, visando o desenvolvimento de processos químicos mais limpos que consumam menos energia e sejam ambientalmente corretos, colaborando efetivamente no combate à poluição.

Entre os objetivos específicos do trabalho destacam-se:

- a) síntese dos materiais por métodos de precipitação, coprecipitação e sulfatação;
- b) caracterização química e estrutural das diferentes classes de catalisadores ácidos magnéticos produzidos;
- c) avaliação da influência da razão molar de ácido oleico e metanol, da quantidade de catalisador e da temperatura na reação estudada, utilizando planejamento fatorial completo;

- d) otimização das condições do processo pelo emprego da superfície de resposta;
- e) avaliação da reutilização dos materiais empregados no processo estudado, para verificar a eficiência catalítica dos materiais;
- f) investigação da heterogeneidade dos sólidos ácidos por meio de testes de lixiviação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Processos catalíticos

Um dos maiores desafios da indústria química, atualmente, é a utilização de metodologias menos agressivas ao meio ambiente, seguras e eficientes (baixos custos e altos rendimentos). Nesse cenário, destaca-se o emprego dos processos catalíticos, pois eles possibilitam a substituição de metodologias estequiométricas convencionais, permitindo a diminuição do número de etapas sintéticas de processos mais complexos, com a economia de matérias-primas ou utilização de outras de menor custo.

Estima-se que aproximadamente 90% dos produtos químicos produzidos comercialmente sejam obtidos mediante processos que requerem o uso de catalisador em pelo menos uma das etapas de sua produção, incluindo processamento de alimentos, química fina, produtos químicos a granel e processamento de energia e meio ambiente (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012; JULKAPLI; BAGHERI, 2015). Segundo o relatório publicado pela empresa de consultoria SRI Consulting (IHS Inc.), estes processos desempenham papel vital na economia do planeta, gerando em torno de US\$13 bilhões por ano (IHS CHEMICAL, 2014).

Catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química significativamente, sem ser consumida no processo, tornando mais rápida a obtenção do produto desejado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Uma reação catalítica é descrita como um evento cíclico (Figura 1), em que o catalisador participa da reação ligando-se às moléculas dos reagentes para promover a formação de produtos. Após esta etapa, os produtos são liberados e o

catalisador é recuperado à sua forma original, podendo retornar ao ciclo catalítico (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2007).

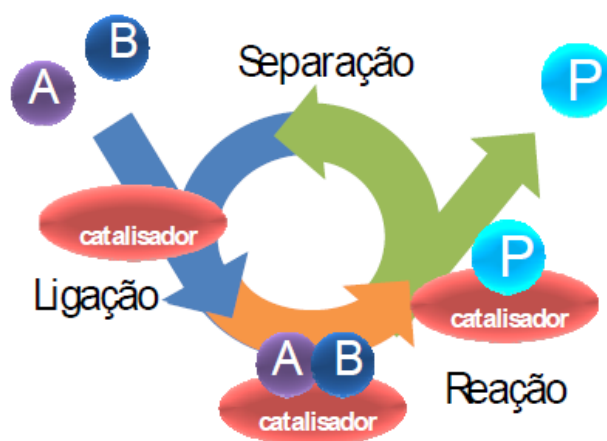


Figura 1 Esquema representativo do ciclo catalítico (A e B são reagentes, P produto). Adaptado de Chorkendorff e Niemantsverdriet (2007)

Enquanto, em uma reação não catalisada, as moléculas dos reagentes necessitam colidir com uma energia suficiente para quebrar a barreira energética, para que sua transformação em produtos ocorra, a reação catalisada fornece um caminho alternativo por intermédio de ligações químicas entre os reagentes e o catalisador. A formação dessas ligações entre o substrato (reagentes) e o catalisador acontece de forma exotérmica, ou seja, com liberação de energia e isso faz com que a energia do sistema seja diminuída e a reação seja mais favorecida e ocorra em um menor tempo, facilitando, assim, a formação dos produtos (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDRIET, 2003). Por meio desses mecanismos, os catalisadores são capazes de tornar possível o processamento de reações em condições mais brandas, em relação à reação sem sua presença (ATKINS; PAULA, 2006).

Parâmetros como a atividade e a seletividade são essenciais na escolha de um catalisador para atuar em determinada reação. A seletividade é uma medida importante em reações catalíticas já que a reação principal, aquela que gera o produto desejado, é, em geral, acompanhada por outras reações simultâneas, em série ou em paralelo ou em série-paralelo, que conduzem à formação de produtos considerados indesejáveis (LOGLI, 2008). Um catalisador seletivo produz uma proporção elevada do produto desejado com quantidades mínimas de produtos secundários. Outra característica também importante está relacionada à estabilidade do catalisador, ou seja, um bom catalisador deve resistir a um grande número de ciclos catalíticos para ser economicamente viável. Assim, há um grande interesse econômico no desenvolvimento de catalisadores seletivos e estáveis (MEIRELES, 2013).

Os catalisadores são classificados, quanto à sua natureza físico-química, em homogêneos e heterogêneos. A catálise é dita homogênea se o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase. Ao contrário, quando um catalisador constitui uma fase distinta, a catálise é chamada heterogênea (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; SCHMAL, 2011).

Para a indústria, a catálise heterogênea é a mais vantajosa e de maior importância, uma vez que o emprego de catalisadores homogêneos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais (VÉDRINE, 2014), como corrosão, formação de rejeitos e separação dos produtos obtidos do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores heterogêneos, que facilitam a separação dos produtos da reação e a obtenção de produtos com alto grau de pureza e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam o fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo. Eles apresentam alta estabilidade térmica e também altas atividades e seletividades

diante de vários tipos de reação. Além disso, têm menor geração de resíduos ao final do processo (ZHANG et al., 2010), o que os caracteriza como ambientalmente “amigáveis” ou “corretos” (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006). Dessa forma, a catálise heterogênea pode contribuir em dois níveis para uma produção química industrial mais limpa, em primeiro lugar, fornecendo melhoria dos processos de produção e, em segundo, ao ajudar a eliminar ou, até mesmo, transformar subprodutos tóxicos indesejados (BLASER, 2000).

No entanto, quanto à atividade catalítica, tempo de reação e condições reacionais, os catalisadores homogêneos ainda apresentam rendimentos muito superiores, quando comparados aos heterogêneos, o que faz deles ainda os mais utilizados nos processos industriais. Porém, um processo industrial moderno deve ser tanto eficiente como ambientalmente correto, por isso existe a necessidade contínua de pesquisas capazes de produzir catalisadores que aliem a efetividade dos líquidos à simplicidade de operação e custo ambiental dos sólidos (MELLO et al., 2011).

2.2 Catalisadores heterogêneos

A catálise heterogênea ocorre estando catalisador e reagentes em diferentes fases, sendo, geralmente, o catalisador na forma sólida e os reagentes na fase líquida ou gasosa (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Dessa forma, a reação se processa na interface destas duas fases e o fator mais preponderante na velocidade da reação é a superfície de contato (JULKAPLI; BAGHERI, 2015), uma vez que as reações de catálise podem ocorrer em poros, defeitos, ou em uma superfície mais exposta dos materiais, dependendo do tipo de material utilizado como catalisador (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). Ou seja,

a catálise ocorre mediante uma interação entre moléculas do substrato com a superfície ativa do sólido (ERTL, 2002).

A primeira etapa da catálise heterogênea é governada pela adsorção. Existem dois tipos de adsorção que são a física, que se trata de um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas, tipo Van der Waals, em que não há alteração química das moléculas adsorvidas e a adsorção química, que envolve a formação de ligações químicas entre o(s) substrato(s) e o catalisador (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). A adsorção química é a primeira etapa de uma reação catalítica, isto porque permite o enfraquecimento das ligações das moléculas reagentes, facilitando, assim, a sua conversão em produtos, diminuindo a energia necessária para que a reação se processe (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Após a reação química, ocorre a dessorção dos produtos da superfície e/ou poros do catalisador e a difusão para a região fora das suas proximidades.

Os catalisadores heterogêneos têm ganhado destaque e sido apontados como materiais capazes de solucionar os principais problemas relacionados aos catalisadores homogêneos. Isto porque podem ser facilmente separados dos produtos, por meio de técnicas simples, como filtração e centrifugação, dependendo da granulometria das partículas do sólido. A facilidade de recuperação do sólido pode permitir que ele seja utilizado em mais ciclos de reação, desde que não perca, substancialmente, sua atividade catalítica após o primeiro ciclo (LISBOA, 2014).

De forma geral, os sólidos que atuam em catálise heterogênea têm a sua atividade reduzida ou eliminada após alguns ciclos catalíticos, uma vez que diversos fatores podem originar esse fato, desde a lixiviação de metais presentes na estrutura, a inativação dos sítios ativos pela coordenação de moléculas geradas no processo ou, mesmo, o colapso estrutural (BARTHOLOMEW, 2001). Muitos

desses sólidos são passíveis de serem reativados por um processo que pode variar de acordo com cada tipo de catalisador e/ou processo catalítico de interesse, por exemplo, eletroquímico para catalisadores metálicos em células combustíveis ou calcinação para a eliminação de materiais orgânicos que se ligam ao material catalítico (BAIK et al., 2011; LUO et al., 2012).

A contaminação do produto ao final da reação é menor na catálise em meio heterogêneo, quando comparada à homogênea, o que reduz as etapas de purificação do mesmo (SATO, 2007). Os problemas inerentes à solubilização do catalisador em determinados solventes também são menores. Além disso, a maior estabilidade térmica dos sólidos que atuam via catálise heterogênea frente aos de via homogênea permite a utilização de temperaturas mais altas, o que é muito importante, pois o aumento da temperatura favorece a cinética de reação (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

Apesar das vantagens apresentadas pela catálise heterogênea, um grande desafio está em produzir materiais que apresentem características desejáveis para a aplicação industrial. Para que um material sólido possa ser empregado como catalisador, é necessário que ele apresente elevada área superficial específica, elevada atividade e seletividade, alta estabilidade térmica, elevada resistência mecânica e ao desgaste por fricção, longo tempo de vida, ou seja, possibilidade de várias reutilizações antes da desativação e de regeneração após a desativação e reprodutibilidade na preparação (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2007; CORDEIRO et al., 2011, FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; SCHMAL, 2011).

2.3 Catalisadores heterogêneos ácidos

A catálise por ácidos pode ser considerada uma das áreas mais importantes da catálise. Entretanto, apesar de ser amplamente empregada pela indústria química, a catálise ácida é, basicamente, limitada à utilização de ácidos minerais tradicionais, frequentemente tóxicos e perigosos, que acarretam uma série de problemas ambientais e operacionais associados à poluição e à corrosão. Assim, desenvolveram-se materiais sólidos ácidos, os quais são empregados, hoje, em vários segmentos da indústria, como na hidratação, na alquilação, na isomerização, na polimerização e na esterificação, dentre outros (ALAYA; RABAH, 2012).

Segundo Corma (1995), a acidez de um material é definida em relação à sua interação com uma base. Nesse sentido, um sólido ácido pode ser entendido como aquele que, ao interagir com um indicador básico ou agir como um sólido onde uma base pode ser quimicamente adsorvida, altera a sua cor característica. Do ponto de vista da acidez de Brønsted, o sólido é capaz de doar ou, pelo menos, transferir parcialmente um hidrogênio ionizável (próton H^+) da superfície ácida para uma base. Se for considerada a definição de Lewis, um sólido ácido deve ser capaz de aceitar um par de elétrons de uma espécie química capaz de doar este par (base de Lewis) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989, 2007; MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Assim, quando a superfície ácida reage com uma base de Lewis, uma ligação coordenada é formada e isto é claramente diferente das reações de oxidação-redução em que ocorre a transferência total de um ou mais elétrons. A acidez está distribuída pela superfície dos sólidos na forma de sítios ácidos que podem ser ativados em uma determinada reação química, conferindo ao sólido as características de um catalisador, como, por exemplo, a formação de

sítios ácidos de Brønsted, os mais importantes para o craqueamento térmico do petróleo (BAIL, 2012).

A habilidade dos sólidos ácidos de agirem como catalisadores é consequência da presença de diferentes tipos de sítios ácidos. Normalmente, a atividade catalítica que esses materiais apresentam não está relacionada apenas com a quantidade destes sítios ácidos e de sua natureza, mas também com a força ácida destes sítios. Geralmente, eles não têm uma única classe de sítios ácidos, mas exibem larga distribuição de força ácida, resultado da não homogeneidade na composição, como também da existência de defeitos estruturais e diferentes topologias para a localização dos sítios (BRUNNER, 1997).

O conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores que promovem as reações de caráter ácido é fundamental para interpretar sua atividade e seletividade, de modo a permitir que se relacionem as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas. No entendimento da acidez em sólidos, a visão protônica de Brønsted e a eletrônica de Lewis respondem, tradicionalmente, por sistemas distintos. A acidez de Brønsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento ou hidrocraqueamento de hidrocarbonetos, dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. O grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um H^+ ligado a um átomo de oxigênio em superfícies de óxidos e é chamada de sítios ácidos de Brønsted ou BAS (*Brønsted acid site*). A acidez de Lewis está comumente associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição por meio de seus orbitais d incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente, esses metais formam catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

A acidez superficial dos sólidos desempenha papel importante em várias reações orgânicas (REDDY et al., 2009). A indústria utiliza largamente sólidos ácidos em processos catalíticos de reações químicas, uma vez que muitas reações envolvendo hidrocarbonetos se tornaram extremamente simples com a utilização desses catalisadores sólidos ácidos (NODA, 1995).

2.4 Sólidos superácidos

O termo “superácido” apareceu pela primeira vez na literatura química em 1927, num artigo de Hall e Connant (1927) que se referia à capacidade de protonação de bases orgânicas fracas, aldeídos e cetonas, com uma mistura dos ácidos sulfúrico, perclórico e acético. Gillespie e Pell (1971) foram os que propuseram uma definição arbitrária, mas amplamente aceita, de superácidos como sendo qualquer sistema ácido mais forte que o ácido sulfúrico 100%.

Os superácidos despertam grande interesse em várias áreas, particularmente em síntese orgânica, os quais atuam como catalisadores, pois se tornou possível preparar carbocátions estáveis em soluções, que antes só eram observáveis em fase gasosa (NODA, 1995). Muitas reações se tornaram extremamente simples com a utilização de superácidos, devido à forte acidez superficial e à elevada atividade catalítica, mesmo em condições de temperaturas brandas, como, por exemplo, a isomerização, a desidratação, a alquilação, a acilação, a esterificação, a condensação, a nitração e a ciclização, entre outras (REDDY et al., 2009).

A adsorção de diversos ânions, particularmente os ânions sulfato ou fosfato, sobre óxido tem sido utilizada como uma alternativa para melhorar a atividade catalítica destes sólidos, aumentando, assim, sua acidez (KHALAF; MANSOUR; EL-MADANI, 2011). Os óxidos metálicos, quando são sulfatados, apresentam

maior atividade catalítica, devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos.

Um superácido pode ser obtido por meio da conjugação de dois ácidos, podendo ser ambos de Brønsted, em que se adiciona a um sistema contendo um ácido forte de Brønsted um outro ácido ainda mais forte, aumentando ainda mais o poder de ionização do primeiro. Outra maneira é por meio da conjugação de um ácido forte de Brønsted com um ácido forte de Lewis, em que o ácido de Lewis irá aumentar a autoprotólise do ácido de Brønsted por meio da formação do contraíon do ácido de Brønsted (NODA, 1995).

Geralmente, os superácidos são obtidos por meio do segundo caso, no qual estão presentes tanto sítios ácidos de Lewis quanto sítios ácidos de Brønsted, criados ou já existentes, cuja acidez é aumentada pela presença de sítios ácidos de Lewis fortes vizinhos. Ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desses catalisadores. Na Figura 2 observa-se que a força dos sítios ácidos de Lewis é devido ao efeito indutivo exercido pelo sulfato sobre o cátion metálico, que fica mais deficiente em elétrons. O aumento da força dos sítios ácidos de Lewis leva, por sua vez, ao aumento da força dos sítios ácidos de Brønsted, que são formados pela presença de água (NODA et al., 2005).

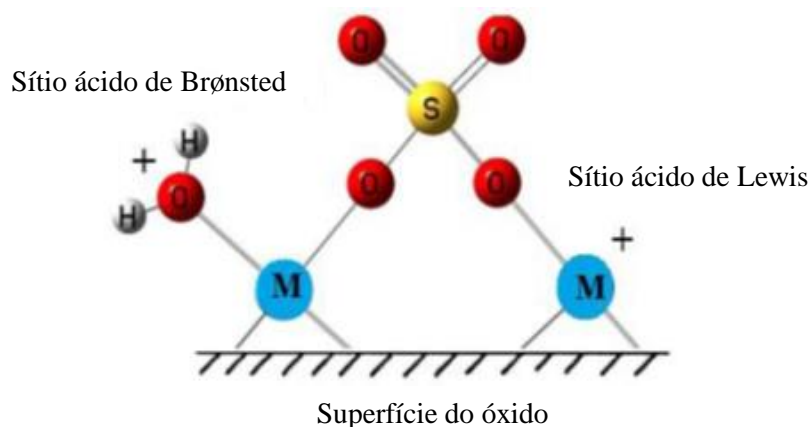


Figura 2 Representação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em óxidos metálicos sulfatados. Adaptado de Noda et al. (2005)

Um exemplo desses sólidos são os óxidos, nos quais o grupo protônico é representado pelo H^+ ligado ao oxigênio (OH) na superfície e são chamados de sítios ácidos de Brønsted (BAS). Os grupos básicos de Brønsted são representados pelos íons oxigenados (O^-) resultantes da desprotonação ou gerados pela desidratação de duas hidroxilas ($X-OH + X-OH \rightarrow X-O^- + H_2O$) (SHRIVER et al., 2008). A acidez de Lewis está associada aos sistemas não protônicos resultantes da interação com metais, principalmente os de transição, que são capazes de receber elétrons, como os óxidos de estanho, titânio, alumínio, ferro, bismuto e zircônia, sendo este último o mais frequentemente utilizado na indústria e estudado, devido à sua forte acidez e facilidade de preparação (YU et al., 2009).

A atividade catalítica destes materiais depende fortemente do teor de enxofre presente na estrutura do óxido, uma vez que a formação de sítios ácidos de Brønsted é favorecida em amostras com maior teor de sulfato (YANG; LU; WANG, 2003). Porém, outros fatores, como o óxido de partida, o agente sulfatante e a temperatura de ativação também podem desempenhar papel importante nas propriedades catalíticas destes sólidos. Por isso, novas pesquisas

vêm sendo realizadas com o objetivo de gerar sólidos com propriedades superácidas que tenham boa estabilidade (NODA et al., 2005). Outro aspecto que deve ser mencionado é que a sulfatação pode alterar as propriedades texturais (área superficial, volume e diâmetro de poros), a acidez e a atividade catalítica destes sólidos, cuja intensidade depende da porcentagem de grupos SO_4^{2-} , da temperatura de calcinação e do método de preparação (ALAYA; RABAH, 2012).

Diferentes métodos podem ser utilizados para preparar os óxidos sulfatados e a escolha desse procedimento é um fator importante. Além disso, a estratégia da rota sintética utilizada pode conduzir a materiais que apresentem diversas propriedades físicas e químicas e, conseqüentemente, diferentes comportamentos catalíticos. Dois métodos são empregados na síntese de óxidos sulfatados. O primeiro emprega a técnica de sol-gel, em que se utilizam géis precursores do óxido do metal amorfo, que são tratados com agentes sulfatantes, por exposição com ácido sulfúrico ou impregnação com sulfato de amônia, seguido de calcinação da amostra a altas temperaturas (MORENO et al., 2011). O outro método, e talvez o mais empregado, consiste, inicialmente, em preparar o óxido metálico seguido de uma sulfatação e calcinação do material (AHMED et al., 2008). Neste processo utiliza-se uma solução do precursor do íon sulfato, sendo o ácido sulfúrico o mais empregado (NODA et al., 2005).

Os óxidos metálicos sulfatados apresentam características favoráveis para diversos tipos de reação e, entre os óxidos sulfatados utilizados como catalisadores superácidos, podem-se destacar os óxidos de estanho (DABBAWALA; MISHRA; HWANG, 2013; MORENO et al., 2011), zircônio (JAWORSKI et al., 2015; SARAVANAM et al., 2015), lântanio (RESENDE, 2015; VIEIRA, 2014; VIEIRA et al., 2013), tântalo (RAO et al., 2009), titânio (LI et al., 2015), ferro (MAO; MA; WANG, 2010), alumínio (PAN et al., 2013), nióbio (RAO et al., 2009) e silício (CHEN et al., 2015), dentre outros com

propriedades interessantes, que já foram utilizados promovendo níveis significativos de conversão para as reações de interesse.

Apesar da atividade catalítica já comprovada para diversos óxidos sulfatados e as diversas vantagens da sua utilização, um dos grandes inconvenientes do seu emprego é a sua rápida desativação, devido, entre outros fatores, à lixiviação dos grupos sulfatos. Essa tendência do catalisador se desconectar do suporte sólido e ocupar a fase contendo os reagentes e produtos ocorre, pois as espécies de enxofre suportadas sobre a superfície do óxido podem ser modificadas sucessivamente e transformadas em H_2SO_4 , HSO_4^- e SO_4^{2-} , pela presença de água livre em reações na fase aquosa, o que conduz à perda de sítios ativos presentes na superfície sólida. Muitas vezes, o produto acaba sendo contaminado pelo catalisador, mesmo quando utilizado em condições reacionais brandas (LAM; HU, 2007).

2.5 Suportes catalíticos

Os catalisadores heterogêneos podem ser classificados em mássicos ou suportados. Os catalisadores mássicos são aqueles em que toda a sua massa é constituída por sítios ativos e os suportados são matrizes sólidas nas quais diversos componentes podem ser dispersos. Existem, basicamente, dois tipos de suportes catalíticos. Há aqueles que oferecem apenas a sua estrutura, contribuindo com suas propriedades mecânicas, tendo como função básica manter a fase ativa em um estado altamente disperso, principalmente quando se utilizam suportes porosos (KOLASINSKI, 2008), e há também suportes que atuam no processo catalítico juntamente com a fase dispersa, contribuindo com a atividade catalítica e podendo reagir com os catalisadores durante o processo de preparação. Esses

catalisadores suportados são denominados, respectivamente, inativos e ativos (MOTEEKI et al., 2011).

Sistemas catalíticos nos quais o suporte também participa do processo catalítico têm recebido muita atenção devido à sua elevada atividade e seletividade em reações de grande importância industrial. Isso porque a dispersão e a estabilização de materiais catalíticos (metais nobres, nanopartículas, terras raras, etc.), em um suporte também ativo, como as zeólitas, podem produzir novos catalisadores com características diferentes, devido às novas interações entre os dois componentes, modificando, assim, suas propriedades catalíticas iniciais (WOJCIECHOWSKA et al., 1999).

Esta técnica diminui custos e aproveita as vantagens mecânicas, estruturais e morfológicas contidas no suporte (JULKAPLI; BAGHERI, 2015). As propriedades e o desempenho catalítico dos catalisadores suportados dependem, sobretudo, da dispersão do óxido metálico sobre o suporte, bem como a estrutura da superfície do suporte (YAO; GAO; DONG, 2013).

De forma geral, a presença de um suporte é vantajosa por duas razões específicas. A primeira é que a dispersão efetiva de um catalisador em um suporte faz com que ele seja aproveitado ao máximo, minimizando o custo do processo. Já a segunda é que essa dispersão previne a aglomeração das partículas e prolonga muito a vida útil do sólido catalítico. Em casos mais específicos, a própria interação suporte/catalisador pode favorecer a atividade do sistema catalítico e, em alguns episódios, pode ser até indispensável para que esta atividade exista (JACINTO, 2010).

A área superficial é um parâmetro importante a ser considerado na utilização de catalisadores sólidos. Sabendo-se que as reações catalíticas heterogêneas ocorrem na interface gás/sólido ou líquido/sólido, a utilização de um catalisador com alta área superficial é favorável, a fim de se obter uma dispersão

máxima da fase ativa. Além da área superficial, a dispersão se relaciona também ao tamanho e ao formato das partículas. De modo geral, é possível obter maior dispersão quando se utiliza uma fase ativa em partículas menores (KOLASINSKI, 2008).

A dispersão sobre suportes é, ainda, uma das alternativas para proteger os catalisadores de venenos e aumentar sua estabilidade. O suporte catalítico, além de aumentar a atividade do catalisador pelo aumento de sua área superficial, absorve, preferencialmente, o veneno, que desativa o catalisador, devido à sua estrutura porosa. Além disso, o suporte pode ligar-se quimicamente com a fase ativa, aumentando a sua estabilidade.

Entre os materiais que apresentam grande aplicação em catálise estão as sílica-aluminas. Estes materiais podem ser utilizados como catalisadores propriamente ditos, mas apresentam maior destaque industrial quando empregados como suporte. Sua ampla aplicação é resultado de algumas características químicas e físicas peculiares, como valores de área específica, volume de poros elevado e diâmetro médio de poros ajustável, de acordo com o fim ao qual se destinam (BREYSSE et al., 2003; RAMIREZ; SANCHEZ-MINERO, 2008).

2.6 Sílica-alumina

Sílica-aluminas amorfas são aluminossilicatos preparados por coprecipitação de precursores à base de alumínio e silício (processo cogel) ou pela deposição de sílica sobre um precursor de alumina (boemita). Estes sólidos apresentam maior acidez e maior área específica, comparada à alumina e seu uso como suporte em catalisadores tem se mostrado promissor (ROBINSON et al.,

1999). Encontra aplicação, principalmente, como suporte em catalisadores de hidrocrackeamento (BURNENS et al., 2011; REZGUI; GUEMINI, 2005).

As propriedades ácido-básicas das sílica-aluminas foram estudadas por diferentes técnicas complementares, como a técnica de dessorção de piridina acompanhada por espectroscopia no infravermelho, termodesorção programada de amônia e calorimetria, entre outras. Estes sólidos apresentam, além da acidez de Lewis, sítios ácidos de Brønsted que são formados pela presença de íons de alumínio +3 em coordenação tetraédrica na estrutura. Foi observado que essas propriedades dependem do teor de alumina (ou sílica) presente na amostra. A acidez aumenta com o teor de sílica no sólido, dependendo da metodologia de preparo da sílica-alumina (PODUVAL et al., 2010).

Materiais de sílica dopada são comercializadas sob os nomes de SIRAL e SIRALOX, para seus hidratos e óxidos de sílica-alumina, respectivamente. O uso de dopantes afeta as propriedades físicas da alumina em muitas formas (Tabela 1). SIRAL e SIRALOX, além de serem mais estáveis termicamente que algumas aluminas de elevada pureza, também são materiais relativamente ácidos. Tanto o hidrato como o óxido são apropriados para os processos catalíticos em que a acidez superficial é necessária para aumentar a atividade catalítica (SASOL, 2015).

Quadro 1 Características das sílica-aluminas SIRAL produzidas pela Sasol (fase alumina: boemita) (SASOL, 2015)

| Propriedades | SIRAL | SIRAL | SIRAL | SIRAL | SIRAL 40 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|
| Físico-químicas | 5 | 10 | 20 | 30 | |
| Densidade aparente (g L ⁻¹) | 450-650 | 400-600 | 300-500 | 250-450 | 250-450 |
| Partículas (d ₅₀) (µm) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Área BET (m ² g ⁻¹) | 370 | 400 | 420 | 470 | 500 |
| Volume de poros (mL g ⁻¹) | 0,7 | 0,75 | 0,75 | 0,8 | 0,9 |
| Composição (%) | | | | | |
| Al ₂ O ₃ +SiO ₂ | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| LOI* | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Al ₂ O ₃ :SiO ₂ | 95:5 | 90:10 | 80:20 | 70:30 | 60:40 |
| C | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Na ₂ O | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 |

Dados pós ativação a 550 °C, durante 3 horas. *Perda de ignição

A família das sílica-aluminas SIRAL da Sasol apresenta sítios ácidos de Lewis e Brønsted (MARTÍN-LUENGO et al., 2008; NASSREDDINE et al., 2011). A quantidade destes sítios, obtidos por medidas de infravermelho de piridina adsorvida, aumenta com o aumento do teor de sílica na composição até um máximo em torno de 40% de sílica. Nos suportes com quantidades superiores a 40% a acidez total decai e se aproxima do valor da sílica pura (CHIARO, 2011).

Os sítios de Brønsted e Lewis nas sílica-aluminas são originados de uma substituição isomórfica de silício tetravalente pelo alumínio trivalente na matriz de sílica. Pelo fato de os átomos de alumínio, normalmente hexacoordenados, terem sido forçados a adotar uma estrutura tetracoordenada, o alumínio tende a

adquirir um par de elétrons e comporta-se como um ácido de Lewis na ausência de água, e como um ácido de Brønsted em presença de uma molécula de água (BERTEAU; DELMON, 1991).

2.7 Os metais de terras raras

As terras raras, ou metais de terras raras (TR), são, de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), um conjunto de elementos químicos da série do lantânio (La), com números atômicos de 57 a 71, mais o ítrio (Y) e o escândio (Sc), elementos que apresentam propriedades químicas e físicas muito parecidas e ocorrem na natureza juntos, em proporções variadas e em diversas fontes minerais. Outra terminologia também muito aplicada para a série do lantânio é “lantanídeos” (ou série dos lantanídeos) (ABRÃO, 1994). As aplicações das terras raras têm crescido muito, uma vez que esses elementos são de vital importância no desenvolvimento tecnológico e industrial, com aplicações em diversas áreas das engenharias química, metalúrgica e de materiais (ABRÃO, 1994; LOUREIRO, 1994).

A química destes elementos é essencialmente iônica, com todos eles formando cátions trivalentes (TR^{3+}). Embora a valência (III) seja predominante, alguns desses elementos podem apresentar valência (II) (TR^{2+}) e valência (IV) (TR^{4+}), porém, com menor estabilidade que os cátions trivalentes. Elementos como La, Gd, Lu, Y e Sc só formam espécies trivalentes (ABRÃO, 1994).

O nome terras raras foi dado pelo sueco Lieutenant Arrhenius, que as descobriu no final do século XVIII, em cavernas da Suécia (LOUREIRO, 1994). Esses elementos lantanídeos, originalmente conhecidos como “terras raras”, foram inicialmente isolados sob a forma de óxidos, recebendo, então, a designação de “terras”, na nomenclatura arcaica e, por terem sido considerados de difícil

localização e separação, foram considerados “raros”, recebendo a denominação de “terras raras”, utilizada até hoje.

No entanto, atualmente, sabe-se que não são raros e a abundância na litosfera é relativamente alta, podendo ser encontrados, com relativa facilidade, novos jazimentos de minerais contendo terras raras. O elemento túlio, o menos abundante, é tão comum quanto o bismuto (ca. $2 \times 10^{-5}\%$) e mais comum que As, Cd, Hg e Se, elementos estes que não são considerados raros (ABRÃO, 1994).

Os principais depósitos minerais comercializáveis, a partir dos quais são extraídas as terras raras, são encontrados na China, nos Estados Unidos, na Austrália, na Índia, no Brasil e no Canadá. No Brasil, as ocorrências de TR são numerosas, com reservas geológicas importantes. Os três depósitos principais do país encontram-se no Planalto de Poços de Caldas (MG), em Catalão (GO) e no Complexo Carbonatítico de Araxá (MG). Os recursos contidos nesses depósitos totalizam 3,26 milhões de toneladas (LOUREIRO, 1994).

Dentre os TR, o lantânio, geralmente, é encontrado na natureza na forma de um fluorocarbonato denominado bastnaesita. Seu estado de oxidação mais comum é +3, atingindo uma configuração igual ao gás nobre xenônio, sendo, portanto, muito eletropositivo. Seus compostos são incolores devido ao total preenchimento dos orbitais d e ausência de elétrons em orbitais f que, no caso de alguns lantanídeos, são responsáveis pela coloração de seus compostos. O ambiente geométrico adquirido pelos complexos de lantânio depende muito da orientação e do volume do ligante, já que são relatados números de coordenação elevados para os compostos desse bloco (YAN et al., 2009).

Uma das diversas áreas em que os elementos de terras raras, como o óxido de lantânio, são utilizados é a catálise. Estes óxidos participam na estabilização de suportes contra sinterização térmica e aumentam a performance dos

catalisadores, reduzindo a energia de ativação das reações (DALLA COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014).

2.8 Catalisadores magnéticos

A catálise heterogênea apresenta uma série de vantagens em relação à homogênea, no entanto, ainda existe a necessidade de se produzir materiais catalíticos com características mais favoráveis à aplicação industrial. Um ponto relevante é a necessidade da utilização de um método de separação e recuperação mais fácil e eficiente para o isolamento do produto após a reação. Comumente, métodos físicos, como uma filtração ou a centrifugação, são necessários para a separação do catalisador da mistura reacional (CHATTERJEE; CHATTERJEE; IKUSHIMA, 2004). Porém, em sistemas nos quais o catalisador sólido é um pó finamente particulado, uma filtração simples pode não ser eficiente para a completa separação do produto, e o sólido catalítico pode ficar preso nos filtros, causando a obstrução dos mesmos (JUN et al., 2006; MIZUKOSHI et al., 2008).

Portanto, existe a necessidade de produção de novos materiais catalíticos para a reação em fase líquida que sejam facilmente isolados do meio reacional e facilitem o procedimento operacional de separação do produto, diminuindo os custos e a quantidade de energia consumida por equipamentos extra durante um processo industrial e garantindo um processo eficiente em que as perdas de massa de catalisador e produto sejam inexistentes ou negligenciáveis.

A fim de estender a aplicação dos sólidos ácidos e o desenvolvimento de novas rotas ambientalmente viáveis, a síntese de um novo catalisador sólido ácido magnético desempenha papel essencial e resolve esta questão, pois, além de desempenharem a função catalítica desejada, têm a facilidade de separação do meio reacional pela simples imposição de um campo magnético externo (Figura

3) (ÁLVAREZ et al., 2010). Além disso, as partículas magnéticas podem apresentar grandes áreas superficiais, alta atividade catalítica e propriedades magnéticas únicas.

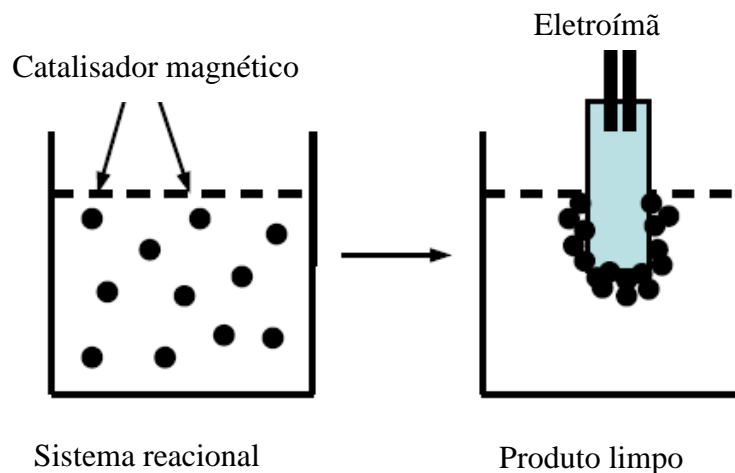


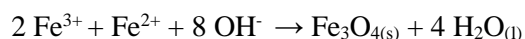
Figura 3 Compósito magnético e sua separação magnética do meio reacional. Adaptado de Tristão (2010)

Os catalisadores magnéticos podem ser simplesmente separados dos produtos da reação por um ímã, fazendo com que a separação dos catalisadores sólidos fique mais fácil e mais econômica. O processo de separação desses materiais requer menos tempo, reduzindo, assim, o risco de desativação do catalisador, causada por exposição durante sua reciclagem, aumentando a sua capacidade de reutilização em comparação com a filtração ou centrifugação.

Para o preparo dos catalisadores, normalmente, se obtêm, inicialmente, nanopartículas magnéticas na forma de ferrofluidos para posterior adição do material cataliticamente ativo. Um fluido magnético se caracteriza pela dispersão coloidal de partículas magnéticas, como a magnetita, da ordem de nanômetros, dispersas em um líquido carregador, que pode ser um meio aquoso ou orgânico.

A estabilidade coloidal desse fluido depende das dimensões das partículas, que devem ser suficientemente pequenas para evitar a precipitação devido às forças gravitacionais. Depende também das propriedades físico-químicas da superfície, que influenciam as repulsões estéricas e eletrostáticas. Este equilíbrio entre as interações de naturezas opostas presentes em um ferrofluido é modulado pelo movimento browniano (JEONG et al., 2007; SCHERER; FIGUEIREDO NETO, 2005).

Existem diferentes metodologias de preparo de nanopartículas magnéticas, como redução por tamanho de moagem, coprecipitação, coprecipitação em microemulsão, sol-gel, decomposição de compostos de coordenação, decomposição por sonicação e redução de íons metálicos. O método de síntese mais utilizado é o de coprecipitação, que consiste na precipitação de sais de ferro divalentes e trivalentes, em solução, por meio de reações em presença de base forte, devido à simplicidade e à eficiência da técnica (GUPTA; GUPTA, 2005; LAURENT et al., 2008):



O processo de coprecipitação apresenta um grande número de vantagens, como homogeneidade química, baixas temperaturas de reação e sinterização, obtenção de partículas finas, produtos com boa reatividade e uniformidade, pouca aglomeração, tempo de reação relativamente pequeno, baixo custo, possibilidade de processamento em grande escala, além da possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de partículas (GUPTA; GUPTA, 2005).

Além disso, essas nanopartículas magnéticas podem, ainda, ser moduladas de acordo com a funcionalidade desejada. Pode-se, por exemplo, obter

compósitos associando diferentes materiais na superfície da partícula magnética, a fim de se obter uma nova aplicabilidade.

2.9 Partículas magnéticas e o superparamagnetismo

O magnetismo de uma substância está associado às propriedades magnéticas do elétron. Além da carga elétrica, o elétron tem um momento angular intrínseco (o spin) que gera seu momento magnético – o magnéton de Bohr (μ_B). Quando o elétron está ligado a um núcleo, o momento magnético no íon aparece quando uma camada eletrônica não está completamente preenchida e o spin total e o momento angular orbital não se cancelam exatamente (CULLITY; GRAHAM, 2011). O momento angular orbital e o spin do elétron dão origem ao dipolo magnético.

Para que um sólido seja magnético, o momento magnético do átomo deve persistir quando ele está ligado a outros átomos. A interação dos elétrons mais externos com seus vizinhos gera o aparecimento de bandas de energia com estados delocalizados, principalmente em metais. Esses elétrons interagem de diferentes formas, produzindo diferentes comportamentos magnéticos, dando origem às fases magnéticas (CULLITY; GRAHAM, 2011).

A matéria submetida à ação de um campo magnético externo pode resultar no ordenamento dos momentos magnéticos, caracterizando uma fase magnética. A resposta ao campo magnético e ao ordenamento é definido como magnetização, a qual é quantificada pela susceptibilidade magnética (χ) (CULLITY; GRAHAM, 2011).

De acordo com os valores de susceptibilidade, os materiais podem ser classificados em diamagnéticos ($\chi < 0$), paramagnéticos ($\chi > 0$), ferromagnéticos ($\chi \gg 0$), ferrimagnéticos ($\chi > 0$) e antiferromagnéticos ($\chi > 0$), de acordo com a

formação e o arranjo dos dipolos magnéticos, na ausência e na presença de um campo magnético externo. Um material diamagnético não apresenta dipolos magnéticos na ausência de um campo magnético externo (Figura 4 a), mas, na presença de um campo, surgem dipolos magnéticos fracos. A magnetização de um material diamagnético ocorre na direção oposta à do campo magnético aplicado, resultando, assim, em uma força repulsiva fraca em relação ao campo (Figura 4b) (EGAN et al., 2004; JEONG et al., 2007; MARTINS; TINDADE, 2012; SHRIVER et al., 2008; WELLER, 1994).

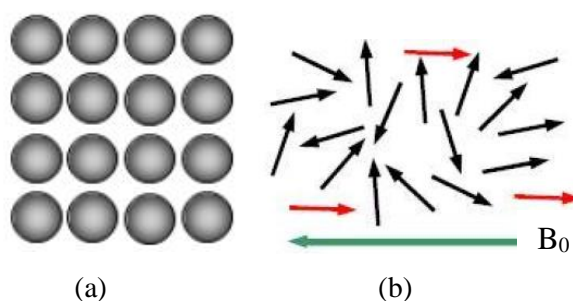


Figura 4 Fase diamagnética: (a) dipolos magnéticos, (b) resposta dos momentos magnéticos submetida a um campo (COUTO, 2010)

Já os materiais paramagnéticos apresentam dipolos magnéticos orientados aleatoriamente, os quais podem ser alinhados por meio da ação de um campo magnético externo, e a magnetização ocorre na mesma direção do campo aplicado, ou seja, uma pequena parcela dos spins se alinha na direção do campo magnético (Figura 5) (JEONG et al., 2007; MARTINS; TINDADE, 2012; SHRIVER et al., 2008; WELLER, 1994). A intensidade dessa resposta é muito fraca e, para que ela seja detectada, é necessário utilizar temperaturas muito baixas e aplicar campos muito intensos. Podem ser citados o alumínio e o sódio como exemplos de materiais paramagnéticos (EGAN et al., 2004).

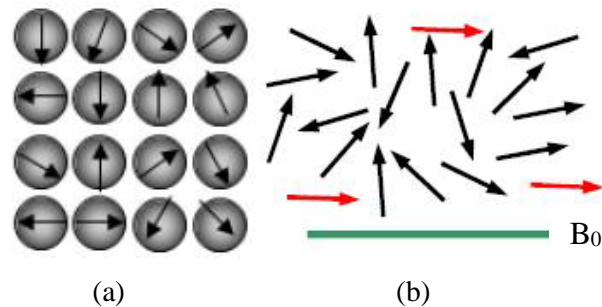


Figura 5 Fase paramagnética: (a) dipolos magnéticos, (b) resposta dos momentos magnéticos submetida a um campo (COUTO, 2010)

As propriedades ferromagnéticas, ferrimagnéticas e antiferromagnéticas dependem das interações entre os spins dos elétrons de muitos átomos e originam-se do comportamento cooperativo de células unitárias de um cristal. Nestes materiais, os dipolos magnéticos existem mesmo na ausência de um campo magnético externo e exercem efeito de longo alcance, exibindo um momento magnético permanente.

Nos materiais ferromagnéticos, os spins de centros metálicos diferentes encontram-se acoplados segundo um alinhamento paralelo que se mantém num domínio magnético, ou seja, os spins estão todos orientados na mesma direção, mesmo na ausência de campo externo aplicado (Figura 6). Trata-se de uma característica marcante que é conhecida como magnetização espontânea, não nula. O momento magnético pode ser elevado, uma vez que os spins individuais reforçam-se mutuamente.

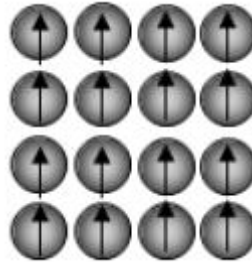


Figura 6 Dipolos magnéticos para a fase ferromagnética (COUTO, 2010)

Outra categoria de compostos que apresentam magnetização espontânea é a dos antiferromagnéticos. Ao contrário dos ferromagnéticos, seus spins têm um alinhamento antiparalelo, cancelando-se mutuamente (Figura 7).

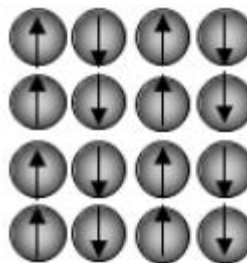


Figura 7 Momentos magnéticos de um material antiferromagnético (COUTO, 2010)

Assim como no antiferromagnetismo, materiais ferrimagnéticos têm spins com alinhamento antiparalelo, entretanto, estes spins apresentam momentos magnéticos com diferentes magnitudes (apresentam átomos vizinhos distintos), o que resulta em um cancelamento incompleto e o material apresenta um momento magnético global (Figura 8) (JEONG et al., 2007; MARTINS; TINDADE, 2012; SHRIVER et al., 2008; WELLER, 1994). Como consequência desse fato, a

magnetização total pode, em muitos casos, ser mais intensa que nos materiais antiferromagnéticos. A magnetita (Fe_3O_4) é um exemplo de composto dessa categoria conhecido desde a antiguidade (EGAN et al., 2004).

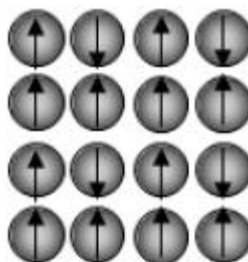


Figura 8 Momentos magnéticos de um material ferrimagnético (COUTO, 2010)

Ainda, em partículas muito pequenas, que apresentam tamanho de partícula abaixo de certo valor crítico (diâmetro crítico), a formação de domínios magnéticos torna-se energeticamente desfavorável e o domínio magnético pode coincidir com a nanopartícula, formando um monodomínio (Figura 9). Nesta situação, a mudança na orientação da magnetização ocorre por meio de uma rotação dos spins, o que origina uma coercitividade relativamente elevada. Se o tamanho de partícula do material ferromagnético ou ferrimagnético for reduzido ainda mais, a energia de agitação térmica pode desalinhar a orientação da componente da magnetização de tal forma que, na ausência de um campo magnético externo, a magnetização resultante é nula. Assim, estes materiais não apresentam coercitividade e, na ausência de um campo externo, comportam-se como paramagnéticos, com a magnetização da nanopartícula sendo considerada como um único e enorme momento magnético, soma de todos os momentos magnéticos individuais carregados pelos átomos das nanopartículas, sendo

denominados de superparamagnéticos (JEONG et al., 2007; MARTINS; TINDADE, 2012).

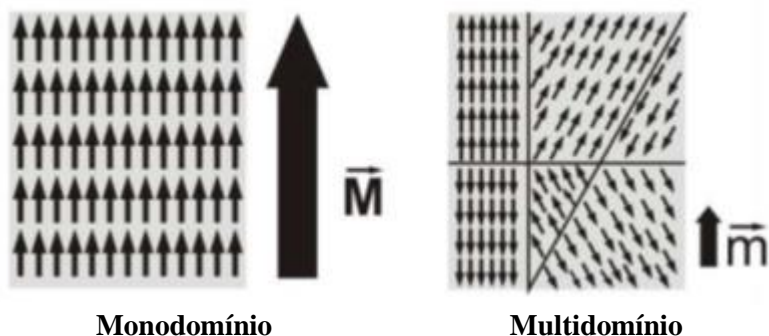


Figura 9 Representação de um alinhamento de spins em um monodomínio e um multidomínio (JACINTO, 2010)

Um dos materiais que têm, naturalmente, um forte magnetismo, apresentando superparamagnetismo na escala manométrica, é a magnetita. A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral ferrimagnético negro, contendo ambos Fe^{2+} e Fe^{3+} . Trata-se do óxido magnético mais importante da natureza, estando presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, sendo rara a sua ocorrência na forma pura (JEONG et al., 2007).

Esse minério difere dos outros óxidos por apresentar estrutura mista com FeO e Fe_2O_3 , e um sistema de cristalização cúbico com estrutura de espinélio invertido (Figura 10), cuja fórmula geral é dada por $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$. Tem célula unitária cúbica de face centrada, com oito íons Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico (sítio A), dezesseis átomos de ferro localizados no octaédrico (sítio B, sendo oito íons Fe^{3+} e oito Fe^{2+}) e 32 átomos de oxigênio (O^{2-}) (CORNELL; SCHUWERTMANN, 2003; JEONG et al., 2007). Assim, cada célula unitária é formada por sítios tetraédricos e octaédricos.

Em uma magnetita perfeita, o número de átomos de Fe^{3+} é igual ao dobro do de Fe^{2+} , mas, frequentemente, este óxido é encontrado com estrutura não estequiométrica (razão $\text{Fe(III)/Fe(II)} \neq 2$) (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

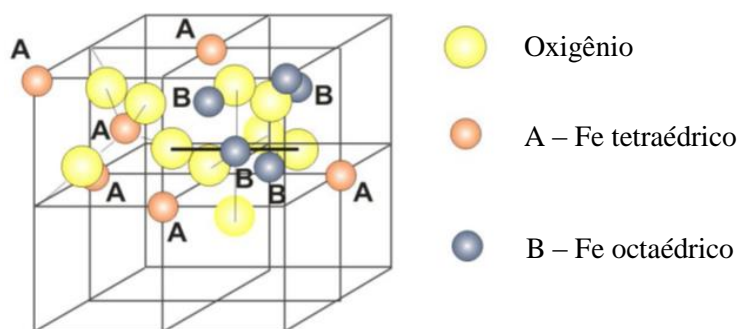


Figura 10 Representação da estrutura cristalina da magnetita (VERWEY; HEILMANN, 1947)

A magnetização do Fe_3O_4 ocorrerá com a presença de campo magnético externo, desaparecendo quando o campo for retirado. Esse efeito deve-se a não conservação da orientação magnética dos átomos individuais (FINOTELLI et al., 2010; SIDHU; GILKES; POSNER, 1978).

A magnetita apresenta fácil manipulação e preparo, constituindo-se um material de baixo custo e fácil aplicabilidade, o que a torna um dos principais sistemas em estudo no campo das nanopartículas magnéticas. A maghemita, forma oxidada da magnetita, é ferrimagnética e metaestável. Sob aquecimento ocorre mudança da sua estrutura cristalina, a qual passa de cúbica para hexagonal, originando a hematita. A hematita, diferentemente da magnetita e da maghemita, é um óxido antiferromagnético (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; JEONG et al., 2007; MARTINS; TINDADE, 2012).

A utilização desses materiais com propriedades magnéticas em catalisadores, principalmente magnetita e maghemita, dispensa o uso de sistemas que, normalmente, são empregados na separação sólido-líquido, como centrifugação e filtração. Além disso, devido ao fenômeno do superparamagnetismo, após a retirada do campo magnético, os carregadores magnéticos não retêm a magnetização, se desaglomerando, podendo ser, assim, ressuspendidos e reutilizados.

2.10 O uso de catalisadores na produção de biocombustíveis

A maior parte de toda energia consumida no planeta vem do petróleo, do carvão e do gás natural. Porém, nos últimos anos, o aumento da demanda por esses combustíveis fósseis, acompanhada pela possível exaustão de suas reservas, juntamente com a instabilidade política vivenciada por parte dos países detentores da produção de petróleo e gás natural, bem como as exigências feitas por grandes órgãos mundiais quanto à redução das emissões de gases causadores do “efeito estufa”, gera inúmeras discussões quanto à oferta, à utilização e, ainda, questões econômicas e ambientais relativas aos combustíveis fósseis. Assim, torna-se emergencial o desenvolvimento de uma matriz energética sustentável, baseada em combustíveis alternativos renováveis que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil (CAMPOS, 2011; JIMENEZ-MORALES et al., 2010).

Uma das alternativas mais prementes para minimizar estes problemas são os biocombustíveis (etanol e biodiesel). Por serem de origem vegetal, podem ser considerados renováveis, podendo ser utilizados de forma ambientalmente sustentável. Além disso, não contribuem para o acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera terrestre, já que o CO₂ emitido durante a queima é absorvido pelas

plantas novamente no processo de fotossíntese para a sua formação (DARMSTADT et al., 2004; LÉDÉ, 1999), causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois, no balanço total, existe um equilíbrio entre a emissão e a absorção de CO₂.

O Brasil é um dos pioneiros no uso deste tipo de combustível, já utilizando o álcool etílico, oriundo da fermentação da cana, desde a década de 1970, quando, para fazer frente aos sucessivos aumentos do preço do petróleo, foi criado o Proálcool, uma iniciativa governamental. O programa tinha como objetivo garantir o suprimento de etanol no processo de substituição da gasolina, além de apoiar o desenvolvimento tecnológico da indústria sucroalcooleira. O bioetanol tem sua dinâmica produtiva bem sedimentada no Brasil e toda gasolina vendida atualmente tem a adição de 27% de bioetanol anidro (AMATO; MATOSO, 2015).

Pesquisas relacionadas aos biocombustíveis se intensificaram no país devido às suas excelentes condições de clima, solo e imensa extensão territorial, contribuindo para investimentos governamentais em estudos relacionados à produção de biodiesel. Em 2005 foi publicada a Lei nº 11.097, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira.

O biodiesel, em especial, surgiu como uma alternativa viável, em termos de combustível renovável e faz do Brasil um futuro líder na sua produção. Desde a sua descoberta, o biodiesel tem sido o foco de pesquisas e investimentos tanto em universidades quanto por parte de governos e indústrias, como um combustível renovável e alternativo para o diesel de petróleo. A nomenclatura da mistura diesel/biodiesel é feita utilizando-se a letra B seguida de um número que corresponde ao percentual de biodiesel na mistura. Então, têm-se as misturas B5 e B10, por exemplo, que contêm 5% e 10% de biodiesel, respectivamente, em diesel do petróleo (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP, 2008).

A produção do biodiesel apresenta um interesse crescente em todo o mundo devido às flutuações dos preços do petróleo, aos benefícios ambientais associados à sua combustão e a um maior potencial para o desenvolvimento regional de países como o Brasil (GAN et al., 2010). O biodiesel é renovável, não tóxico e biodegradável; tem índices de compostos de enxofre emitidos praticamente nulos, incentiva a economia e o desenvolvimento rural e, ainda, apresenta maior número de cetano e ponto de fulgor (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010; ZHANG et al., 2010).

Em termos ambientais, a substituição do óleo diesel por biodiesel é muito vantajosa devido à grande redução das emissões de gases poluentes. A substituição total do diesel de petróleo por ésteres metílicos de óleo de soja, por exemplo, diminui as emissões de CO₂, CO, hidrocarbonetos, MP (material particulado) e SO_x, nas proporções de 78%-100%, 48%, 67%, 47% e 99%, respectivamente. No entanto, os níveis de emissões de gases nitrogenados (NO_x) são ligeiramente maiores para o biodiesel. Porém, a ausência quase que total de enxofre confere ao biocombustível uma grande vantagem, pois não há qualquer emissão de gases sulfurados, que inclui as mercaptanas, como exemplo (MARCINIUK, 2007).

Em suma, a produção de biodiesel apresenta uma proposta com foco ambiental, social e econômico, sugerindo uma nova cultura energética no contexto de um país cuja matriz energética é, predominantemente, de combustíveis fósseis. Assim, a necessidade de implementar novos programas de utilização deste biocombustível tem contribuído para o aumento da pesquisa de novos processos de produção, principalmente por meio de novas rotas catalíticas. Dessa forma, em escala mundial, desde o final da década de 1990, um grande número de catalisadores sólidos para a produção de biodiesel tem sido relatado na literatura, tais como óxidos mistos (LIU; WEN; CUI, 2015), enzimas (GULDHE et al.,

2016; KAIEDA et al., 1999), óxidos (CHEN et al., 2012), hidróxidos duplos lamelares (LIU et al., 2007), zeólitas (SUN et al., 2015), complexos inorgânicos (ABREU et al., 2004), óxidos impregnados (MUTREJA; SINGH; ALI, 2014) e resinas fortemente trocadoras de ânions (FU et al., 2015).

O grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise e Biocombustível do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras investigou, de forma inédita, o uso do óxido de lântanio sulfatado em reações de esterificação do ácido oleico em meio metílico para a produção de oleato de metila. Foi possível verificar que o uso desse catalisador puro ou suportado sobre zeólitas pode vir a ser uma alternativa eficiente e promissora para a produção do biodiesel, uma vez que alcançou rendimentos de 96% e 100%, respectivamente, em condições relativamente brandas de reação (10% de catalisador, temperatura de 100 °C e razão molar óleo/álcool de 1:20). Os resultados apresentados no trabalho mostraram que a sulfatação do óxido levou ao surgimento de fortes sítios ácidos de Brønsted e que a impregnação do óxido sulfatado sobre a estrutura da zeólita levou ao surgimento de um catalisador ainda mais eficiente para a reação estudada e que, após três ciclos de reação, a sua atividade catalítica foi reduzida a 50% do valor inicial (RESENDE, 2015; VIEIRA, 2014; VIEIRA et al., 2013).

Além disso, foi proposto um novo sistema catalítico, baseado em óxido de cério sulfatado puro e suportado em zeólita HZSM-5, também em reações de esterificação do ácido oleico com metanol. Os resultados mostraram se tratar de uma alternativa inovadora para a produção de biodiesel, em termos de catalisadores heterogêneos. Foi possível obter uma conversão de 100%. O processo de sulfatação aumentou a atividade do catalisador, tendo a conversão sido mais significativa quando se aumentou a concentração do agente sulfatante. Todos os catalisadores apresentaram desativação após o primeiro uso, porém, ela foi menor quando eles foram lavados com hexano. Após o terceiro reuso, os

catalisadores apresentaram conversão superior à da reação não catalisada (COELHO, 2013).

2.11 Biodiesel

A história do biodiesel teve início nos finais do século XIX, quando Rudolf Diesel descobriu, nos óleos vegetais, um combustível e um caminho para o desenvolvimento industrial. Em 1898, na Feira Mundial de Paris, Diesel demonstrou o primeiro protótipo de um motor movido a óleo de amendoim, cuja eficiência foi de 26% e que, ao longo dos anos, sofreu inúmeras evoluções tecnológicas (DERMIRBAS, 2007; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

O biodiesel é um combustível que pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e também a partir de gordura animal e resíduos de óleo de fritura. Existem várias opções de fontes de óleo vegetal. No Brasil, a principal fonte para a produção de biodiesel é o óleo de soja. No entanto, outras fontes, tais como girassol, pinhão-manso, mamona, amendoim, algodão, dendê, coco-de-babaçu, entre outras, podem ser utilizadas em maiores proporções em um futuro próximo, uma vez que seus cultivos podem atingir uma grande escala (CONCEIÇÃO et al., 2005).

Segundo a Lei Federal nº 11.097 (13 de janeiro de 2005), do Ministério de Minas e Energia – MME, o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil (ANP 2005).

Quimicamente, o biodiesel é constituído de ésteres alquílicos que podem ser obtidos por meio da transesterificação de triglicerídeos, ou da esterificação de ácidos carboxílicos, ambos na presença de um álcool de cadeia curta, como o

etanol ou o metanol e de um catalisador ácido ou básico (GAN et al., 2010; JIMENEZ-MORALES et al., 2010; MA; HANNA, 1999).

Dentre os processos químicos utilizados para a produção do biodiesel, a transesterificação é considerada o mais viável, sendo o caminho por meio do qual moléculas de triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, formando ésteres monoalquílicos de ácidos carboxílicos, que constituem o biodiesel em sua essência, e libera uma molécula de glicerol como subproduto (ARANSIOLA et al., 2014; BADDAY; ABDULLAH; LEE, 2014).

Trata-se de um processo catalítico homogêneo em que a transesterificação do óleo vegetal é realizada com metanol e, em geral, na presença de hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. A estequiometria da reação requer que a relação seja de 3:1 de álcool em relação ao triglicerídeo, como pode ser observado na Figura 11, podendo-se utilizar proporções superiores, de forma a obter elevada produção de ésteres (ENCINAR et al., 2002). Como se trata de uma reação reversível, o álcool, normalmente, é utilizado em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; MA; HANNA, 1999; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

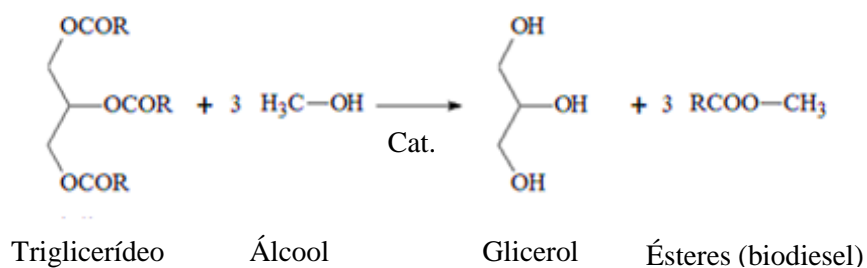


Figura 11 Esquema de uma reação de transesterificação

A transesterificação consiste de etapas consecutivas de reações, conforme apresentado na Figura 12. Na primeira etapa, o triglicerídeo reage com uma molécula de álcool, produzindo diglicerídeo e a primeira molécula de éster de ácido carboxílico. Na segunda etapa, o diglicerídeo reage com outra molécula de álcool, produzindo monoglicerídeo e a segunda molécula do éster. A última etapa consiste na reação do monoglicerídeo com outra molécula de álcool, produzindo a última molécula de éster do ácido carboxílico e formando a glicerina (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

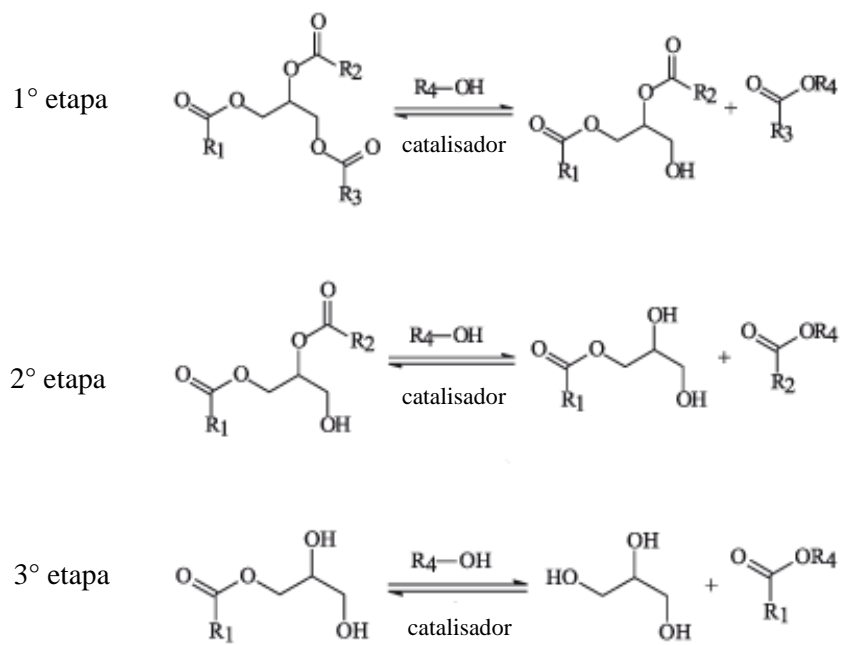


Figura 12 Etapas da reação de transesterificação

Esta reação é uma das principais rotas utilizadas na síntese do biodiesel, devido, principalmente, ao fato de os óleos vegetais serem constituídos majoritariamente de triglicerídeos. Porém, ainda existem diversos desafios (VIOLA et al., 2012), uma vez que seu rendimento depende essencialmente da relação molar entre o óleo e o álcool, da temperatura de reação, do álcool utilizado, da quantidade e do tipo de catalisador (ácido ou base forte) e também do tempo de reação (ENCINAR et al., 2002; MA; HANNA, 1999; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). Assim, várias pesquisas têm sido desenvolvidas, a fim de otimizar estes parâmetros experimentais e, com isso, aumentar o rendimento da reação.

Dentre os álcoois mais utilizados na produção de biodiesel, o metanol e o etanol se destacam na reação. As vantagens do metanol em relação ao etanol estão em seu baixo custo, ausência de água, menor cadeia e uma maior polaridade, maior reatividade e capacidade de dispersar catalisadores básicos heterogêneos facilmente, além dos aspectos relacionados à produção e à purificação dos ésteres (OLIVEIRA et al., 2010). O etanol, porém, é consideravelmente menos tóxico e pode ser obtido a partir de fontes renováveis (MA; HANNA, 1999).

Para que ocorra a produção de biodiesel é necessária a presença de um catalisador para acelerar a reação. Tais catalisadores podem ser básicos ou ácidos, em sistemas homogêneos ou heterogêneos. No entanto, a utilização de catalisadores básicos convencionais é preferível devido aos altos níveis de conversão dos triacilgliceróis em seus ésteres correspondentes em menores tempos de reação, além de serem catalisadores facilmente manipuláveis e menos corrosivos que os catalisadores ácidos (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984). Uma representação geral da reação de transesterificação catalisada por base é apresentada na Figura 13.

Dentre os catalisadores básicos homogêneos, os alcóxidos de metais alcalinos (como o CH_3ONa) são os mais ativos. Geralmente, apresentam altos valores de rendimentos (aproximadamente 98%) em curtos tempos de reação (cerca de 30 minutos) (SCHUCHARDT; SERCHELIA; VARGAS, 1998). No entanto, hidróxidos como NaOH e KOH são os mais utilizados na indústria, devido ao seu potencial de catalisar reações em baixa temperatura e pressão, apresentar alta conversão em um curto tempo e ser mais viável, economicamente, que outros catalisadores (LOTTERO et al., 2005).

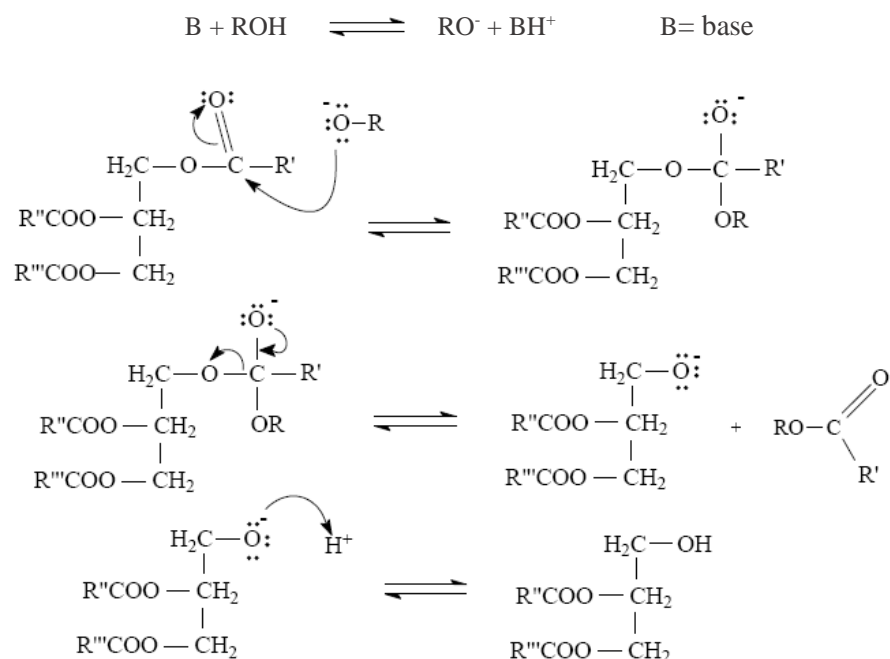


Figura 13 Reação de transesterificação de triglicerídeo catalisada por base

Uma das limitações apresentadas por catalisadores homogêneos é a dificuldade de recuperação do catalisador após a reação e a necessidade de tratamento para neutralizar o pH do produto obtido (LAOSIRIPOJANA et al., 2010). Devido a estas limitações, pesquisas têm sido desenvolvidas para a síntese de catalisadores básicos heterogêneos que possam ser utilizados na produção de biodiesel. Entre os catalisadores heterogêneos mais estudados estão os óxidos de metais alcalinos heterogêneos, especialmente o óxido de cálcio (CaO), pois apresentam alta basicidade, baixa solubilidade em metanol e baixo custo de produção (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Apesar das vantagens apresentadas pela catálise básica, o uso de catalisadores dessa natureza na transesterificação é limitado somente a óleos

refinados com teor de ácidos graxos livres menor que 0,5% (WANG et al., 2006). Esta limitação se dá pelo fato de os óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres (óleo de palma, óleos residuais de frituras, entre outros), quando transesterificados em meio alcalino, apresentam o inconveniente de produzir sabão, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos ou ésteres formados (Figura 14) (ROSSET, 2011). Essas reações secundárias prejudicam a eficiência do processo, devido ao consumo excessivo do catalisador e à perda considerável do potencial de rendimento da reação de transesterificação, o que dificulta o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013; SCHUCHARDT; SERCHELIA; VARGAS, 1998).

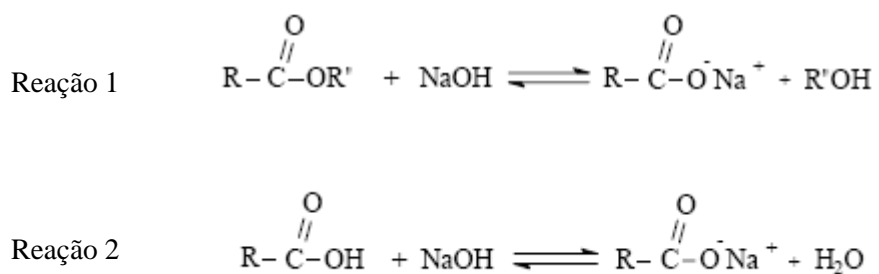


Figura 14 Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação utilizando catalisador básico: (1) saponificação, (2) neutralização dos ácidos graxos

Tendo em vista as limitações apresentadas pela catálise básica, principalmente a homogênea, mas também a heterogênea nos casos em que o catalisador básico sofre processo de lixiviação, a transesterificação por catálise ácida surge como uma opção para a produção de biodiesel. A catálise ácida apresenta vantagens sobre a catálise básica, no que confere à indiferença aos ácidos graxos livres presentes no óleo, podendo catalisar esterificação e

transesterificação simultaneamente, fazendo com que não haja a formação de sabão (KULKARNI; DALAI, 2006). Na Figura 15 observa-se uma representação geral da reação de transesterificação catalisada por ácido. A estratégia ideal para estes materiais é a de converter ambas as frações (ácidos graxos livres e triglicerídeos) em biodiesel e, para alcançar este objetivo, outra reação, a esterificação dos ácidos graxos livres, pode ser conduzida, seguida de uma etapa de transesterificação para produzir ésteres alquílicos a partir dos triglicerídeos remanescentes (BASSAN et al., 2013). A produção de biodiesel via reação de esterificação não tem o inconveniente de gerar sabão (SANTACESARIA et al., 2012).

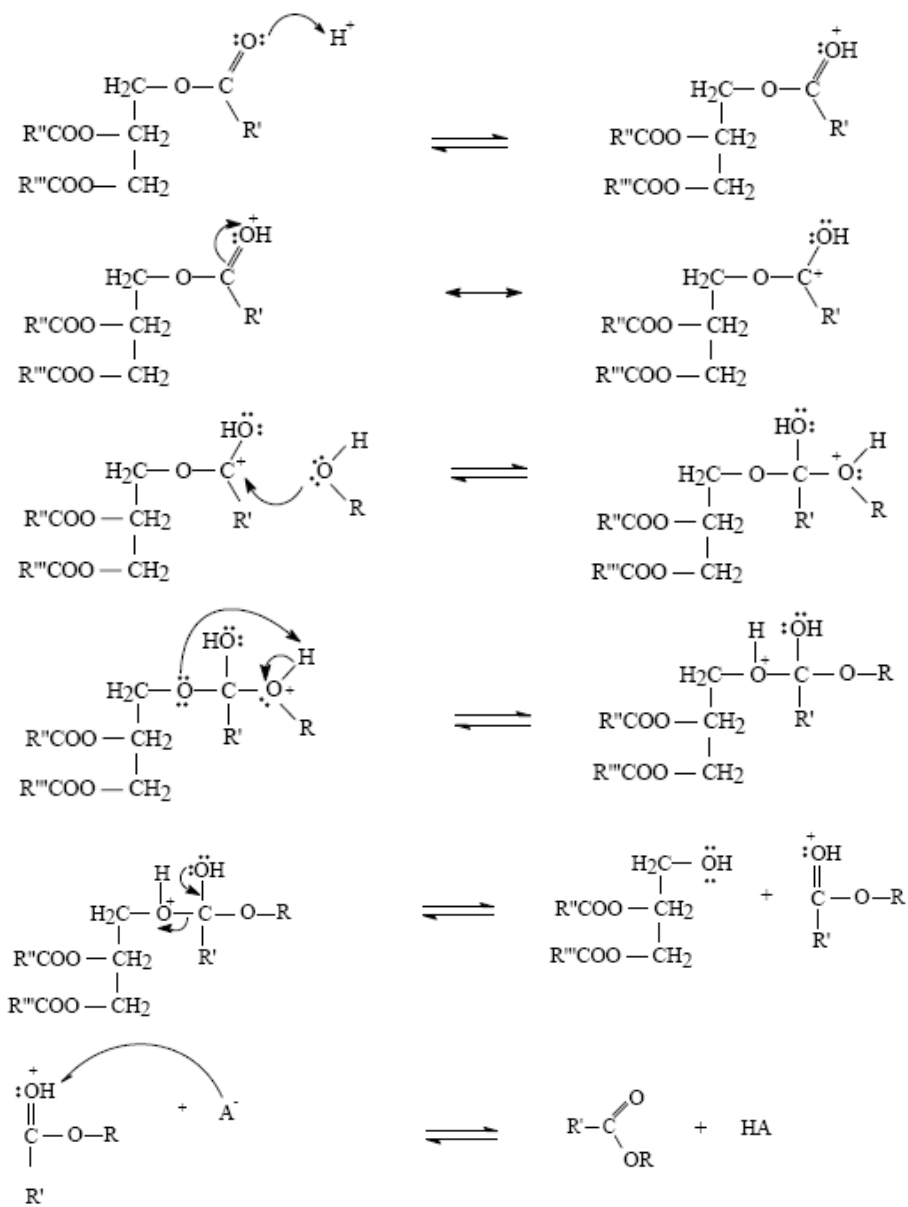


Figura 15 Etapas de transesterificação de triglicerídeo catalisada por ácido

Dentre os catalisadores ácidos, os mais utilizados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. No entanto, a catálise ácida homogênea apresenta desvantagens devido à dificuldade de separação do catalisador e por apresentar corrosão do reator. Além disso, as reações em que se utilizam catalisadores ácidos são mais lentas que as reações catalisadas por bases e requerem maiores temperaturas (ROSSET, 2011). Uma alternativa à catálise ácida homogênea é a utilização de catalisadores sólidos, pois apresentam, dentre outras vantagens, facilidade de separação do produto do meio reacional, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de serem reutilizados. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, representando menor geração de resíduos ao final do processo (ZHANG et al., 2010).

2.12 Esterificação

Embora a utilização da catálise ácida em reações de transesterificação seja vantajosa em relação à catálise básica, no que se refere a não saponificação dos ácidos graxos, a produção de biodiesel utilizando catalisadores básicos ainda é empregada, por apresentar maior rendimento. No entanto, este processo ainda é caro, pois necessita de óleos puros. Neste contexto, a esterificação dos ácidos graxos é uma alternativa viável, já que pode ser utilizada na produção de biodiesel diretamente, ou em uma pré-etapa, a fim de eliminar os ácidos graxos livres e possibilitar a realização de transesterificação por catálise básica (SANTOS, 2012).

Na produção de biodiesel pode ser realizada a esterificação direta de ácidos graxos presentes na matéria-prima, após um processo de hidrólise dos triglicerídeos. A utilização da esterificação direta torna possível a eliminação de

vários problemas presentes na transesterificação, como formação de sabão, dificuldade de separação do glicerol do meio reacional e alto custo de produção que está, principalmente, relacionado ao preço da matéria-prima utilizada (POUSA, 2007).

Estudos também mostram que o processo de conversão desses óleos em duas etapas, um pré-tratamento usando a reação de esterificação catalisada por centros ácidos para reduzir o teor de ácidos graxos livres, seguido pela reação de transesterificação catalisada por centros alcalinos, pode ser utilizado eficientemente tanto pelas indústrias como pelos laboratórios de pesquisa (CORRO et al., 2014). A pré-esterificação reduz a quantidade de catalisador básico a ser utilizado e limita a saponificação, aumentando o rendimento de ésteres. Por isso, encontra-se, na literatura, um crescente número de pesquisas envolvendo a reação de esterificação para a produção de biodiesel (CORRO et al., 2014; FU et al., 2015; LIU; WEN; CUI, 2015; PUROVA et al., 2015; VIEIRA et al., 2013, 2015).

O processo de esterificação se dá, normalmente, com o uso de álcoois de baixo peso molecular, como o metanol e o etanol, que são os mais utilizados. A reação é catalisada por ácidos e é também reversível, por isso o ácido catalisa tanto a reação direta, esterificação, como a reação inversa, hidrólise. A esterificação consiste no processo de obtenção de ésteres, formados por meio da substituição de um grupo hidroxila (-OH) do ácido por um grupo alcoxila (-OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água. (FAUZI; AMIN; MAT, 2014). Na produção de biodiesel, os ácidos carboxílicos provêm de matrizes ricas em materiais graxos, como óleo de palma, óleo de babaçu e óleos residuais de frituras (GAN et al., 2010; LAOSIRIPOJANA et al., 2010).

O mecanismo desse tipo de reação catalisada por ácido envolve, inicialmente, a protonação do ácido carboxílico, originando um carbocátion que, em seguida, é atacado por uma molécula de álcool, com consequente liberação do próton do grupo hidroxila do álcool, ligando-se ao grupo OH do ácido carboxílico. Em seguida, ocorre a liberação de H₂O e um próton é liberado, regenerando o catalisador e produzindo o éster. Na Figura 16 está ilustrado o processo, em que R e R¹ representam as ramificações.

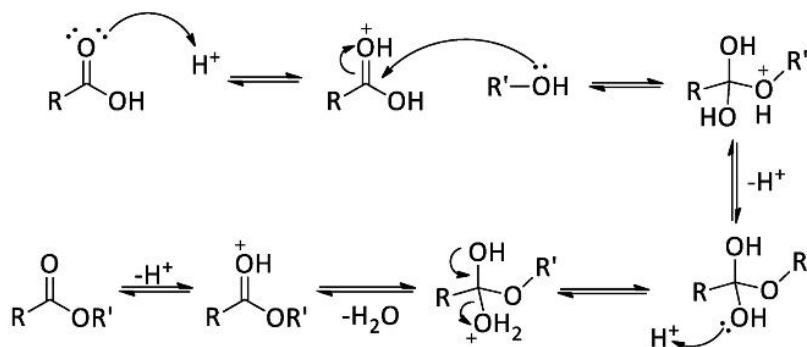


Figura 16 Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Brønsted (FAUZI; AMIN; MAT, 2014)

A reação de esterificação, geralmente, é de primeira ordem e a taxa de conversão do ácido carboxílico em ésteres depende diretamente da forma como a reação é conduzida. Os principais fatores que influenciam positivamente a esterificação são o excesso de um dos reagentes e o uso de catalisadores. Estes fatores aceleram a reação, permitindo atingir os limites da conversão, melhorando o rendimento. As reações também podem ser facilitadas por meio do aumento da temperatura do meio reacional, entretanto, a velocidade de formação do éster é dependente do ácido orgânico e do álcool utilizado (BARCZA, 2015).

Com quantidades equimolares (1:1) de ácido e álcool, a reação entra em equilíbrio quando 2/3 do ácido são consumidos. Como a reação de esterificação é um processo reversível, variando a taxa ácido/álcool, isto é, trabalhando com excesso de um dos reagentes, é possível deslocar o equilíbrio, no sentido de formação dos produtos, aumentando o rendimento. Nesse caso, como o agente de esterificação é o álcool, este reagente é utilizado em maior proporção do que o ácido graxo (CAREY; SUNDBERG, 2007). Entretanto, na presença de água, que é um forte doador de elétrons, a formação do intermediário não é favorecida e a reação de esterificação não se processa completamente. Logo, para se obter um rendimento satisfatório na reação de esterificação, deve-se evitar a presença de água no meio reacional (SOLOMONS; FRYHLE; JOHNSON, 2012).

Reações de esterificação são, usualmente, realizadas utilizando-se catalisadores homogêneos, como os ácidos sulfúrico e clorídrico. Além de corrosivos e não reutilizáveis, estes ácidos podem modificar outros grupos funcionais envolvidos e estão associados a problemas de corrosão de equipamentos e separação dos produtos. Para minimizar os problemas associados aos processos homogêneos, estudos têm sido feitos envolvendo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. No entanto, esses catalisadores apresentam menores rendimentos, devido a problemas de transferência de fase dos reagentes.

Dessa forma, o desafio tecnológico para o desenvolvimento do processo de obtenção de biodiesel por esterificação de ácidos carboxílicos é o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos que apresentem alta atividade, fácil separação dos produtos e que não apresentem corrosividade para os equipamentos (VIEIRA, 2014). Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados em reações de esterificação destacam-se $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013), HZSM-5 (VIEIRA et al., 2015), SiO_2/HF (CORRO et al., 2014),

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}/\text{MCM-41}$ (PAN et al., 2013), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (RESENDE, 2015; VIEIRA, 2014; VIEIRA et al., 2013), $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ (COELHO, 2013), HMCM-36 (PUROVA et al., 2015), $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ (ZHANG; WONG; YUNG, 2014), ZnO/SiO_2 (CORRO; PAL; TELLEZ, 2013) e Nb_2O_5 (BANCHERO; GOZZELINO, 2015).

2.13 Catalisadores magnéticos e a produção do biodiesel

Catalisadores magnéticos ou nanomagnéticos têm sido amplamente aplicados aos domínios da fotocatalise e da biocatalise. Há, no entanto, poucos relatos sobre materiais magnéticos utilizados como catalisadores para a produção de biodiesel.

Xue et al. (2014) sintetizaram catalisadores magnéticos à base de CaFe_2O_4 – CaFe_2O_5 , empregando o método de coprecipitação, calcinação e redução e os utilizaram na reação de transesterificação dos óleos de soja e pinhão-mansão para a produção de biodiesel na presença de metanol. As variáveis temperatura de reação (60-120 °C), tempo de reação (5-60 min), razão molar metanol/óleo (12/1-16/1) e quantidade de catalisador (3%-7% em relação ao óleo) foram estudadas para a transesterificação do óleo de soja com o catalisador $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O rendimento de biodiesel foi acentuadamente melhorado de 10,1% para o valor máximo de 85,4%, quando a temperatura aumentou de 80-100 °C e diminuiu para 80% em 120 °C. A produção de biodiesel também aumentou de 22,8%, em 10 minutos de reação, para 85,4%, em 30 minutos, porém, com o aumento do tempo de reação de 30 para 50 minutos, o rendimento de biodiesel foi praticamente inalterado porque as reações já tinham atingido o equilíbrio. Efeitos da razão molar mostraram que uma quantidade maior de metanol é

necessária, devido à vaporização do mesmo. Assim, a melhor razão estudada foi de 15/1.

A quantidade de catalisador sólido também teve influência na melhoria dos rendimentos em biodiesel, no entanto, quando a quantidade foi superior a 4%, o rendimento de biodiesel diminuiu. O catalisador reduzido também apresentou bom desempenho na transesterificação catalítica do óleo de soja e de pinhão-manso, com um rendimento de biodiesel de 83,5% e 78,2%, respectivamente, nas mesmas condições otimizadas anteriormente. Estes catalisadores podem ser magneticamente recuperados dos produtos da reação para a próxima corrida catalítica, sendo viável sua reutilização por três ciclos catalíticos.

A produção de biodiesel por transesterificação, usando catalisadores nanomagnéticos de KF/CaO-Fe₃O₄, KF/MgO-Fe₃O₄ e KF/SrO-Fe₃O₄ preparados pelo método de impregnação, foi avaliada por Hu et al. (2011). O uso dos catalisadores sintetizados foi testado para a produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação do óleo de *Stillingia* com metanol (razão molar metanol/óleo 12:1). As reações foram realizadas a 65 °C, por 3 horas, utilizando 1 g de catalisador. Parâmetros como teor de KF e temperatura de calcinação foram investigados para atingir o máximo da atividade catalítica. Os resultados mostraram que, para KF/CaO-Fe₃O₄, um aumento de 15% para 25% de KF aumentou o rendimento de biodiesel, o que, segundo os autores, pode ser devido a um aumento de sítios ativos na superfície dos catalisadores. No entanto, quando o teor de KF é superior a 25%, o rendimento de biodiesel diminuiu, o que se deve, provavelmente, ao fato de que o KF cobre os sítios ativos da superfície do catalisador, resultando na diminuição da atividade catalítica. A quantidade ótima de KF em CaO, MgO e SrO foi de 25%, 10% e 35% respectivamente.

Outro importante parâmetro a ser otimizado é a temperatura de calcinação. Os resultados mostraram que o rendimento de biodiesel aumenta,

inicialmente, com o aumento da temperatura de calcinação, sendo 600 °C, 600 °C e 500 °C as temperaturas ótimas para CaO, SrO e MgO, respectivamente. No entanto, o rendimento de biodiesel diminui gradualmente com um maior aumento da temperatura de calcinação. Verificou-se, pelos resultados, que KF/CaO-Fe₃O₄ apresentou maior atividade catalítica em comparação com os demais catalisadores, mostrando, segundo os autores, que a atividade catalítica está de acordo com a área superficial dos catalisadores, conforme mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 Área superficial BET, diâmetro de poros e atividade catalítica dos catalisadores

| Catalisadores | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | D _{poros} (nm) | Rendimento (%) |
|---|--|-------------------------|----------------|
| CaO (calcinado a 600 °C) | 4,6 | 8,6 | 85,9 |
| KF/CaO (calcinado a 600 °C) | 19,2 | 39,4 | 96,8 |
| KF/CaO-Fe ₃ O ₄ (calcinado a 600 °C) | 20,8 | 42,0 | 95,0 |
| KF/MgO-Fe ₃ O ₄ (calcinado a 500 °C) | 4,1 | 13,7 | 83,6 |
| KF/SrO-Fe ₃ O ₄ (calcinado a 600 °C) | 5,9 | 21,3 | 87,6 |

Para fins de comparação, CaO e KF/CaO também foram utilizados para catalisar transesterificação de óleo de *Stillingia* com metanol. O núcleo magnético Fe₃O₄ apresentou pouco efeito sobre a atividade catalítica de KF/CaO-Fe₃O₄, em comparação com a do catalisador KF/CaO. O catalisador sólido nanomagnético KF/CaO-Fe₃O₄ apresentou uma boa alternativa para a produção de biodiesel, tratando-se de um catalisador ferromagnético, que pode ser recuperado por separação magnética, apresentando rendimento de 95% nas melhores condições.

No trabalho de Tang et al. (2012), um catalisador sólido magnético preparado com aluminato de cálcio e nanopartículas de Fe_3O_4 ($\text{Ca}/\text{Al}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) foi desenvolvido para a reação de transesterificação na produção de biodiesel. Foram investigadas as condições ideais para a preparação do catalisador, bem como a influência da razão molar de $\text{Ca}:\text{Fe}$, da temperatura e do tempo de calcinação sobre o desempenho catalítico. Os autores investigaram, inicialmente, a razão $n(\text{Ca}):n(\text{Fe})$ no rendimento de FAME (éster metílico de ácido graxo), utilizando temperatura e tempo de calcinação de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e de 6 horas, respectivamente. Foi observado que o rendimento aumentou com o aumento da razão molar de $\text{Ca}:\text{Fe}$ de 2:1 a 5:1. No entanto, com o aumento da razão molar de $\text{Ca}:\text{Fe}$ de 5:1 a 10:1, o rendimento de FAME diminuiu. Segundo os autores, com o aumento da razão de Fe para Ca , o teor relativo de Fe_3O_4 aumenta e os componentes ativos $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e CaO para a transesterificação diminuem, reduzindo, conseqüentemente, a atividade catalítica.

Também foi estudado o efeito do tempo de calcinação sobre o rendimento do éster quando a relação molar de $\text{Ca}:\text{Fe}$ é de 5:1 e a temperatura de calcinação é de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Segundo os autores, com o aumento do tempo de calcinação de 2 horas para 6 horas, há desenvolvimento gradual de fase cristalina estável e aumento da área específica. Como resultado, o rendimento de FAME aumenta.

O efeito da temperatura de calcinação também foi estudado em intervalos de $450\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$, com razão molar $\text{Ca}:\text{Fe}$ de 5:1 e tempo de calcinação de 6 horas. Segundo os autores, o aumento da temperatura de calcinação ocasiona o desenvolvimento de mais cristais e aumento da área específica. A área superficial do composto magnético a $600\text{ }^\circ\text{C}$ foi mais elevada ($25,89\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), conseqüentemente o rendimento de biodiesel aumentou (98,71%) quando se utilizou essa temperatura de calcinação. O catalisador sólido magnético apresentou alta atividade catalítica para a reação em estudo e a produção do

biodiesel chegou a 98,71%, nas melhores condições: razão molar Ca:Fe de 5:1, temperatura de calcinação de 600 °C e tempo de calcinação de 6 horas. Este catalisador apresentou magnetismo e pode ser facilmente separado do meio reacional com o auxílio de um ímã.

Zhang et al. (2014) sintetizaram e investigaram a atividade catalítica de três tipos de catalisadores básicos sólidos magnéticos, CaO/CoFe₂O₄, CaO/ZnFe₂O₄ e CaO/MnFe₂O₄, na reação de transesterificação do óleo de soja para a síntese do biodiesel. Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se 0,01 mol de óleo de soja e 0,15 mol de metanol com determinada quantidade do catalisador magnético (1% em relação ao óleo), a 70 °C, durante 5 horas. Em relação à atividade catalítica dos sólidos magnéticos, foi observado que o CaO/CoFe₂O₄ foi o catalisador mais ativo, apresentando um rendimento de 87,4% de biodiesel. Segundo os autores, isso pode ser justificado pelo fato de esse sólido ter apresentado maior força básica, melhor molhabilidade e resistência à água, o que melhorou o contato entre o catalisador e os reagentes e protegeu os sítios ativos de CaO. A separação e a recuperação dos catalisadores foram afetadas pela força magnética e, dentre os materiais estudados, o CaO/CoFe₂O₄ mostrou-se o catalisador magnético mais forte. O teste de reuso do material (CaO/CoFe₂O₄) após separação por ímã e lavagem com metanol mostrou que, nas condições ótimas de reação, o rendimento de biodiesel pode ser mantido a 80%, após uso repetido do catalisador por cinco vezes. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o catalisador CaO/CoFe₂O₄ não só apresenta desempenho favorável para a reação de transesterificação, mas também tem utilidade para usos contínuos.

Ullah et al. (2014) relataram um estudo sobre a avaliação de um catalisador básico sólido magnético bi-funcional de CaO-γ-Fe₂O₃ com base em Ca(OH)₂ e Fe₃O₄ na produção de biodiesel usando óleo de cânhamo. O catalisador

foi caracterizado utilizando-se várias técnicas, incluindo DRX, ATG-DTA, MEV e MAV. O material resultante do método de coprecipitação *in situ* apresentou boa propriedade magnética com alto magnetismo saturação ($45,6 \text{ emug}^{-1}$). A síntese do biodiesel foi realizada à temperatura constante de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, tempo de reação de 2 horas, razão molar de álcool 1:6, agitação de 600 rpm e concentração de catalisador de 2,25%. O rendimento máximo de biodiesel alcançado foi de 92,16%. Os resultados indicaram, ainda, que o material em estudo pode ser reutilizado mais de quatro vezes sem qualquer deteriorização da sua atividade.

Diante do exposto, percebe-se que a busca por um catalisador sólido magnético que seja ativo e eficiente para a produção de biodiesel é um assunto de extrema importância científica e tecnológica, principalmente em se tratando de materiais magnéticos com sítios ácidos que ainda não foram muito explorados em pesquisas anteriores.

2.14 Planejamento experimental

Uma etapa importante no desenvolvimento de processos catalíticos é conhecer o efeito dos fatores operacionais, para, então, em uma etapa seguinte, encontrar as melhores condições experimentais, a fim de obter o máximo de desempenho do sistema. Em qualquer área de pesquisa existe o constante interesse em saber quais variáveis (temperatura, tempo, percentual de catalisador, etc.) são importantes em um estudo a ser realizado, assim como a faixa de valores destas, isto é, os limites inferiores e superiores destas variáveis. Além disso, ou identificar quais variáveis afetam, em maior ou menor grau, o experimento, sendo, então, de fundamental importância no desenvolvimento de alguns processos químicos (NUNES, 2011).

Diante dessa premissa, a utilização do planejamento experimental, aliada a ferramentas estatísticas, torna-se um processo de otimização viável para determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado redução do tempo, custo operacional, redução de experimento, melhoria do rendimento do processo e melhor concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os previstos (CALADO; MONTGOMERY, 2003; NORIEGA et al., 2005).

Para realizar um estudo deste tipo, deve ser pré-definida a escolha dos critérios, 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). No caso de duas ou mais variáveis independentes, o planejamento fatorial completo é mais adequado, pois permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se, assim, uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais, o efeito de uma ou mais variáveis na resposta de um processo e a previsão da interação entre os fatores (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

De modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por $k\alpha$, em que 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 feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou na interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento. Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos avaliados são, posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de

cada fator estudado. Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível mais alto (+) (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2003).

Os dados experimentais devem ser obtidos e correlacionados por meio de uma equação matemática, do tipo $Y = f(X)$, sendo X uma variável independente, em que os níveis são os diferentes valores atribuídos a estas variáveis e Y , a variável dependente corresponde à medida quantitativa da influência que os níveis escolhidos exercem sobre o processo em estudo (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

O planejamento possibilita a avaliação dos efeitos principais, a mudança na resposta devido à alteração do nível de um dos fatores, mas também das interações, que é o efeito que a alteração do nível de um fator tem no impacto de outro fator na resposta (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2003; CALADO; MONTGOMERY, 2003; RODRIGUES; LEMMA, 2009), ou seja, afirma que o seu princípio básico permite variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas (chamadas de fatores), a cada experiência, de maneira programada e racional (RODRIGUES; LEMA, 2009).

Em muitos casos, a realização de repetições autênticas pode ser algo inconveniente por diversas razões. Para contornar estes inconvenientes e obter uma boa estimativa dos erros, um experimento é, normalmente, incluído no centro do planejamento, em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. São os conhecidos experimentos no ponto central (nível zero). Desse modo, é possível avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes, tanto em planejamentos de triagem como em metodologias de superfície de resposta. Além desta vantagem, recomenda-se este tipo de experimento pela razão de o risco de perder a relação não linear entre os intervalos ser minimizado, sendo possível

estimar um modelo razoável e verificar se há falta de ajuste (LUNDSTEDT et al., 1998).

Com base nos resultados obtidos no planejamento fatorial, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada, no intuito de determinar as condições ótimas operacionais, fornecendo informações seguras do processo (VAZ, 2009). A metodologia de superfície de resposta é uma técnica que foi introduzida por Box e Wilson, em 1950, utilizada com a finalidade de obter a otimização de um meio reacional e que, desde então, tem sido utilizada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. Ela é composta por duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada (BOX; HUNTER; HUTER, 1978).

Segundo Reis (2010), a metodologia de superfície de resposta pode ser entendida como uma combinação de técnicas de planejamento de experimentos, análise de regressão e métodos de otimização, para a construção e a exploração de modelos empíricos utilizados para desenvolver, melhorar e otimizar processos.

O processo de modelagem é realizado ajustando-se os modelos matemáticos, lineares ou quadráticos, relacionando-os com os resultados obtidos. O deslocamento ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, o qual descreve um caminho em que a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2003; BOX; HUNTER; HUTER, 1978; RISSO; RISSO; SCHIOZER, 2006).

Além de reduzir o tempo gasto na realização dos experimentos, a otimização por superfície de resposta conta com um número de ensaios destinados a determinar os níveis ótimos que, muitas vezes, se mostram condizentes com as condições reais (RAVIKUMAR et al., 2005).

O emprego do planejamento fatorial associado à metodologia de superfície de resposta no processo de obtenção de biodiesel vem sendo muito empregado atualmente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 1.

Tabela 1 Reagentes químicos utilizados nos experimentos

| Reagentes | Marca | Pureza (%) |
|---|-----------------------|------------|
| FeCl ₂ . H ₂ O | Sigma-Aldrich | ≥ 99,0 |
| FeCl ₃ | Sigma-Aldrich | 97,0 |
| NH ₄ OH | Synth | 20,0 |
| La(NO ₃) ₃ . 6H ₂ O | Vetec | 99,0 |
| SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | SASOL (lote n° S8340) | - |
| H ₂ SO ₄ | Vetec | 95-99 |
| Ácido oleico | Vetec | 99 |
| Metanol | Vetec | 99,8 |
| Hexano | Vetec | 99 |
| Tricaprilina | Sigma Aldrich | 99 |
| Nitrogênio | White Martins | - |

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento do trabalho estão listados na Tabela 2

Tabela 2 Equipamentos utilizados para o desenvolvimento do trabalho

| Equipamento | Marca | Modelo |
|---|--------------------|------------|
| Agitador magnético | Fisatom | - |
| Bomba de vácuo | Fisatom | 826 |
| Estufa | Nova Ética | - |
| Calcinador | Termolab | - |
| Banho termostático com agitação | Fisatom | 555 |
| Analizador termogravimétrico | Shimadzu | DTG-60AH |
| Difratômetro de raios X | Rigaku Denki | Ultima IV |
| Espectrofotômetro de infravermelho | Bruker | Vertex 70V |
| Cromatógrafo em fase gasosa | Agilent Technology | 7890A |
| Espectrômetro de fluorescência de raios X | Shimadzu | EDX-720 |

3.3 Preparação dos catalisadores

3.3.1 Preparação do núcleo magnético

As nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foram preparadas pelo método de coprecipitação, baseado na literatura com algumas modificações (WANG et al., 2007). O núcleo magnético foi preparado pela dissolução de 2,0081 g de $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol) e 3,3103 g de FeCl_3 (0,02 mol) em 400 mL de água deionizada sob agitação mecânica a 45 °C, por 30 minutos, em ambiente livre de oxigênio, por meio de fluxo de N_2 . O valor do pH da solução foi ajustado para 10-11, com NH_4OH 20%. O material obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada até pH neutro e, em seguida, seco em estufa, a 100 °C, durante 12 horas. Posteriormente, o sólido foi submetido a um tratamento térmico em um reator de quartzo, a 1 °C min^{-1} até 200 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, seguido de aquecimento a 2 °C min^{-1} até 500 °C, permanecendo nesta temperatura

por 3 horas, sob fluxo de N_2 a 100 mL min^{-1} . Finalmente, o material magnético (NM) foi obtido.

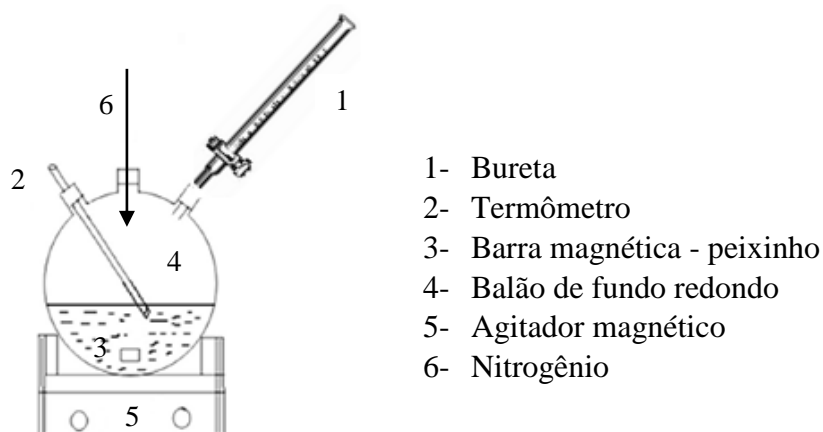


Figura 17 Esquema ilustrativo do sistema de preparação do núcleo magnético

Este processo consiste em produzir catalisadores mássicos que são intrinsecamente magnéticos, conforme representado na Figura 18.

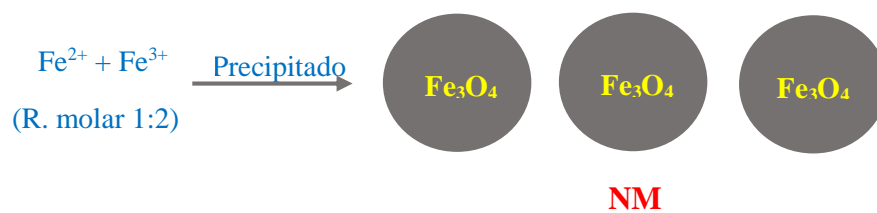


Figura 18 Representação esquemática de nanopartículas magnéticas

3.3.2 Preparação do óxido de lântanio (OL)

O óxido de lântanio (La_2O_3) foi sintetizado utilizando-se o nitrato de lântanio hexa-hidratado [$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] como precursor. O procedimento foi

baseado no trabalho de Silva et al. (2011), em que foram adicionados, lentamente, 103 mL de solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol L^{-1} , à solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 5 mol L^{-1} em excesso, para garantir que todo o sal reagisse e levasse à formação de $\text{La}(\text{OH})_3$. O pH do sistema foi mantido entre 12 e 14. A solução resultante ficou sob agitação constante, por 30 minutos, a 25 °C. Ao final deste processo, o precipitado formado foi filtrado, lavado com água deionizada até pH neutro e seco, a 100 °C, por 12 horas. Posteriormente, o produto obtido foi submetido a um tratamento térmico em um reator de quartzo, a 200 °C, por 1 hora, à taxa de 1 °C min^{-1} , seguido de aquecimento até 500 °C, por 3 horas, a uma taxa de 2 °C min^{-1} , sob fluxo de nitrogênio de 100 mLmin^{-1} , para a obtenção de óxido de lântanio (La_2O_3).

3.3.3 Preparação do catalisador magnético (SIRAL NM)

O material de partida foi uma amostra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, nomeado de Siral 30. Trata-se de uma sílica alumina (fase da alumina = boemita) com razão mássica de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 70:30.

O óxido de ferro puro foi preparado pela precipitação de sais de ferro sob adição de NH_4OH 20%, enquanto, para a produção do compósito magnético, a Siral 30 foi adicionada à mistura de sais de ferro, antes da reação com hidróxido de amônio, seguindo o procedimento descrito por Oliveira et al. (2003), com algumas modificações. A quantidade de sílica alumina foi ajustada de modo a obter uma razão mássica de Siral 30/ Fe_3O_4 de 2:1. Este sistema foi mantido sob agitação e aquecimento na temperatura de 45 °C, por 30 minutos. Após este período, a mistura foi filtrada a vácuo, lavada com água deionizada até pH neutro, seca a 100 °C, por 12 horas e tratada termicamente, a 1 °C min^{-1} , até 200 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, seguido de aquecimento, a 2 °C min^{-1}

¹, até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. O material obtido foi denominado Siral NM (Figura 19).

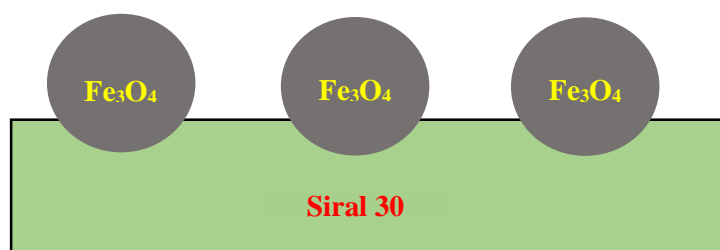


Figura 19 Representação esquemática do composto magnético Siral NM

3.3.4 Preparação do catalisador magnético (OL/NM)

O catalisador sólido ácido magnético de óxido de lântanio/óxido de ferro foi obtido utilizando-se um método de precipitação. Para a preparação do composto, o Fe_3O_4 foi adicionado a uma solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, antes da reação com hidróxido de amônio (NH_4OH) em excesso. A quantidade de Fe_3O_4 foi ajustada de modo a obter uma razão mássica de 2:1 de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. O precipitado obtido foi filtrado, lavado até pH neutro e seco, a 100 °C, por 12 horas. O material foi submetido 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. O material obtido foi denominado OL/NM (Figura 20).

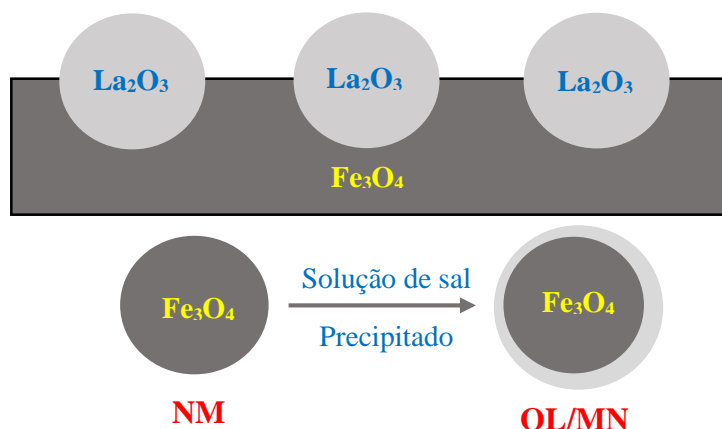


Figura 20 Representação esquemática do composto OL/NM

3.3.5 Preparação do catalisador magnético (OL/SIRAL NM)

Neste catalisador, uma solução aquosa de amônia 20% foi adicionada à solução mista de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Siral NM, permanecendo sob agitação mecânica constante até pH 9-10, a $45\text{ }^\circ\text{C}$, por 30 minutos, variando-se a porcentagem em massa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de forma a se obter produtos com 5% e 10% de La_2O_3 , após tratamento térmico.

A solução final obtida foi lavada com água deionizada até o filtrado ficar com pH neutro e, então, seca a $100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 12 horas. Em seguida, o material foi tratado termicamente, a $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, seguindo-se aquecimento a $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 3 horas, sob fluxo de nitrogênio (100 mL min^{-1}). Os materiais obtidos foram designados como OL/SIRAL NM x (x = porcentagem em massa de La_2O_3 na amostra).

3.3.6 Preparação dos superácidos sólidos magnéticos

Para a preparação dos superácidos sólidos magnéticos, 13 g dos materiais OL/SIRAL NM5 e OL/SIRAL NM10 sintetizados anteriormente foram adicionados lentamente a 130 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico 3 mol L⁻¹ e mantidos sob agitação constante, por 3 horas, à temperatura ambiente (VIEIRA et al., 2013). Os sólidos resultantes foram filtrados a vácuo, lavados com água deionizada e secos em estufa, a 100 °C, por 12 horas. Esses materiais foram tratados termicamente, a 200 °C por 1 hora, à taxa de 1 °C min⁻¹, seguindo-se aquecimento até 500 °C, por 3 horas, a uma taxa de 2 °C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹ para a obtenção dos materiais desejados. Estes catalisadores foram nomeados de OLS/SIRAL NM5 e OLS/SIRAL NM10, respectivamente. A preparação dos catalisadores foi realizada no Laboratório de Catálise e Biocombustível da UFLA.

3.4 Caracterização físico-química dos catalisadores

3.4.1 Análise termogravimétrica

As análises térmicas dos materiais foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, faixa de temperatura de 25 °C (temperatura ambiente) a 900 °C e fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹. Os experimentos foram realizados no Centro de Análise e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

3.4.2 Difração de raios X

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios X (DRX). Foi utilizada radiação Cu-K α ($\lambda=015418$ nm), operando com radiação incidente de 45kV e 40 mA. Os padrões de difração foram obtidos num intervalo de 4 a 90° (2 θ), com velocidade de varredura de 0,02°s⁻¹. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL).

3.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em uma faixa espectral de 4.000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans. Os espectros de absorção de infravermelho foram obtidos com pastilhas de KBr, todas elas contendo 200 mg de KBr grau espectroscópico e 2 mg de amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

3.4.4 Fluorescência de raios X

A composição química dos diferentes catalisadores utilizados foi determinada por meio da análise por fluorescência de raios X (FRX) na forma de pó, com vácuo, com excitação por tubo de Rh e detector Si(Li). As análises foram realizadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo (USP).

3.5 Planejamento experimental para as condições da reação

No intuito de avaliar o efeito dos parâmetros temperatura da reação (X1), porcentagem de catalisador (X2) e razão molar (X3) na análise da reação de esterificação entre ácido oleico e 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 de 11.

As respostas obtidas foram correlacionadas utilizando-se o modelo de interação descrito pela equação 1 (CHATTERJEE et al., 2012).

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

em que 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 com o modelo.

Os níveis das variáveis estudadas são apresentados na Tabela 3 e foram estabelecidos com base em valores usuais relatados na literatura.

Tabela 3 Descrição das variáveis estudadas na reação de esterificação do ácido oleico pelo planejamento fatorial e o intervalo codificado

| Nível | Temperatura da reação X1 | Porcentagem de catalisador X2 | Razão molar X3 |
|-------|---------------------------------------|--|--------------------------|
| -1 | 50 | 2 | 1:10 |
| 0 | 75 | 6 | 1:16 |
| +1 | 100 | 10 | 1:45 |

Como essa reação também pode ocorrer devido à influência da temperatura (ARANDA et al., 2009), testes de conversões térmicas foram realizados seguindo o planejamento fatorial com dois níveis e duas variáveis estudadas, temperatura e razão molar, descartando-se a variável porcentagem de catalisador adicionado. Esse estudo resultou em um total de sete experimentos, sendo três deles referentes à triplicata do ponto central. A verificação da atividade catalítica por parte dos catalisadores foi realizada mediante comparação dos resultados de conversão ao estér oleato de metila, obtidos em cada condição, entre as reações catalisadas e suas respectivas conversões térmicas promovidas sem a adição de catalisador ao meio reacional.

Para cada resposta estudada, a significância dos efeitos foi avaliada em um nível de confiança de 95%. Para o delineamento experimental, bem como a obtenção das condições ideais para a otimização do sistema por meio da estimativa dos parâmetros estatísticos, foi empregado o programa Chemoface versão 1.4 (NUNES et al., 2012).

3.5.1 Reação de esterificação

A esterificação ácida catalisada do ácido oleico foi conduzida na fase líquida em meio metílico como reação modelo para investigar a atividade catalítica dos sólidos preparados em diferentes composições. O produto principal obtido (oleato de metila) é um dos principais compostos existentes no biodiesel.

Os experimentos foram realizados em batelada em um reator cilíndrico de vidro com 20 mL de volume, fechado e sob agitação constante. O aquecimento foi realizado por meio de banho de silicone. O tempo reacional utilizado para determinar as melhores condições de todas as reações foi fixado em 4 horas. Para todas as reações foi utilizado um volume fixo de metanol de 5 mL e variaram-se

os volumes de ácido oleico de acordo com a razão molar requerida no meio reacional. Em tempos determinados, uma alíquota de 10 μL era retirada, diluída em 1 mL de hexano, juntamente com 50 μL 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 realizada em um cromatógrafo a gás. A coluna capilar utilizada foi a HP-5 Agilent (30 m x 0,320 mm x 0,25 μm), com fase polar 5% fenil metil siloxano. As condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 80 $^{\circ}\text{C}$, seguida de aquecimento até 250 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e posterior aquecimento até 325 $^{\circ}\text{C}$, a 7 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O tempo total de corrida foi de 27,71 minutos, a temperatura do injetor de 250 $^{\circ}\text{C}$, a temperatura do detector DIC de 375 $^{\circ}\text{C}$, 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 μL . As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

A conversão do ácido carboxílico em éster foi calculada por meio da área de cada pico formado durante as reações nas diferentes condições avaliadas. O rendimento reacional foi determinado por meio do cálculo de conversão, de acordo com a equação 2.

$$\% \text{Conversão} = \left(1 - \frac{(N_{\text{Total éster}}) - (N_{\text{Final éster}})}{N_{\text{Total éster}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

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 cromatografia gasosa (CG).

3.6 Teste de lixiviação dos catalisadores

A avaliação da lixiviação dos catalisadores foi obtida nas melhores condições reacionais determinadas anteriormente, seguindo duas etapas. Na primeira etapa, o catalisador foi agitado com metanol e ácido oleico, durante 30 minutos. Posteriormente, a amostra foi centrifugada por 10 minutos e o catalisador retirado do sistema. Na segunda etapa, a reação prosseguiu na ausência do catalisador e alíquotas foram retiradas e analisadas em 1, 2, 3 e 4 horas de reação.

3.7 Reuso dos catalisadores

Para verificar a eficiência catalítica diante do processo de reutilização, os catalisadores foram submetidos a testes sucessivos de atividades nas melhores condições reacionais estabelecidas pelos experimentos com catalisadores utilizados pela primeira vez.

Após a primeira reação, os produtos formados foram retirados do sistema e os catalisadores foram recuperados e lavados com hexano na proporção de 1 g de catalisador/10 mL de hexano. Os sólidos foram secos em estufa, a 110 °C, por 24 horas. Em seguida, novas quantidades de reagentes foram adicionadas ao frasco para uma segunda reação. Os sólidos foram testados em mais dois ciclos reacionais, o que resultou em um total de três experimentos para cada material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos materiais de partida foi realizada com amostra não tratada em atmosfera de nitrogênio. Esta técnica foi utilizada para determinar quais as melhores condições para o tratamento térmico dos catalisadores.

O tri-hidróxido de lantânio $\text{La}(\text{OH})_3$, quando precipitado com solução aquosa de amônia a partir de soluções correspondentes de nitrato, cloreto ou sulfato, sempre oclui grandes quantidades destes ânions que não podem ser removidos, mesmo com grande quantidade de água e que afetam o perfil de decomposição do hidróxido e as propriedades catalíticas e superficiais do óxido resultante (ROSYNEK; MAGNUSON, 1977).

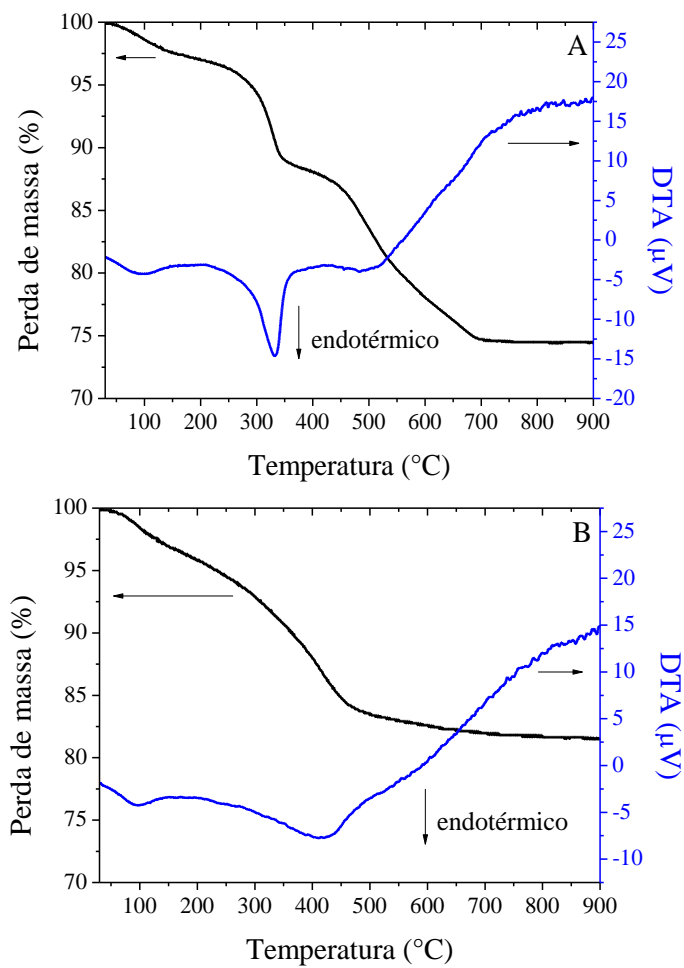
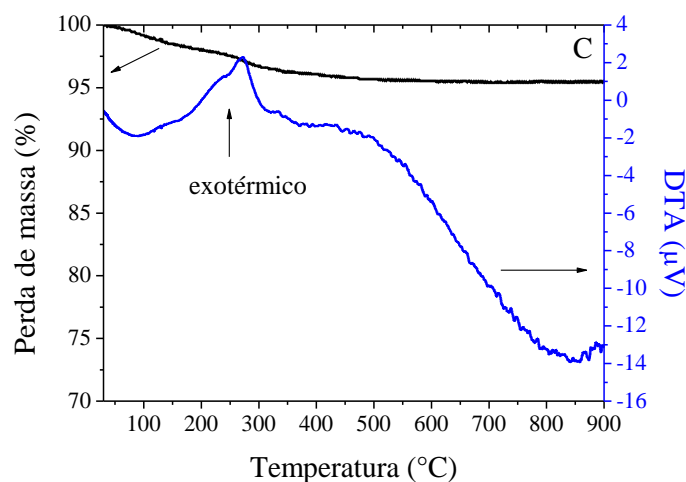


Figura 21 Análise termogravimétrica das amostras: A) $\text{La}(\text{OH})_3$, B) SIRAL 30 e C) Fe_3O_4 sem tratamento térmico

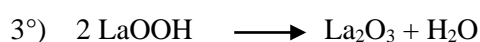
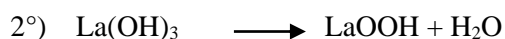
(...continua...)



Os perfis de ATG e DTA obtidos para o $\text{La}(\text{OH})_3$ da temperatura ambiente até $900\text{ }^\circ\text{C}$ se encontram na Figura 21A. Observa-se que na curva de TGA houve um ligeiro decréscimo de massa (3%) até $210\text{ }^\circ\text{C}$, devido à perda de água adsorvida e/ou água de cristalização no material. Em seguida, a decomposição de $\text{La}(\text{OH})_3$ ocorre nas temperaturas que variam de 210 a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e resulta na formação de um intermediário LaOOH bem definido com perda de massa de 8%, representado pela pausa na curva da análise térmica diferencial. De acordo com dados encontrados na literatura, a desidratação subsequente do oxi-hidróxido de La_2O_3 ocorre de 350 a $490\text{ }^\circ\text{C}$, com perda de massa de 5% (OZAWA; ONOE; KATO, 2006; ROSYNEK; MAGNUSON, 1977).

A perda final (10%) que ocorre no intervalo de temperatura de 490 - $700\text{ }^\circ\text{C}$ é devido à decomposição de uma camada de carbonato que, invariavelmente, existe na superfície do óxido como um resultado da interação do tri-hidróxido altamente básico com o dióxido de carbono atmosférico durante a preparação e a manipulação do material (ROSYNEK; MAGNUSON, 1977). A perda de massa total foi de 26%.

Um pico endotérmico correspondente na curva de DTA aparece em 250-370 °C. A perda de massa e as reações endotérmicas sugerem reações de decomposição do composto ou mistura. Segundo Ozawa, Onoe e Kato (2006), as reações de decomposição de $\text{La}(\text{OH})_3$ na segunda e na terceira etapas são:



Segundo estudos de Rosynek e Magnuson (1977), as duas fases de desidratação que ocorrem em torno de 200 e 300 °C causam pequenas diminuições na área superficial do material de partida, devido, principalmente, ao encolhimento do tamanho da partícula. Depois, poucas mudanças ocorrem até temperaturas próximas a 500 °C. O declínio na área superficial em temperaturas maiores que 500 °C é devido à sinterização parcial da estrutura dos macroporos e emparelhamento de irregularidades da superfície.

Assim, fica evidente que o aquecimento prolongado a 500 °C é suficiente para provocar a terceira fase de desidratação do $\text{La}(\text{OH})_3$ para seu óxido correspondente, possivelmente sem perdas significativas da sua área superficial, o que justifica a temperatura final de 500 °C para o tratamento térmico do material de partida.

O comportamento termogravimétrico da SIRAL 30 está ilustrado na Figura 21b. Há três perdas de massa ao longo da temperatura de análise (ATG), mais bem visualizadas na análise térmica diferencial (DTA). Observa-se que a SIRAL 30 apresentou, inicialmente, uma pequena perda de massa (2%) com um pico endotérmico em 95 °C, referentes à perda de água fisisorvida presente nas cavidades deste material. Entre 115 °C e 680 °C, ocorre, ainda, a perda gradual de massa (17%) em duas etapas, sugerindo, inicialmente, a perda de água de

cristalização e/ou desidratação de hidróxidos das fases como aluminossilicato e boemita e da decomposição de resíduos orgânicos possivelmente presentes nos poros do material de partida.

Também foram feitas análises termogravimétricas para avaliar as características térmicas da amostra de magnetita antes do tratamento térmico do material. Os resultados de ATG da amostra apresentam perda de massa em dois estágios (Figura 21C). No primeiro estágio, observou-se que a amostra apresenta uma perda de massa a partir de 61 °C, atribuída, principalmente, à massa de água adsorvida fisicamente na superfície do material. Até 100 °C, a degradação está associada à água adsorvida na superfície e, acima de 100 °C, a degradação está associada à água ligada inter e intramolecularmente, resultando em uma perda de, aproximadamente, 2% até 185 °C.

No segundo estágio (196-473 °C), outras perdas de massa foram verificadas. Estas perdas foram pouco maiores que as do primeiro estágio (2,4%), uma vez que se referem à decomposição dos materiais residuais (ISHIKAWA et al., 1998). A temperatura de 270 °C representa o ponto de máxima perda de massa e foi determinado por meio da análise térmica diferencial.

A amostra não apresentou perdas de massa em temperaturas superiores a 475 °C e, por isso, o material foi tratado termicamente a 500 °C.

Este estudo foi realizado, uma vez que o tratamento térmico é uma operação extremamente importante, que influencia as propriedades texturais como área específica, volume dos poros, repartição porosa e, indiretamente, atividade, seletividade e estabilidade do catalisador. Realiza-se sob atmosfera de ar ou nitrogênio, a temperaturas elevadas e o seu objetivo é gerar porosidade e dar resistência mecânica ao material.

4.1.2 Difração de raios X

Os raios X, ao atingirem um material, podem ser espalhados sem perda de energia (colisão elástica). No entanto, se o material for cristalino, ou seja, se seus átomos estiverem arrançados de maneira sistemática, nota-se que o espalhamento dos raios X se torna ordenado, seguindo sempre o mesmo padrão de difração. Dessa maneira, é possível identificar mudanças na estrutura do material por meio de comparações entre os perfis de difração detectados antes e após as modificações (WANG et al., 2013).

Na Figura 22 apresenta-se o difratograma de raios X do La_2O_3 . A identificação das fases está baseada na comparação dos difratogramas com dados colecionados pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

Segundo dados encontrados na literatura, a amostra precipitada de $\text{La}(\text{OH})_3$ apresenta cristalinidade bem desenvolvida. Após o tratamento térmico do precipitado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, as intensidades dos picos de DRX são muito semelhantes aos de La_2O_3 . Observam-se fases destes materiais devido à presença de um sinal mais intenso em 2θ igual a 30° , que é relativo às fases de óxidos de terras raras (L – La_2O_3) (GARRIDO PEDROSA et al., 2004). De acordo com estes autores, os óxidos de terras raras no estado de oxidação +3, como o La (La_2O_3), têm estrutura cristalina cúbica.

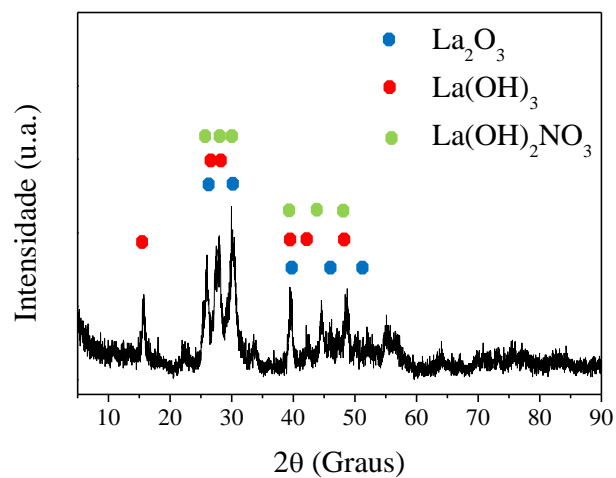


Figura 22 Difratoograma do óxido de lântanio (La₂O₃) sintetizado – La₂O₃ (JCPDS NO. 05-0602), La(OH)₃ (JCPDS NO. 06-0585) e La(OH)₂NO₃ (JCPDS NO. 26-1144)

O núcleo magnético é um material cristalino que apresenta picos característicos, quando submetido à análise por difração de raios X, conforme apresentado na Figura 23.

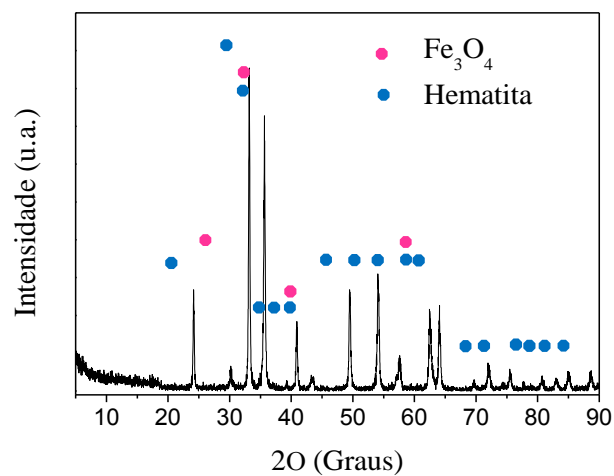


Figura 23 Difratoograma do núcleo magnético (NM) sintetizado – Fe₃O₄ (JCPDS NO. 65-3107) e hematita (JCPDS NO. 33-0664)

Observa-se, na Figura 24, o difratograma referente à amostra OL/NM.

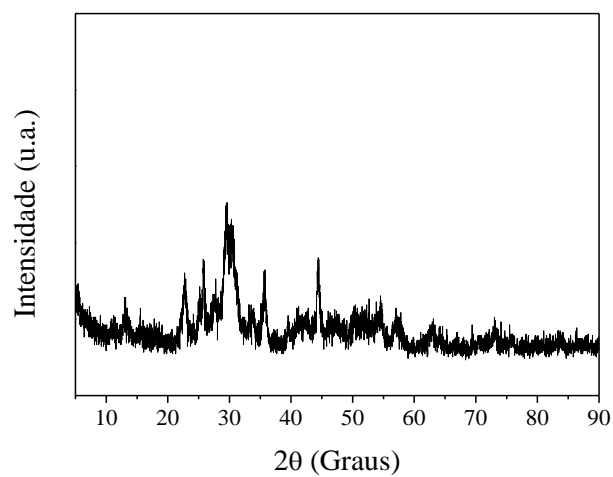


Figura 24 Difratoograma do catalisador OL/NM

Neste caso, a diminuição da cristalinidade em relação à amostra NM foi devido à porcentagem de óxido de lantânio impregnado na superfície do núcleo magnético. Sabe-se que a inclusão de metais na estrutura do núcleo pode afetar suas medidas de cristalinidade, diminuindo a intensidade dos picos característicos da amostra. No entanto, no presente estudo, pelas condições utilizadas no tratamento, o lantânio não foi capaz de inserir-se na estrutura do material. Assim, a diminuição dos picos foi resultado apenas da presença do óxido de lantânio que diminui a intensidade dos picos característicos da magnetita, pois, estando presente na superfície do material, altera a disposição dos átomos e, conseqüentemente, o espalhamento dos raios X. Este comportamento foi observado por Moreira et al. (2010).

Para a amostra de Siral 30 (Figura 25), um pico largo e de fraca intensidade em torno de 23° indica a natureza amorfa do suporte de SiO_2 e picos de menor intensidade em $45,8^\circ$ e $66,4^\circ$ estão associados com uma fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SILVEIRA et al., 2015).

Para as demais amostras, majoritariamente, picos de sílica-alumina foram identificados, provavelmente porque o tamanho dos cristais dos óxidos metálicos está abaixo do limite de detecção do DRX, o qual é devido tanto à formação de espécies de óxidos amorfos bem dispersas e baixa carga de óxido metálico (SILVEIRA et al., 2015). No entanto, foi possível verificar uma reflexão relativa ao óxido de ferro presente nos materiais compósitos, conforme destacado na Figura 25.

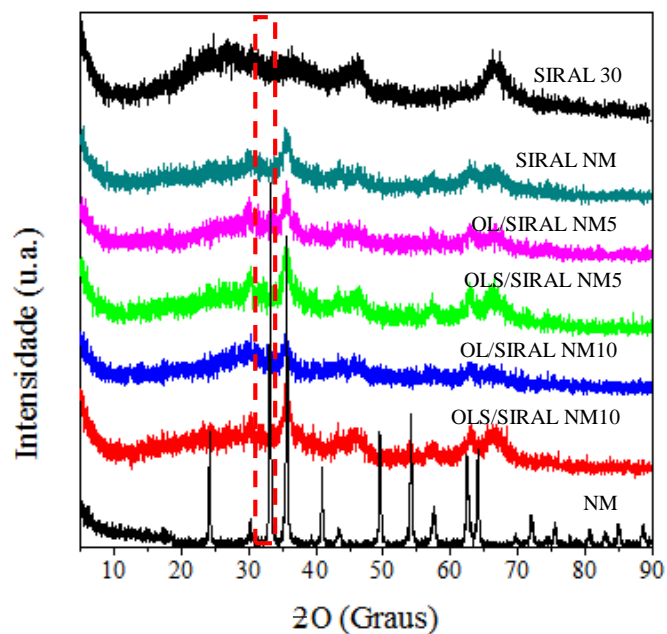


Figura 25 Difratoograma da Siral 30 e das amostras sintetizadas

4.1.3 Espectrometria na região do Infravermelho

Detalhes adicionais relacionados com a natureza dos materiais foram obtidos por meio da análise dos espectros de infravermelho. Na Figura 26 apresentam-se os espectros na região de $4.000-400\text{ cm}^{-1}$ para as amostras dos catalisadores sintetizados.

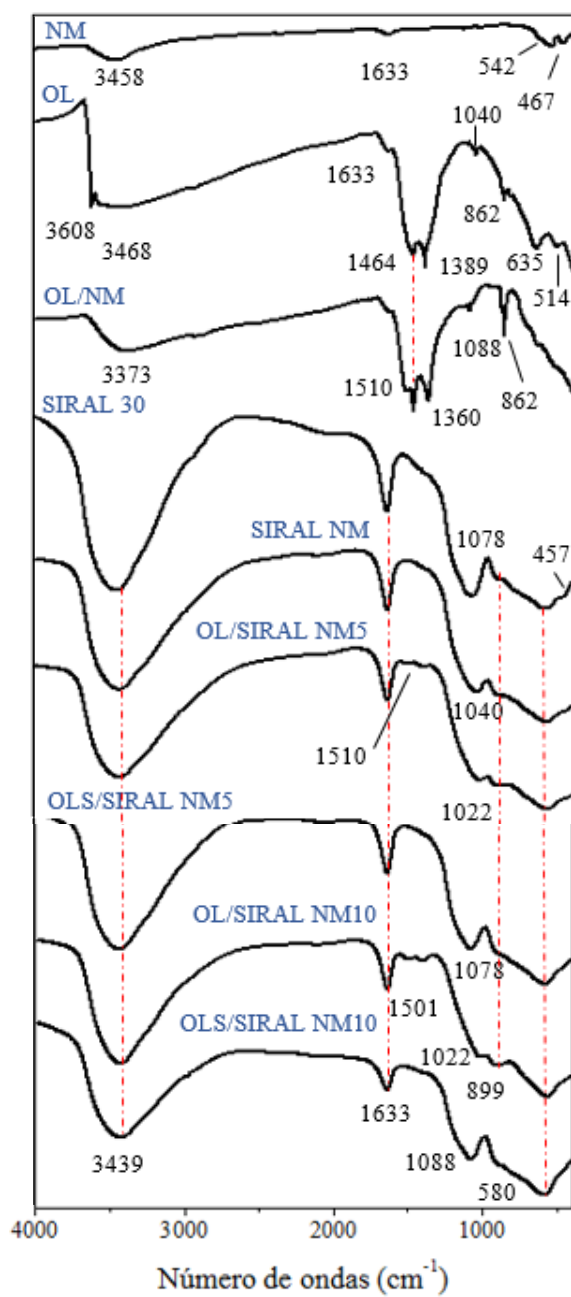


Figura 26 Espectros de FTIR dos catalisadores estudados

O espectro do óxido de lantânio apresentou bandas associadas à presença de espécies carbonato, mais especificamente referentes à espécie carbonato monodentado (824, 862, 1040 e 1464 cm^{-1}) (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999; ODIER; SCHUURMAN; MIRODATOS, 2007). As espécies carbonato podem ser oriundas da adsorção do dióxido de carbono pelo óxido de lantânio que apresenta propriedades superficiais básicas (DI COSIMO et al., 1998). Neste contexto, o dióxido de carbono atmosférico age como um contaminante inevitável, uma vez que tal óxido seja exposto ao ar atmosférico. Esta substância age como um ácido de Lewis, reagindo com íons O^{2-} superficiais, formando espécies carbonato, ou grupos hidroxila básicos superficiais, formando espécies bicarbonato (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999).

Além das bandas referentes à presença de carbonato monodentado, a amostra apresentou uma banda em 1.389 cm^{-1} , que é típica da presença do íon nitrato (KUSTROWSKI et al., 2005; PARK; LEE; LEE, 2009). Isto indica que íons nitrato, provenientes dos materiais de partida, não foram completamente removidos, durante a lavagem dos precipitados na etapa de preparação ou, durante o tratamento térmico, como observado em outros trabalhos (KUSTROWSKI et al., 2005; MIGUEL-GARCÍA et al., 2010). Entretanto, essa banda também pode ser associada à presença de carbonatos monodentados (DI COSIMO et al., 1998).

Outra banda, em 1.633 cm^{-1} , comum nos espectros de todas as amostras, foi associada à vibração angular de moléculas de água adsorvida nos sólidos (KUSTROWSKI et al., 2005). Além disso, os espectros mostraram uma banda larga em números de onda superiores a 3.000 cm^{-1} , característica da vibração de grupos hidroxila, provavelmente de moléculas de água adsorvidas nos sólidos, ou de grupos hidroxila superficiais atribuída a ligações LaOH, no caso, das amostras que contêm La (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999). Já a banda encontrada em 635 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação La-O.

No espectro da SIRAL 30 (Figura 26) destacam-se as bandas na região de 400 a 1.100 cm^{-1} , referentes aos modos de vibração estrutural do tipo O-Me-O (Me= Si ou Al), em 1.078 cm^{-1} , em 457 e 580 cm^{-1} , associadas às vibrações de Al-OH e em 899 cm^{-1} , atribuída a Si-O (TROMBETTA; BUSCA; WILLEY, 1997).

No espectro de infravermelho da magnetita observa-se a banda de 3.458 cm^{-1} que é referente às vibrações de estiramento O-H da água, enquanto a banda em 1.633 cm^{-1} é referente às vibrações angulares H-O-H da água. Como a síntese foi realizada em meio aquoso, a superfície do óxido de ferro ficou recoberta pelos grupos hidroxilas presentes na água, justificando a presença destas duas bandas. A banda de absorção em 542 cm^{-1} é referente à deformação das ligações Fe-O em sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cúbica de espinélio inverso da magnetita, enquanto a banda em 467 cm^{-1} é referente à deformação das ligações Fe-O somente nos sítios octaédricos da magnetita (DONADEL, 2006).

Em alguns espectros pode-se confirmar a incorporação das partículas de óxido de lantânio. Comparando-se os espectros da Figura 27, observa-se que a banda, característica grupos CO_3^{2-} , apareceu na região de 1.510 cm^{-1} . Este fato observado é a evidencia de recobrimento da SIRAL NM pela introdução de lantânio no material.

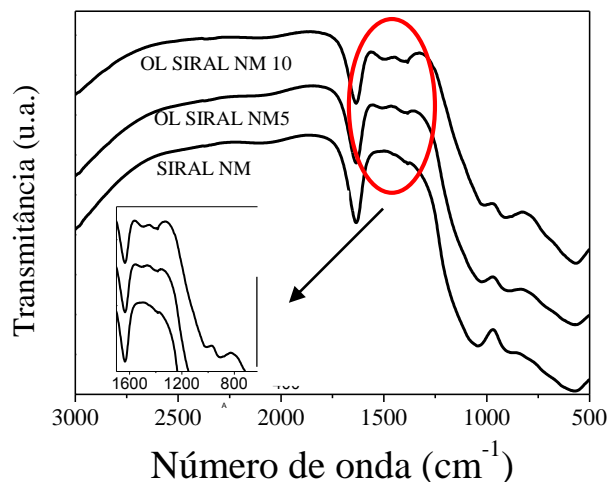


Figura 27 Espectros de FTIR das amostras SIRAL NM, OL SIRAL NM5 e OL SIRAL NM10 comparativo na região estrutural

Os padrões de vibração de infravermelho para as amostras sulfatadas são muito semelhantes aos apresentados pelas amostras de partida, indicando que as modificações desta natureza não trazem mudanças significativas na estrutura dos materiais. No entanto, algumas pequenas diferenças nos espectros podem ser observadas, principalmente na simetria ou no deslocamento das bandas, conforme pode ser observado na Figura 28.

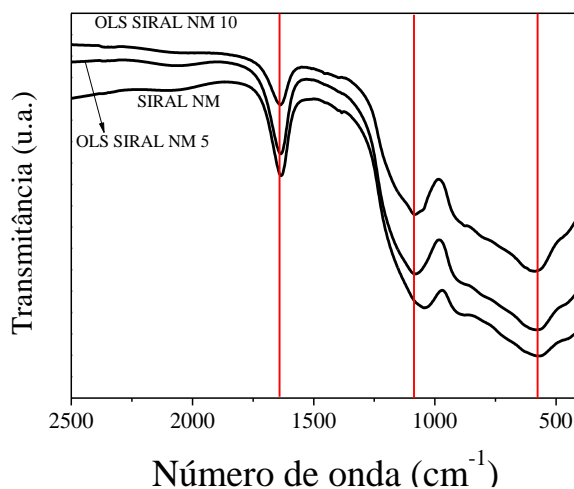


Figura 28 Espectros de FTIR das amostras SIRAL NM, OLS SIRAL NM 5 e OLS SIRAL NM 10 comparativo na região estrutural

4.1.4 Fluorescência de raios X

A composição química dos catalisadores sintetizados foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), apresentada na Tabela 4. A composição nominal dos catalisadores era de 5% e 10% de La. Conforme pode ser observado, a composição química dos materiais sintetizados apresentou variações razoáveis da nominal e essas divergências podem estar relacionadas com as perdas durante o preparo.

Nos catalisadores sulfatados (OLS/ SIRAL NM 5 e OLS/ SIRAL NM 10) não foi observada a presença de lântanio na amostra. Uma explicação para este fato é que, possivelmente, uma quantidade muito pequena de lântanio tenha ficado sobre a superfície do material e esta pequena quantidade não atingiu os limites de detecção da técnica empregada na sua investigação. Além disso, boa parte das

espécies de lântanio adicionadas durante a etapa de formação do sólido pode ter sido lixivada durante o processo de sulfatação do material.

Tabela 4 Análise de FRX dos catalisadores sintetizados

| Catalisador | Fe (%) | La (%) |
|--------------------|---------------|---------------|
| OL | - | 100 |
| SIRAL 30 | - | - |
| NM | 100 | - |
| SIRAL NM | 100 | - |
| OL/NM | 12,5 | 87,6 |
| OL/ SIRAL NM 5 | 91,5 | 8,5 |
| OLS/ SIRAL NM 5 | 100 | - |
| OL/ SIRAL NM 10 | 41,4 | 58,6 |
| OLS/ SIRAL NM 10 | 100 | - |

4.2 Testes catalíticos

4.2.1 Ajuste dos modelos para as superfícies de resposta

Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de esterificação do ácido oleico em meio metílico como reação modelo para a produção de biodiesel. Segundo Aranda et al. (2009), a conversão em éster pode ocorrer termicamente e, a partir disso, testes de conversão térmica foram realizados como controle, para verificar a influência da temperatura e do ambiente reacional na ausência do catalisador para que, dessa forma, fosse possível comparar esses resultados com os obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio. Com essa comparação foi possível analisar se, com a adição dos materiais, ocorreu realmente a catálise e o quanto ela contribuiu, em relação à conversão promovida

apenas termicamente no ambiente do reator. Na Tabela 5 mostram-se os valores, em porcentagem de conversão do ácido ao éster correspondente, obtidos termicamente.

Tabela 5 Matriz contendo os resultados de esterificação metílica referente à conversão térmica

| Ensaio | Temperatura (°C) | Razão molar | Conversão (%) |
|---------------|-------------------------|--------------------|----------------------|
| 1 | -1 | -1 | 19,06 |
| 2 | -1 | 1 | 30,77 |
| 3 | 1 | -1 | 26,19 |
| 4 | 1 | 1 | 36,44 |
| 5 | 0 | 0 | 25,33 |
| 6 | 0 | 0 | 26,42 |
| 7 | 0 | 0 | 24,98 |

(-1 = 50 °C e 1:10; 0 = 75 °C e 1:16; +1 = 100 °C e 1:45)

O maior valor de conversão em oleato foi de 36,44% a 100 °C e razão molar de 1:45 e o menor valor foi de 19,06% a 50 °C e razão molar de 1:10. Os resultados do ponto central foram muito semelhantes entre si, sendo próximos a 25%. Este comportamento pode ser explicado pela presença de acidez de Brønsted nos ácidos carboxílicos.

A partir desses resultados é possível estabelecer os fatores de influência positiva ou negativa em pontos percentuais de cada variável ou da interação entre as duas. Entretanto, esses fatores ficarão mais evidentes quando forem analisados os resultados em que os catalisadores forem utilizados nas reações.

Assim, a fim de maximizar o rendimento da conversão de ácido oleico a oleato de metila, empregando como catalisadores as amostras OL, SIRAL 30, NM, SIRAL NM, OL/NM, OLS/NM, OL/SIRAL NM5, OLS/SIRAL NM5, OL/SIRAL NM10 e OLS/SIRAL NM10, foram estudadas algumas variáveis

consideradas influenciáveis na reação. Os resultados das conversões obtidas nas condições conduzidas de acordo com o Planejamento Fatorial Completo são apresentados na Tabela 6.

Uma análise preliminar dos resultados do planejamento da Tabela 6 indica que as melhores respostas de conversão para os catalisadores OL, NM e SIRAL NM aparecem nos níveis superiores das variáveis temperatura e % de catalisador, sendo que a melhor condição observada ocorre nos ensaios 7 e 8, quando ambos os catalisadores estão reagindo a 100 °C, com 10% de catalisador e com razões molares de 1:10 nos catalisadores OL e NM e de 1:45 no catalisador SIRAL NM. No entanto, é possível verificar, nos ensaios 5 e 6, para OL, NM e SIRAL NM, respectivamente, que a diminuição da porcentagem de catalisador para o nível mais baixo não causou grandes perdas no rendimento reacional, permitindo destacar que esta variável dependente não apresenta grandes influências na reação de esterificação do ácido oleico realizada com os catalisadores sólidos ácidos. Nos níveis inferiores com temperaturas de 50 °C e 2% de catalisador obtêm-se as menores respostas de conversão.

Os resultados do planejamento indicam, ainda, que, para os catalisadores OL/NM, OL/SIRAL NM 5, OLS/SIRAL NM 5, OL/SIRAL NM 10, OLS/SIRAL NM 10, o ensaio 4, realizado a 50 °C, 10% de catalisador e razão molar de 1:45, e o ensaio 2, realizado também a 50 °C, razão molar de 1:45, porém, com 2% de catalisador, apresentaram as maiores taxas de conversão do ácido oleico. Portanto, estas observações prévias indicaram importantes influências da temperatura e da razão molar ácido oleico/metanol sobre o desempenho da reação.

O catalisador SIRAL 30 apresentou um comportamento diferente dos demais materiais sintetizados, em que as melhores respostas de conversão ocorrem nos níveis inferiores das variáveis temperatura e razão molar (50 °C e

1:10), indicando, mais uma vez, que a porcentagem de catalisador apresenta pouca influência sobre a conversão do ácido oleico neste caso.

Avaliações mais apuradas sobre os efeitos das condições reacionais foram realizadas a partir da análise do planejamento fatorial completo com ponto central.

Tabela 6 Planejamento fatorial completo com dois níveis e três variáveis para avaliação das condições da esterificação do ácido oleico com as respostas para os ensaios

| Ensaio | Temperatura (°C) | % catalisador | Razão molar | Conversão (%) | | | | | | | | |
|--------|------------------|---------------|-------------|---------------|----------|-------|----------|-------|---------------|----------------|----------------|-----------------|
| | | | | OL | SIRAL 30 | NM | SIRAL NM | OL/NM | OL/SIRAL NM 5 | OLS/SIRAL NM 5 | OL/SIRAL NM 10 | OLS/SIRAL NM 10 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 50,54 | 61,73 | 50,21 | 49,18 | 54,99 | 56,66 | 62,94 | 60,17 | 50,83 |
| 2 | -1 | -1 | +1 | 58,67 | 51,42 | 49,80 | 57,14 | 95,59 | 98,00 | 97,00 | 90,18 | 91,83 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 64,45 | 70,67 | 54,73 | 56,20 | 64,80 | 59,49 | 66,69 | 65,33 | 49,69 |
| 4 | -1 | +1 | +1 | 65,04 | 53,20 | 52,78 | 58,87 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 98,83 |
| 5 | +1 | -1 | -1 | 67,42 | 60,69 | 69,71 | 53,94 | 54,03 | 42,69 | 40,84 | 45,59 | 53,04 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 61,66 | 51,85 | 50,94 | 94,00 | 57,05 | 41,85 | 44,21 | 44,04 | 38,49 |
| 7 | +1 | +1 | -1 | 70,85 | 60,21 | 73,04 | 57,06 | 58,36 | 56,23 | 54,86 | 47,36 | 60,13 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 52,85 | 50,86 | 54,38 | 100,0 | 60,43 | 42,48 | 50,13 | 46,40 | 39,88 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 58,88 | 57,57 | 53,98 | 59,87 | 57,01 | 54,05 | 56,06 | 55,71 | 54,26 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 59,71 | 56,82 | 54,24 | 58,42 | 60,34 | 55,57 | 58,61 | 54,20 | 55,74 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 59,98 | 57,74 | 54,95 | 57,16 | 59,06 | 56,98 | 58,31 | 56,80 | 56,31 |

Os valores experimentais de cada nível são descritos na Tabela 3.

4.2.2 Aplicação do gráfico de Pareto para análise do efeito das variáveis

Os resultados obtidos para análise do efeito das variáveis na reação de esterificação são apresentados na Figura 29. Aqueles que ultrapassaram a linha tracejada são significativos, enquanto os fatores que não ultrapassaram a linha não são significativos, portanto, não influenciam a porcentagem de conversão, a 95% de significância.

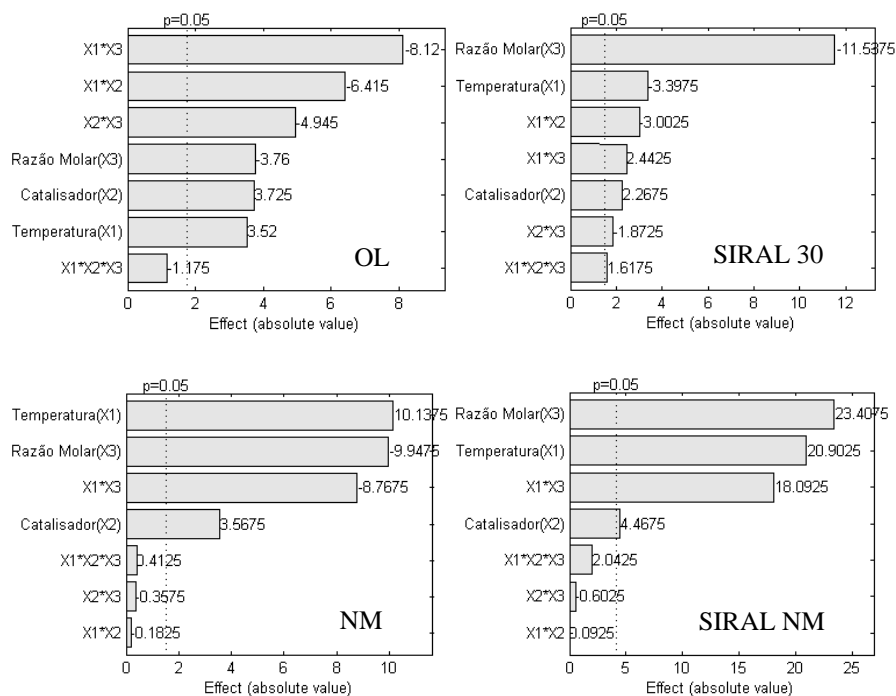
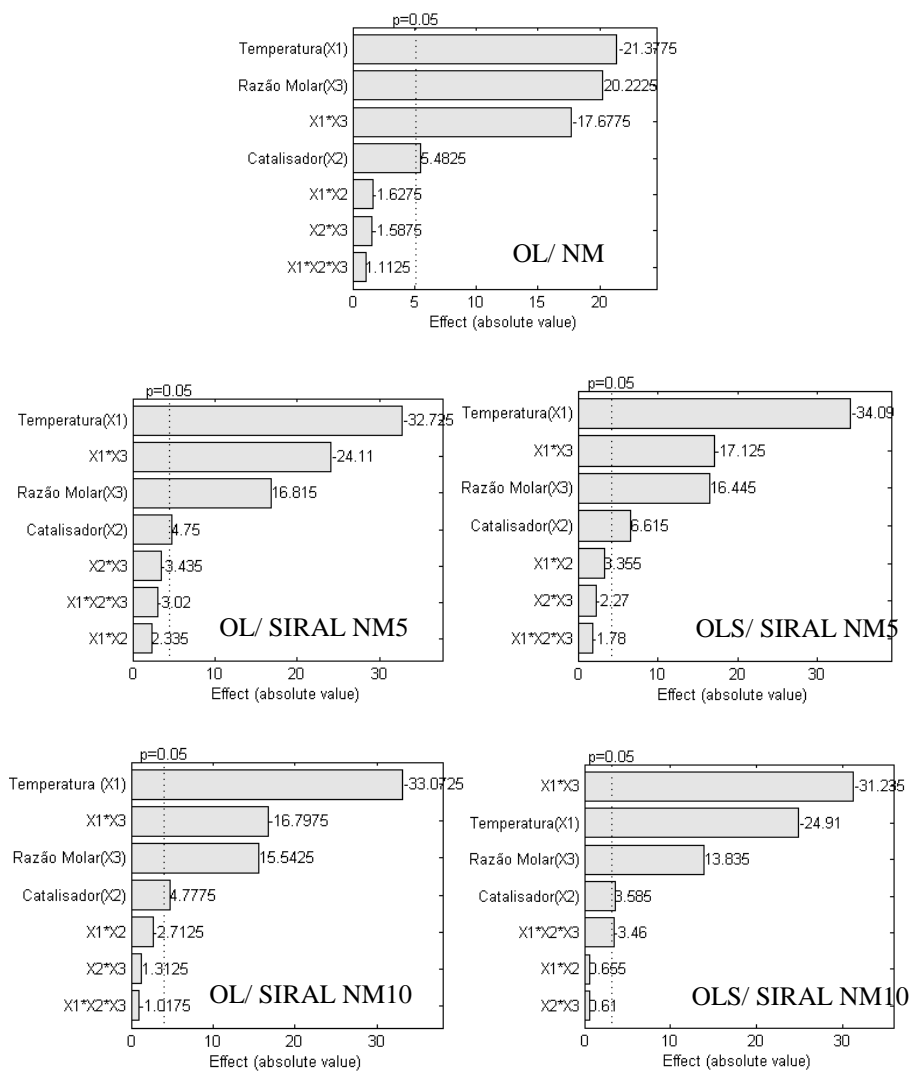


Figura 29 Análise do efeito das variáveis e de suas interações pelo gráfico de Pareto

(...continua...)



A análise do gráfico de Pareto (Figura 29) revelou que as variáveis temperatura, percentual de catalisador e razão molar óleo/álcool foram estatisticamente significativas para todos os catalisadores estudados na reação de esterificação. No entanto, nem todas as interações apresentaram significância para

o teste estatístico realizado, ou seja, estas interações não apresentaram influência na reação de esterificação metílica do ácido oleico.

Conforme foi observado na Figura 29, a variável independente de maior influência na reação de esterificação do ácido oleico para os catalisadores NM, OL/NM, OL/SIRAL NM5, OLS/SIRAL NM5, OL/SIRAL NM10 e OLS/SIRAL NM10 foi a temperatura. No catalisador NM, a temperatura apresentou efeito de sinal positivo sobre o éster, isto é, quanto mais elevada a temperatura, maior é a conversão. Já para os demais catalisadores, a temperatura apresentou efeito negativo de sinal sobre o éster, isto é, ao se elevar a temperatura do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição no valor de conversão.

Ademais, para os catalisadores OL, SIRAL 30 e SIRAL NM, o diagrama de Pareto revelou que o parâmetro individual de maior influência no percentual de ésteres foi a razão molar e com efeitos negativo e positivo, respectivamente. Isto é, para OL e SIRAL 30, quanto maior o valor desta variável, menor será o percentual de ésteres. Já para o catalisador SIRAL NM ocorre o inverso, ou seja, quanto maior o valor desta variável, maior será o percentual de ésteres.

A porcentagem de catalisador, apesar de ser significativa, é o de menor importância entre os três fatores considerados e comporta-se de forma similar para os materiais estudados. Segundo Shu et al. (2007), como a solubilidade do óleo vegetal em metanol é limitada, a reação será conduzida na interface destas duas fases. Uma vez que o éster formado atua tanto como reagente como produto, os reagentes ficarão em uma única fase e, neste caso, o efeito da quantidade de catalisador não será notado nitidamente. Esta variável independente apresentou efeito sinérgico, ou seja, ao se elevar o percentual de catalisador, o percentual de éster também será elevado.

Há relatos, na literatura, de que a reação de esterificação ocorre entre o ácido carboxílico adsorvido na superfície do catalisador e o álcool livre

(mecanismo Eley-Rideal). A interação do oxigênio carbonílico do ácido carboxílico com os sítios ácidos (L^+) do catalisador vai levar à formação do carbocátion. O ataque nucleofílico do álcool no carbocátion produzirá um intermediário tetraédrico, conforme observado na Figura 30. Durante a esterificação, o intermediário tetraédrico elimina a molécula de água para formar a molécula do éster. Nesta reação, um excesso de álcool proporciona um maior rendimento do éster (YAN; SALLEY; SIMON, 2009).

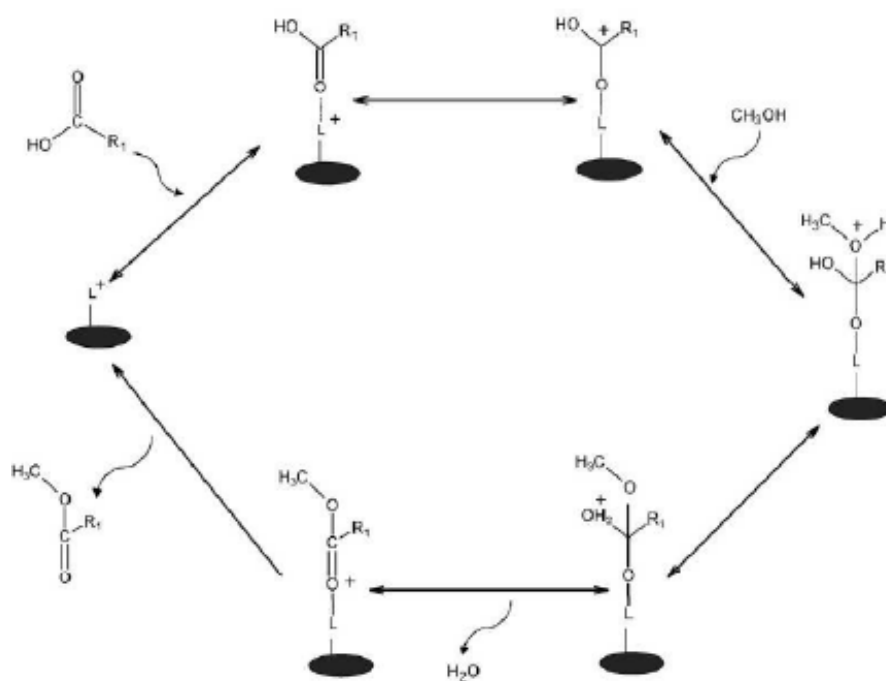


Figura 30 Representação esquemática de um possível mecanismo de esterificação de ácidos graxos com metanol. Adaptado de Yan, Salley e Simon (2009). L^+ : Sítio ácido do catalisador; R_1 : grupo alquila do ácido graxo

Geralmente, a reação de esterificação é de primeira ordem e a taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da forma como a reação é conduzida. Assim, o curso da reação de esterificação para a produção de biodiesel é influenciado por vários fatores que incluem a razão molar entre ácido graxo/álcool, a concentração do catalisador e seu caráter ácido, a temperatura e a taxa de conversão do processo (que está diretamente relacionada ao tempo de reação), sendo a conversão do processo a variável resposta.

A reação de esterificação apresenta estequiometria de 1:1, ou seja, a cada mol de produto obtido, é necessário 1 mol de cada reagente, no entanto, esta reação é reversível e, por isso, nas investigações acerca desta reação, é utilizado um excesso de álcool com relação ao ácido. O objetivo é deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos de acordo com o princípio de Le Chatelier. Outra vantagem de se usar excesso de álcool é o aumento da miscibilidade dos ácidos carboxílicos em metanol (EZEBOR et al., 2014; FEYZI; KHAJAVI, 2014). Todavia, em uma razão de óleo e álcool muito elevada pode ocorrer hidrólise parcial do éster obtido ao término da reação. Além disso, o excesso do coproduto água pode forçar na reação a formação de ácidos carboxílicos, comprometendo, assim, o rendimento do produto (MEHER; DHARMAGADDA; NAIK, 2006).

O aumento na temperatura acarretará um aumento na energia cinética média das moléculas dos reagentes, catalisadores e dos produtos. Este aumento de temperatura é resultado de uma maior vibração média das moléculas, aumentando, assim, a probabilidade de colisões das mesmas. Com este aumento de colisões, um maior número de moléculas irá se chocar e, com isso, aumenta-se a probabilidade de estas moléculas atingirem a energia igual à energia de ativação, produzindo maior quantidade de produto em um menor tempo. A temperatura utilizada no processo de esterificação pode variar em função do catalisador, da

pressão, da razão molar e do sistema reacional utilizado, dentre outras variáveis empregadas (SILVA, 2011). A faixa de temperatura empregada na obtenção do biodiesel pode variar desde a temperatura ambiente até temperaturas acima da temperatura crítica do álcool ($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$) (ENCINAR et al., 2002). No entanto, alguns autores defendem que a temperatura não deve exceder a temperatura de ebulição dos reagentes (LEUNG; KOO; GUO, 2006).

A esterificação é uma reação que pode ser executada na ausência de catalisadores, sejam estes homogêneos ou heterogêneos. Entretanto, o tempo e o custo energético envolvidos, para a finalização desta reação, a tornam inviável (OTERA; NISHIKIDO, 2010). A função do catalisador na reação é muito importante, pois é ele o responsável em proporcionar os sítios ativos disponíveis para que a reação ocorra e, com isso, diminua a energia de ativação global da reação. O tipo e a quantidade de catalisador influenciam a reação pelo fato de o catalisador ser uma substância que afeta diretamente a velocidade de uma reação, saindo do processo inalterado. Além disso, uma concentração inadequada pode vir a causar hidrólise dos ésteres formados. Um catalisador muda apenas a velocidade de uma reação; ele não afeta o equilíbrio porque acelera tanto a reação direta como também a reação inversa. Estudar a influência da quantidade de catalisador para a reação é de extrema importância, do ponto de vista econômico, pois, assim, pode-se determinar a quantidade de catalisador mínima e viável para um rendimento reacional máximo.

A fim de determinar as condições mais adequadas para a reação em estudo, os sistemas foram otimizados pela aplicação da metodologia de superfície de resposta.

Foi avaliada a qualidade do ajuste dos dados aos modelos linear, quadrático, quadrático puro e de interação e, dentre os avaliados, o correspondente

ao modelo de interação foi o mais ajustável, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação

| | | SS | DF | MS | F | P |
|---------------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| OL | Regressão | 343,8865 | 6 | 57,314 | 20,1246 | 0,0059 |
| | Residual | 11,3919 | 4 | 2,8480 | | |
| | Falta de ajuste | 10,7346 | 2 | 5,3673 | 16,3322 | 0,0577 |
| | Erro puro | 0,6573 | 2 | 0,3286 | | |
| | Total | 355,2785 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9679 | | | | |
| | R ² Explicável | 0,9981 | | | | |
| SIRAL 30 | Regressão | 336,5711 | 6 | 56,095 | 38,5406 | 0,0017 |
| | Residual | 5,8219 | 4 | 1,4555 | | |
| | Falta de ajuste | 5,3427 | 2 | 2,6713 | 11,1476 | 0,0823 |
| | Erro puro | 0,4793 | 2 | 0,2396 | | |
| | Total | 342,3930 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9830 | | | | |
| | R ² explicável | 0,9986 | | | | |
| NM | Regressão | 582,6356 | 4 | 145,66 | 56,5609 | 6,8e-5 |
| | Residual | 15,4515 | 6 | 2,5753 | | |
| | Falta de ajuste | 14,9473 | 4 | 3,7368 | 14,8228 | 0,0642 |
| | Erro puro | 0,5042 | 2 | 0,2521 | | |
| | Total | 598,0871 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9742 | | | | |
| | R ² explicável | 0,9992 | | | | |
| SIRAL NM | Regressão | 2,664e+03 | 4 | 666,06 | 30,8539 | 3,9e-4 |
| | Residual | 129,5255 | 6 | 21,588 | | |
| | Falta de ajuste | 125,8474 | 4 | 31,462 | 17,1078 | 0,0560 |

(...continua...)

| | | | | | | |
|--------------|---------------------------|-----------|----|--------|---------|--------|
| | Erro puro | 3,6781 | 2 | 1,8390 | | |
| | Total | 2,794e+03 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9536 | | | | |
| | R ² explicável | 0,9987 | | | | |
| OL/NM | Regressão | 2,417e+03 | 4 | 604,25 | 17,3207 | 0,0019 |
| | Residual | 209,3154 | 6 | 34,886 | | |
| | Falta de ajuste | 203,6722 | 4 | 50,918 | 18,0456 | 0,0532 |
| | Erro puro | 5,6433 | 2 | 2,8216 | | |
| | Total | 2,626e+03 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9203 | | | | |
| | R ² explicável | 0,9979 | | | | |
| OL/ | Regressão | 3,915e+03 | 4 | 978,76 | 38,3122 | 2,1e-4 |
| SIRAL | Residual | 153,2820 | 6 | 25,547 | | |
| NM5 | Falta de ajuste | 148,9875 | 4 | 37,247 | 17,3464 | 0,0552 |
| | Erro puro | 4,2945 | 2 | 2,1472 | | |
| | Total | 4,068e+03 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9623 | | | | |
| | R ² explicável | 0,9989 | | | | |
| OLS/ | Regressão | 3,539e+03 | 4 | 884,80 | 36,1718 | 2,5e-4 |
| SIRAL | Residual | 146,7655 | 6 | 24,461 | | |
| NM5 | Falta de ajuste | 142,8805 | 4 | 35,720 | 18,3887 | 0,0522 |
| | Erro puro | 3,8850 | 2 | 1,9425 | | |
| | Total | 3,686e+03 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9602 | | | | |
| | R ² explicável | 0,9989 | | | | |
| OL/ | Regressão | 3,281e+03 | 4 | 820,17 | 39,3882 | 1,9e-4 |
| SIRAL | Residual | 124,9363 | 6 | 20,823 | | |
| NM10 | Falta de ajuste | 121,5269 | 4 | 30,382 | 17,8223 | 0,0538 |

(...continua...)

| | | | | | | |
|--------------|---------------------------|-----------|----|--------|---------|--------|
| | Erro puro | 3,4094 | 2 | 1,7047 | | |
| | Total | 3,406e+03 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9633 | | | | |
| | R ² explicável | 0,9990 | | | | |
| OLS/ | Regressão | 3,601e+03 | 4 | 900,20 | 67,3116 | 4,1e-5 |
| SIRAL | Residual | 80,2415 | 6 | 13,374 | | |
| NM10 | Falta de ajuste | 78,0022 | 4 | 19,501 | 17,4169 | 0,0550 |
| | Erro puro | 2,2393 | 2 | 1,1196 | | |
| | Total | 3,681e+03 | 10 | | | |
| | R ² | 0,9782 | | | | |
| | R ² explicável | 0,9994 | | | | |

A análise da qualidade do ajuste para as superfícies de resposta avaliada por análise de variância indica que a regressão foi significativa para o modelo de interação, uma vez que o valor do coeficiente de correlação foi superior a 0,800 em todos os catalisadores, considerando os valores de b significativos. Os baixos valores de p (inferiores à 0,05) e maiores valores da falta de ajuste (maiores que 0,05) validam a utilização do modelo para se estudar a reação de esterificação entre ácido oleico e metanol.

4.2.3 Análise por superfície de resposta

Os gráficos de superfície de resposta foram utilizados com a finalidade de otimizar o processo, definindo as condições mais adequadas de maximização, ou seja, o ponto ótimo operacional, permitindo a visualização bidimensional das variáveis, duas a duas, sobre o rendimento mássico de oleato de metila obtido na reação de esterificação do ácido oleico.

Os resultados obtidos para a análise da superfície de resposta levando em consideração as interações que foram significativas são apresentados na Figura 31. Neste caso, foram utilizadas como variáveis independentes a temperatura e a porcentagem de catalisador (TxC) e, como variável dependente, o percentual de conversão (%) em oleato de metila.

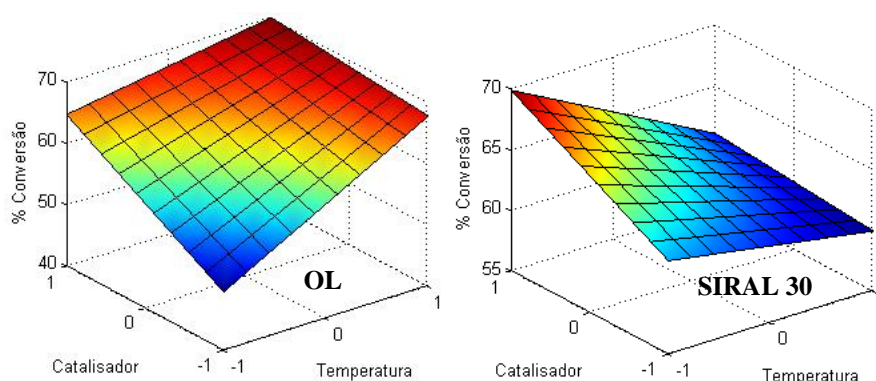


Figura 31 Superfície de resposta do rendimento mássico do oleato de metila em função da temperatura e % de catalisador

Na Figura 31 demonstra-se, por meio de forma gráfica, a influência dos níveis reacionais na taxa de conversão mássica do oleato de metila para os catalisadores OL e SIRAL 30. O aspecto não linear da Figura 31 pode ser explicado em decorrência do efeito da interação entre as variáveis independentes.

A superfície de resposta do catalisador OL indica que, se qualquer movimento for feito a partir do ponto estacionário, dependendo da direção do movimento, a conversão de ácido oleico aumenta ou diminui. Neste caso, a diminuição da temperatura e elevadas concentrações de catalisador ou maiores temperaturas e baixas concentrações de catalisador exibem uma tendência semelhante. Já a superfície do Siral 30 indica que, para baixas temperaturas, a

conversão de ésteres metílicos aumenta com o aumento da concentração de catalisador, uma vez que o efeito da variável independente temperatura é negativo e maior que o da concentração de catalisador. Essas características ocorrem devido a uma interação TxC negativa.

A literatura reporta que, em reações de esterificação via catálise heterogênea, maiores temperaturas de reação são exigidas (ARANDA et al., 2009). Segundo Ramesh, Prakash e Bhat (2010), devido ao fato de a reação de esterificação ser endotérmica, um maior rendimento será alcançado quanto maior for a temperatura. No entanto, esta energia térmica das moléculas pode ser compensada quando são utilizadas maiores quantidades de catalisador sólido. Isto pode ser explicado, pois, aumentando-se a quantidade de catalisador, aumenta-se, conseqüentemente, a quantidade de sítios ativos necessários para que a reação ocorra (LAM; LEE; MOHAMED, 2009).

Ong et al. (2014) sintetizaram e caracterizaram o catalisador sólido CuO/C para a reação de esterificação de ácidos graxos. Segundo os autores, a temperatura da reação, evidentemente, influencia o rendimento de ésteres. Uma temperatura de 45 °C foi baixa e não adequada para a obtenção de conversões acima de 80%. Subseqüentemente, a 55 °C, cerca de 95% de conversão foi alcançada após 7 horas de reação e, a 65 °C, a mesma conversão foi alcançada em 6 horas de reação. Assim, foi verificado que a conversão de ácidos graxos foi semelhante em temperaturas a 55 °C e 65 °C, o que, segundo os autores, pode ser devido ao efeito adverso da vaporização de metanol, ou à difusão nos poros internos do material, que, segundo a análise BET, apresentou estrutura mesoporosa.

Patel, Brahmkhatri e Singh (2013) estudaram o efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido oleico catalisada por zircônia sulfatada. Os autores verificaram que um máximo de rendimento (90%) foi alcançado à

temperatura de 60 °C. Aumentando a temperatura para 80 °C o rendimento de éster decresceu para 58%. Normalmente, um aumento da temperatura de reação deverá conduzir a um aumento no rendimento reacional. No entanto, segundo os autores, esse aumento também poderia causar uma aceleração das reações secundárias que diminuem o rendimento no sentido do produto desejado.

Na Figura 32 observa-se o gráfico de superfície de resposta utilizado na determinação do ponto ótimo operacional, utilizando, como variáveis independentes, a razão molar óleo/álcool e a % catalisador (RMxC) e, como variável dependente, o rendimento mássico.

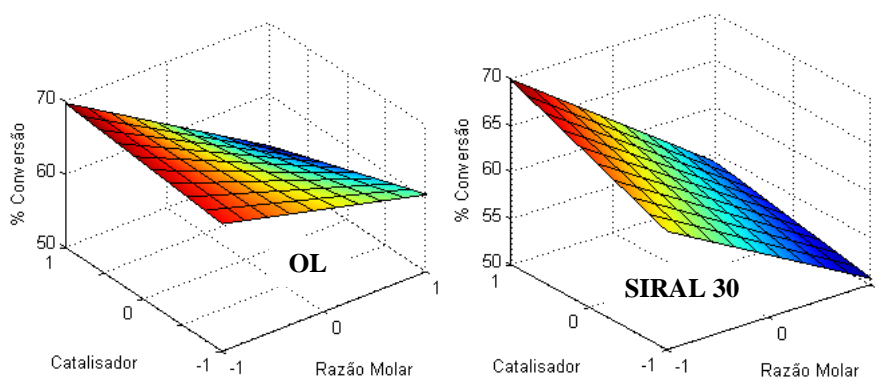


Figura 32 Superfície de resposta do rendimento mássico de oleato de metila em função da razão molar óleo/álcool e % de catalisador

Na Figura 32 observa-se que, para baixas razões molares, a quantidade de ésteres metílicos aumenta com a percentagem de catalisador, como um resultado do efeito significativo negativo da interação RMxC na conversão de ésteres metílicos.

Reações de esterificação geralmente apresentam baixas constantes de equilíbrio e requerem a adição de um catalisador, a fim de obter rendimentos

elevados (LIU; WEN; CUI, 2015). Quando um catalisador é adicionado, os reagentes se ligam espontaneamente a ele, diminuindo a energia de ativação necessária à reação, tornando-a mais rápida e estável, facilitando, assim, a formação dos produtos. Por meio desses mecanismos os catalisadores são capazes de tornar possível o processamento de reações em condições mais brandas (ATKINS; PAULA, 2006). Assim, as reações com determinadas quantidades de catalisador podem ser processadas em razões molares menores, sem grandes influências no rendimento.

Percebe-se, pelos resultados, que existe um limite em que a variação da quantidade de catalisador provoca um aumento insignificativo na conversão, ou seja, a partir daquela quantidade, mesmo aumentando-se a massa de catalisador no meio reacional, não são observadas variações significativas nas conversões (FEYZI; KHAJAVI, 2014). Este efeito também tem sido notado por outros pesquisadores (ILGEN, 2014; SRILATHA et al., 2012).

Este fenômeno pode estar relacionado com o fato de uma quantidade excessiva de catalisador poder levar à protonação das moléculas de metanol, formando o sal oxônio, que prejudica o ataque das moléculas de álcool ao ácido carboxílico (EZEBOR et al., 2014). Outro fator bastante apontado como causa deste fenômeno é o fato de o excesso de catalisador causar o aumento da viscosidade do meio, restringindo, assim, mecanismos de transferência de massa e interferindo na mistura reacional (EZEBOR et al., 2014; FEYZI; KHAJAVI, 2014).

O efeito da quantidade de $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ na produção de biodiesel por esterificação do ácido oleico foi estudado nos trabalhos de Zhang, Wong e Yung (2014). O uso do catalisador foi avaliado em percentagens variando de 1% a 5%. Os resultados mostraram que, quando a dosagem do catalisador foi aumentada de 1% para 3%, o rendimento de FAME aumentou de 82% para 100%. Segundo os

autores, isto sugere que não existem sítios ativos suficientes para a reação com a menor quantidade de catalisador e uma quantidade adicional é necessária. No entanto, com um aumento na quantidade de catalisador de 3% para 5%, nenhuma melhora no rendimento de FAME é observado, o que significa que 3% de catalisador já são considerados uma quantidade ótima para a reação.

Sólidos ácidos do tipo PA/NaY (PA= ácido orgânico fosfórico) foram preparados por Liu et al. (2014) e aplicados nas reações de esterificação. Os autores estudaram o efeito da quantidade de catalisador utilizado no processo variando-a em 1,1 g, 1,3 g, 1,5 g, 1,7 g e 1,9 g. Os autores verificaram que a reação foi dependente da quantidade de catalisador e que a conversão aumentou com a quantidade de material no intervalo de 1,1-1,5 g, sendo que a reação com 1,5 g de catalisador teve a taxa inicial mais elevada, devido à maior quantidade de sítios ácidos disponíveis. No entanto, quando a quantidade de PA/NaY excedeu 1,5 g, a taxa de conversão diminuiu, segundo os autores, provavelmente devido à adsorção das moléculas do produto por parte do excesso de catalisador.

O álcool em excesso tem importante papel no sistema quando se deseja alcançar altas taxas de conversão, no entanto, seu efeito não é linear. Uma quantidade excessiva de álcool no meio reacional pode também bloquear os sítios ativos do catalisador, fazendo com que as conversões diminuam significativamente. Além disso, de acordo com Ilgen (2014), a reação de esterificação ocorre com o ácido oleico adsorvido na superfície do catalisador e um grande excesso de metanol pode acarretar danos no sistema bifásico, inibindo o contato entre o ácido carboxílico e o metanol. Isto poderia justificar a redução da atividade dos catalisadores em função do aumento da razão molar.

Zhang, Wong e Yung (2014) também avaliaram a relação molar de metanol/ ácido oleico (4:1 – 20:1) na reação de esterificação do ácido oleico, utilizando $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ como catalisador. Os autores observaram que,

aumentando a razão molar de 4:1 a 8:1, a conversão de ácido oleico aumenta. No entanto, quando a proporção molar é aumentada para 12:1, a conversão de ácido oleico é reduzida. Esta conversão continua a reduzir quando a razão molar é novamente aumentada para 20:1. Assim, os autores concluíram que, além do excesso de reagente que deslocou o equilíbrio, uma conversão mais elevada pode ser atribuída à disponibilidade dos sítios ativos do catalisador. Portanto, a razão molar de 8:1 foi considerada ótima para a reação estudada.

A zircônia sulfatada foi testada em reações de esterificação do ácido oleico por Patel, Brahmkhatri e Singh (2013). Estes autores estudaram a influência da razão molar utilizando variações de 1:20 a 1:120. Foi verificado um aumento no rendimento reacional com o aumento da proporção de ácido oleico/metanol e atingiu um máximo de 40% na razão de 1:40. Com um novo aumento da concentração de metanol, o equilíbrio foi atingido e não foi observado qualquer aumento na porcentagem de conversão. Segundo os autores, isto ocorreu devido à adsorção competitiva de reagentes no catalisador.

O gráfico de superfície de resposta utilizado na determinação do ponto ótimo operacional consta na Figura 33. Foram utilizadas, como variáveis independentes, a razão molar óleo/álcool e a temperatura (RMxT) e como variável dependente, o rendimento de oleato de metila.

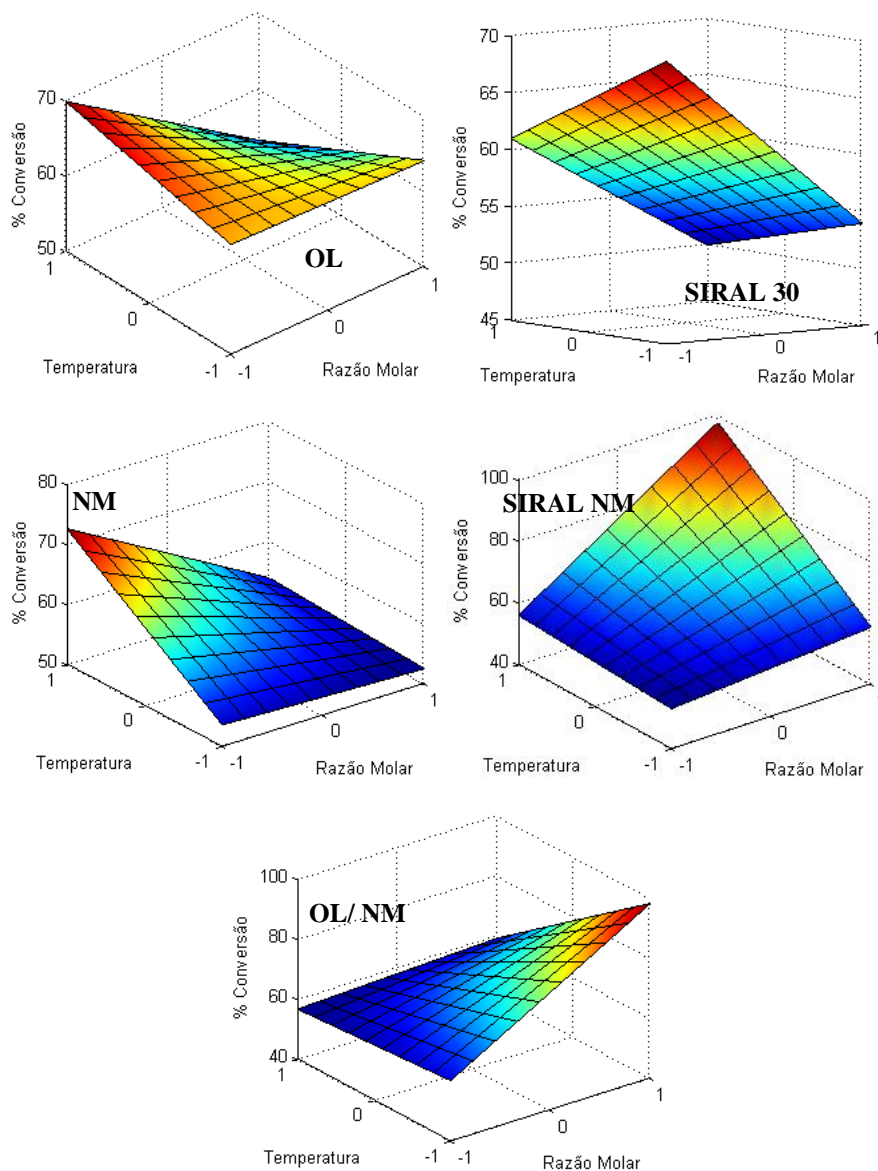
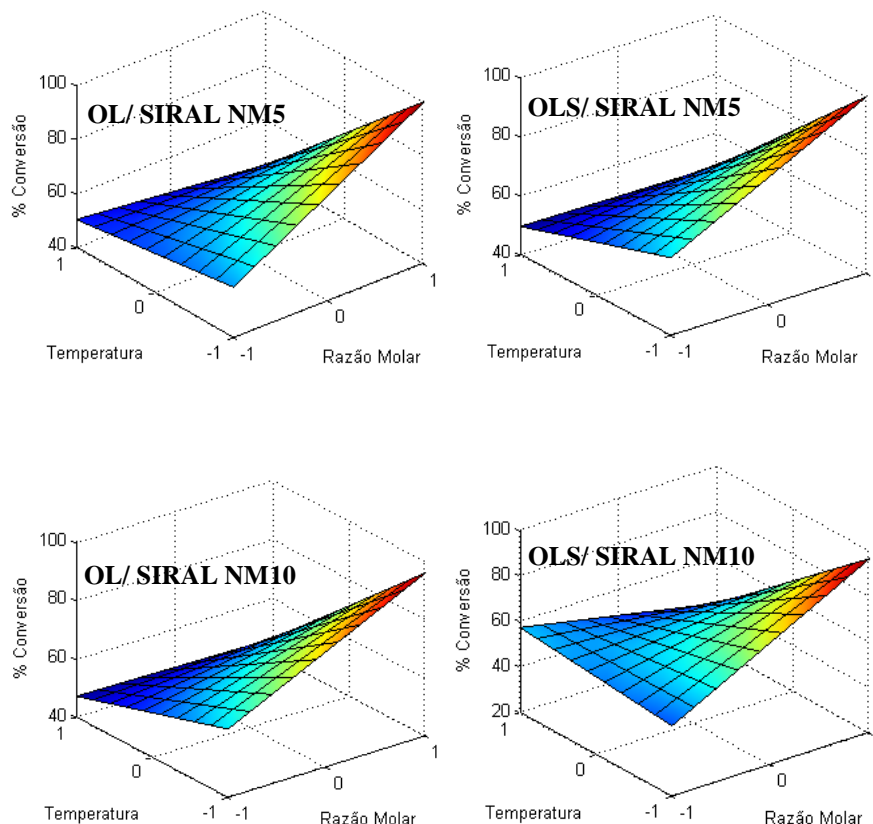


Figura 33 Superfície de resposta do rendimento mássico de oleato de metila em função da razão molar álcool/óleo e temperatura

(...continua...)



Na Figura 33 observa-se que, para baixas temperaturas, a quantidade de ésteres metílicos aumenta com a razão molar para os catalisadores OL/NM, OL/SIRAL NM5, OLS/SIRAL NM5, OL/SIRAL NM10 e OLS/SIRAL NM10, resultado de um efeito significativo negativo da interação $RM \times T$ na conversão de ésteres metílicos.

Do ponto de vista termodinâmico, é esperado que o aumento da razão molar entre o álcool e o ácido oleico favoreça a conversão da reação, uma vez que uma maior concentração de álcool no meio reacional desloca o equilíbrio químico para o lado dos produtos (FEYZI; KHAJAVI, 2014). Outra questão está relacionada à difusão dos reagentes. Em menores razões molares, a difusão das

moléculas de álcool será menor, diminuindo a possibilidade de choques efetivos entre as moléculas reagentes que possibilitariam a formação do produto.

Para os catalisadores OL e NM, em menores razões molares de óleo/álcool há um aumento da conversão com a temperatura, uma vez que o efeito da variável independente temperatura é positivo. Em razões molares muito elevadas pode ocorrer uma redução na conversão de ésteres atribuída à saturação da superfície catalítica com metanol, que bloqueia a adsorção das moléculas do ácido carboxílico ou ao ataque nucleofílico, protegendo o álcool protonado que confirmou o mecanismo de Eley-Rideal com quimissorção de álcool nos sítios de Brønsted (EZEBOR et al., 2014; ILGEN, 2014; LIU et al., 2014). Outra possibilidade é o fato de que um excesso de metanol pode também introduzir mais água no sistema reacional, que pode reagir com os ésteres metílicos de ácidos carboxílicos, convertendo-os de volta para o ácido oleico, sendo, neste caso, também mais favorável o uso de menores razões molares.

Liu et al. (2014) estudaram o efeito de diferentes razões molares de etanol/ácido oleico (4:1-12:1) na conversão de ácido oleico utilizando sólidos ácidos do tipo PA/NaY. Como esperado, a conversão de ácido oleico foi aumentada, aumentando-se a quantidade de álcool, porque o excesso de álcool favoreceu, segundo os autores, a colisão entre as moléculas reagentes. Contudo, foi observada uma redução na conversão quando a razão molar excedeu 8:1, o que os autores atribuíram à saturação da superfície catalítica com etanol.

Pode-se observar, ainda, que os melhores resultados de conversão para o catalisador SIRAL NM aconteceram nas maiores temperaturas e razões molares, resultado de um efeito significativo positivo na interação $RM \times T$. Isso pode ser explicado com base no fato de que o aumento da temperatura para valores acima do ponto de ebulição do metanol possivelmente aumenta a quantidade de vapor de álcool no espaço vazio no topo do reator de vidro, indisponibilizando parte do

reagente para a reação. Assim, uma maior quantidade de metanol pode ser necessária para manter uma relação óleo/álcool adequada para que a reação prossiga de forma eficiente. Além disso, a temperatura de reação até o nível máximo pode estar associada à perdas de metanol do sistema reacional.

O aumento da temperatura proporcionou também o aumento da conversão porque o aumento da temperatura causa um aumento da velocidade das moléculas, além, também, de proporcionar melhores transferências de massa. Altas temperaturas podem acelerar consideravelmente a velocidade de reação e melhorar a limitação de transferência de massa entre reagente e catalisador. Além disso, temperaturas elevadas podem ajudar a reduzir a possibilidade de que moléculas de água formadas durante a reação permaneçam na superfície do catalisador, o que, eventualmente, pode limitar o acesso aos sítios ativos (LIU et al., 2014).

Vieira et al. (2013) estudaram o efeito do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ suportado em zeólita como catalisador ácido heterogêneo em reações de esterificação do ácido oleico. Para tanto, foi avaliada a influência da temperatura na reação em uma faixa de 50-100 °C. Os autores verificaram que, ao aumentar a temperatura de 50 °C para 75 °C, houve um aumento da conversão que poderia ser atribuído, principalmente, à mudança de fase do metanol. O aumento da temperatura de 75 °C para 100 °C também favoreceu um aumento na conversão, que foi atribuído, pelos autores, aos efeitos cinéticos e termodinâmicos. Neste trabalho foi considerada ótima a temperatura de 100 °C.

Sun et al. (2015) avaliaram, em seus estudos da esterificação do ácido oleico, o efeito da temperatura no meio reacional, utilizando a zeólita beta como catalisador. Para tanto, foram utilizadas as condições ótimas reacionais, razão molar ácido oleico/metanol de 1:20, carga de catalisador de 0,167 meq/g (ácido oleico), taxa de agitação de 600 rpm e temperaturas variando de 69 °C-83 °C. Os

autores verificaram que a conversão aumentou gradualmente com o aumento da temperatura, mas diminuiu em temperaturas próximas a 83 °C. A maior taxa de conversão ocorreu a 78 °C (ponto de ebulição do etanol à pressão atmosférica).

A análise do catalisador SIRAL 30 revela que a temperatura e a razão molar não exerceram influência positiva na resposta para a conversão do composto ácido oleico, validando o que foi apresentado pelo gráfico de Pareto, uma vez que essas variáveis independentes apresentaram efeito antagônico. Pode-se, assim, inferir que as condições mais adequadas são obtidas quando se diminuem a temperatura e a razão molar, consequência do efeito de interação entre essas variáveis apresentar alguma influência significativa positiva na conversão de oleato de metila.

4.3 Otimização das condições de análise da reação de esterificação

Levando em consideração os resultados obtidos do planejamento fatorial completo com composto central e dos gráficos de superfície de resposta envolvendo a interação entre os fatores, foram otimizadas as condições da reação em estudo. Por conveniência, as melhores condições de análise das variáveis temperatura, porcentagem de catalisador e razão molar estão descritas na Tabela 8, juntamente com os rendimentos previstos.

Tabela 8 Matriz contendo os resultados de conversão do ácido oleico nas melhores condições de análise

| Catalisador | Temp. (°C) | Cat. (%) | Razão molar | Conversão otimizada (%)* | Conversão experimental (%) |
|--------------------|----------------------|--------------------|------------------------------|--|--|
| OL | 90 | 2 | 1:10 | 68,5 | 60,7 |
| SIRAL 30 | 50 | 6 | 1:10 | 68,6 | 67,2 |
| NM | 90 | 2 | 1:10 | 71,2 | 75,4 |
| SIRAL NM | 90 | 2 | 1:23 | 94,5 | 94,5 |
| OL/NM | 50 | 2 | 1:28 | 94,5 | 92,5 |
| OL/ SIRAL NM5 | 50 | 2 | 1:28 | 96,0 | 98,4 |
| OLS/SIRAL NM5 | 50 | 2 | 1:36 | 96,6 | 93,3 |
| OL/SIRAL NM10 | 50 | 2 | 1:45 | 96,6 | 95,5 |
| OLS/SIRAL NM10 | 50 | 2 | 1:32 | 92,3 | 89,5 |

*95% de confiança

Os esforços realizados em pesquisas na área de catálise buscam, em sua maioria, a simplificação dos processos ou mudanças de sistemas, no qual a seletividade ou o rendimento são baixos ou o gasto de energia é muito elevado. Portanto, o desenvolvimento de processos que possibilitem as operações, em condições mais brandas e, conseqüentemente, mais econômicas é atraente e compensador. No caso do biodiesel, o seu custo depende, principalmente, do custo da matéria-prima utilizada para a sua fabricação. No entanto, existe uma série de outros custos também associados à cadeia produtiva do biodiesel, como transformação e custos energéticos (fluxos de consumo de metanol, catalisador e energia elétrica) (LORA; VENTURINE, 2012). Dessa forma, as condições consideradas ótimas neste trabalho foram aquelas que garantiram uma conversão favorável com baixos custos de processo.

Para confirmar a predição do modelo, nas condições ótimas foram realizadas três repetições independentes para a síntese de oleato de metila. Os

rendimentos médios das conversões estão descritos na Tabela 8 e situaram-se bem dentro do intervalo dos valores nas condições otimizadas estimados inicialmente. Isso demonstra que a metodologia de superfície de resposta com delineamento experimental foi adequada e pode ser efetivamente aplicada para otimizar o processo de fatores em uma reação química.

4.4 Testes de reuso

A partir dos resultados de catálise para a reação de esterificação do ácido oleico ao oleato de metila para cada catalisador, testes de reutilização foram realizados no intuito de verificar se após a primeira reação os compostos continuavam a atuar cataliticamente. As condições nas quais foram realizados os testes de reuso para os materiais foram aquelas em que se obtiveram os melhores percentuais de converção em éster para o planejamento fatorial estabelecido com cada catalisador. A reutilização dos catalisadores foi testada, aplicando-os por outros dois ciclos subsequentes e o desempenho deles está descrito na Tabela 9.

Tabela 9 Avaliação de resuso dos catalisadores sintetizados após três ciclos de reação

| Catalisadores | % Conversão | | |
|------------------|-------------|---------|---------|
| | Ciclo 1 | Ciclo 2 | Ciclo 3 |
| OL | 60,7 | 63,9 | 61,4 |
| SIRAL 30 | 67,2 | 69,2 | 63,5 |
| NM | 75,4 | 77,2 | 76,3 |
| SIRAL NM | 95,8 | 93,6 | 97,6 |
| OL/NM | 92,5 | 90,3 | 89,5 |
| OL/ SIRAL NM 5 | 98,4 | 88,7 | 84,3 |
| OLS/ SIRAL NM 5 | 93,3 | 91,7 | 94,8 |
| OL/ SIRAL NM 10 | 95,5 | 92,4 | 83,6 |
| OLS/ SIRAL NM 10 | 89,5 | 88,1 | 87,9 |

Observa-se que, em alguns materiais (OL/ SIRAL NM 5 e OL/ SIRAL NM 10), a atividade catalítica foi um pouco reduzida após o primeiro ciclo, e a eficiência diminuiu após cada uso. A ligeira diminuição da atividade catalítica pode ser atribuída à diminuição da área ativa e/ou do número de sítios ativos, devido à deposição de reagentes e/ou produtos da reação nos sítios do catalisador.

Este comportamento corrobora dados encontrados na literatura que relata, como principal desvantagem dos catalisadores heterogêneos, a perda de sua atividade após cada ciclo de reação (CORDEIRO et al., 2011). No entanto, é possível verificar que os catalisadores apresentaram conversões maiores que a reação sem catalisador após o terceiro reuso, mostrando que estes materiais apresentaram estabilidade e, portanto, potencial para uso na síntese de biodiesel.

Além disso, o componente ativo de um catalisador pode lixiviar em solução por algum mecanismo que envolva, por exemplo, quebra de ligações. A lixiviação de um catalisador pode afetar sua reutilização, inviabilizando o processo industrial (ABREU et al., 2005). Quando o catalisador lixivia e migra

para a fase dos reagentes e produtos, o sistema sem catalisador passa a apresentar atividade. Sendo assim, um processo eficiente que permite avaliar a lixiviação é remover o catalisador da reação e continuar a reação em sua ausência.

De acordo com os dados obtidos foi possível observar que os catalisadores OL, SIRAL 30, NM, SIRAL NM, OL/NM, OL/ SIRAL NM 5 e OL/ SIRAL NM 10 se mantiveram estáveis nas condições reacionais investigadas, e, após a remoção dos mesmos, a conversão de oleato de metila a ácido oleico permaneceu quase inalterada. De acordo com os resultados pode-se afirmar que, nestes casos, a reação é heterogênea, pois não foi detectada nenhuma evidência de lixiviação do catalisador para o meio reacional (SHELDON; DAKKA, 1994).

Já os catalisadores OLS/ SIRAL NM 5 e OLS/ SIRAL NM 10 apresentaram um leve aumento na conversão após a retirada do material catalítico, o que pode estar associado a uma pequena lixiviação dos grupos sulfatos presentes na superfície dos materiais para o meio reacional. Entretanto, reações realizadas com os catalisadores reciclados (resultados mostrados anteriormente) indicaram que não houve perda de atividade destes materiais após dois ciclos de reação, mostrando que os catalisadores investigados atuam realmente em meio heterogêneo e que esta pequena lixiviação não altera a eficiência dos materiais propostos.

Na Figura 34 apresentam-se os valores de conversão obtidos no teste de lixiviação.

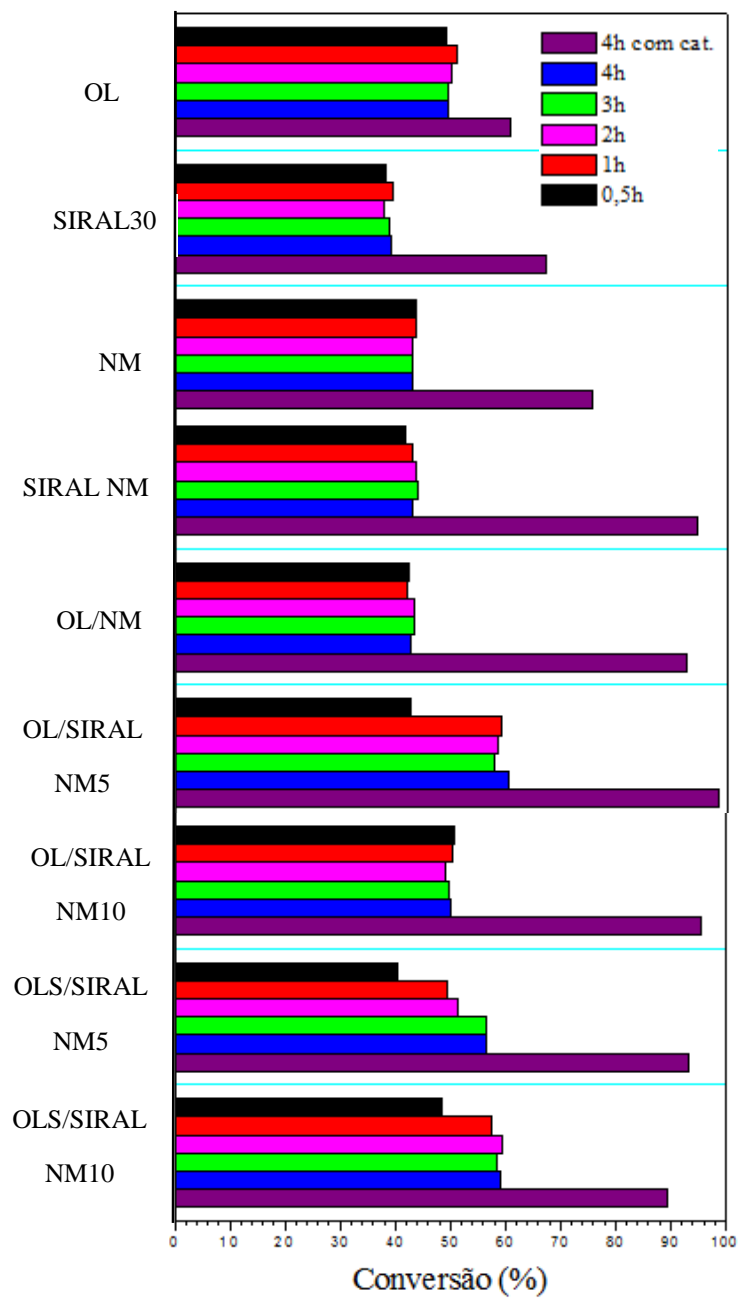


Figura 34 Teste de lixiviação para os catalisadores sintetizados

5 CONCLUSÕES

Sabe-se que o desenvolvimento de um catalisador que apresente bons resultados num dado processo industrial, geralmente, requer um investimento elevado. Entretanto, é notável a necessidade da diminuição dos custos de produção nos biocombustíveis, para que eles possam ser economicamente viáveis. Assim, neste trabalho foram apresentados resultados experimentais sobre a síntese, a caracterização e o comportamento catalítico de novos catalisadores heterogêneos magnéticos sulfatados e não sulfatados do tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Siral 30), La_2O_3 e Fe_3O_4 , frente à reação modelo de esterificação metílica do ácido oleico, visando à obtenção de materiais alternativos e eficientes.

O planejamento experimental adotado forneceu suporte empírico eficiente à metodologia de superfície de resposta que, por sua vez, possibilitou ajustar um modelo de interação para estudar o processo de esterificação metílica do ácido oleico, utilizando os catalisadores heterogêneos sintetizados.

Dentre os três fatores pesquisados, temperatura, razão molar óleo/álcool e percentual de catalisador, verificou-se que um ponto ótimo operacional com a temperatura em $50\text{ }^\circ\text{C}$, quantidade de catalisador de 2% e razões molares entre 1:28-1:45 apresentou os melhores resultados de conversão para os catalisadores OL/NM (92,5%), OL/SIRAL NM5 (98,4%), OLS/SIRAL NM5 (93,3%), OL/SIRAL NM10 (95,5%) e OLS/SIRAL NM10 (89,5%). Para os catalisadores OL, NM e SIRAL NM, as melhores conversões foram obtidas em temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$, com 2% de catalisador e razões molares de 1:10 e 1:23, atingindo conversões máximas de 60,7%, 75,2% e 94,5%, respectivamente. A melhor conversão (67,2%) para SIRAL 30 foi obtida em temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, 6% de catalisador e razão molar de 1:10. A temperatura e a razão molar foram as

variáveis independentes que apresentaram maior influência na reação química estudada.

A presença dos catalisadores foi indispensável para a ocorrência do processo de esterificação do ácido oleico. No entanto, foi verificado que a adição de sulfato na superfície dos materiais não causou mudanças significativas na conversão final, em relação aos catalisadores não sulfatados.

A modelagem utilizada para a realização deste trabalho foi eficaz, uma vez que apresentou valores estatisticamente desejáveis. As superfícies de resposta mostram algumas combinações válidas dos parâmetros para se obter diferentes eficiências no processo de produção do biodiesel.

Os testes de reuso mostraram que, em alguns casos, a atividade catalítica dos materiais diminui a cada ciclo, no entanto, os catalisadores ainda apresentaram conversões maiores que a reação sem catalisador após o terceiro reuso.

No teste de lixiviação, os catalisadores OLS/ SIRAL NM 5 e OLS/ SIRAL NM 10 apresentaram um leve aumento na conversão após a retirada do material catalítico, o que pode estar associado à lixiviação dos grupos sulfatos. Os demais materiais sintetizados se mantiveram estáveis nas condições reacionais investigadas, garantindo uma reação heterogênea.

A partir dos dados experimentais apresentados, pode-se afirmar que os catalisadores estudados têm potencial catalítico para serem utilizados na reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 202 p. (Série Tecnologia Mineral, 66).
- ABREU, F. R. et al. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 227, n. 1/2, p. 263-267, Mar. 2005.
- ABREU, F. R. et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 209, n. 1/2, p. 29-33, Feb. 2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Lei Federal nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Brasília, 2005. Disponível em:
<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>.
Acesso em: 10 fev. 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 7**, de 19 de março de 2008. Brasília, 2008. Disponível em:
<[http://nxy.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/autorização/2008/mar%C3%A7o/ra np%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x](http://nxy.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/autorização/2008/mar%C3%A7o/ra np%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x)>.
Acesso em: 28 jun. 2015.
- AHMED, A. I. et al. Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 317, n. 1/3, p. 62-70, Mar. 2008.
- ALAYA, M. N.; RABAH, M. A. Some physico-chemical properties and catalytic activity of sulfate ion supported on WO₃/SnO₂ catalyst. **Arabian Journal of Chemistry**, Riad, Oct. 2012.

ÁLVAREZ, P. M. et al. Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 100, n. 1/2, p. 338-345, Oct. 2010.

AMATO, F.; MATOSO, F. **Mistura de etanol na gasolina sobe para 27% a partir de 16 de março**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/noticia/2015/03/mistura-de-etanol-na-gasolina-sobe-para-27-partir-de-16-de-marco.html>>. Acesso em: 5 fev. 2015.

ARANDA, D. A. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, New York, v. 22, n. 7, p. 709-716, 2009.

ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 61, p. 276-297, Feb. 2014.

ATKINS, P.; PAULA, J. A. **Physical chemistry**. 8th ed. New York: Oxford Press, 2006. 1053 p.

BADDAY, A. S.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Transesterification of crude Jatropha oil by activated carbon-supported heteropolyacid catalyst in a ultrasound-assisted reactor system. **Renewable Energy**, Oxford, v. 62, p. 10-17, Feb. 2014.

BAIK, S. M. et al. Effect of deactivation and reactivation of palladium anode catalyst on performance of direct formic acid fuel cell (DFAFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 36, n. 22, p. 14719-16724, Nov. 2011.

BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de**

ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais. 2012. 128 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BANCHERO, M.; GOZZELINO, G. Nb₂O₅-catalyzed kinetics of fatty acids esterification for reactive distillation process simulation. **Chemical Engineering Research and Design**, Elmsford, v. 100, p. 292-301, Aug. 2015.

BARCZA, M. V. **Esterificação.** Disponível em: <<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Esterificacao.pdf>. Processos Unitários Orgânicos>. Acesso em: 15 maio 2015.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas: UNICAMP, 2003. 401 p.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 212, n. 1/2, p. 17-60, Apr. 2001.

BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 106, p. 619-624, Feb. 2013.

BERTEAU, P.; DELMON, B. Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a teste reaction. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 307-323, 1991.

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

BLASER, H. U. Heterogeneous catalysis for fine chemicals production. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 60, n. 3/4, p. 161-165, July 2000.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUTER, J. S. **Statistics for experiments an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: J. Wiley, 1978. 653 p.

BREYSSE, M. et al. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 86, n. 1/4, p. 5-16, Nov. 2003.

BRUNNER, E. Characterization of solid acids by spectroscopy. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 38, n. 3, p. 361-376, Nov. 1997.

BURNENS, G. et al. Hydrocracking reaction pathways of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane model molecule on bifunctional sílica-alumina and ultrastable Y zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, Amsterdam v. 282, n. 1, p. 145-154, Aug. 2011.

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

CAMPOS, A. F. P. **Avaliação de catalisadores na reação de desidratação do glicerol**. 2011. 185 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced organic chemistry**. 5th ed. New York: Springer, 2007. 1322 p.

CHATTERJEE, M.; CHATTERJEE, A.; IKUSHIMA, Y. Pd-catalyzed completely selective hydrogenation of conjugated and isolated C = C of citral (3,7-dimethyl-2,6-octadienal) in supercritical carbon dioxide. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 6, n. 2, p. 114-118, Jan. 2004.

CHATTERJEE, S. et al. Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 181/182, p. 289-299, Feb. 2012.

CHEN, C. et al. Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 113, p. 8-13, June 2012.

CHEN, G. et al. Efficient synthesis of biodiesel over well-dispersed sulfated mesoporous SiO₂ colloidal spheres. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 134, p. 11-17, June 2015.

CHIARO, S. S. X. **Atividade hidrogenante de Pd, Pt e Rh em catalisadores contendo líquido iônico imobilizado**. 2011. 275 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. 452 p.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 477 p.

COELHO, S. M. **Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel**. 2013. 104 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

CONCEIÇÃO, M. M. et al. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuels**, Washington, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, July 2005.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalysed hydrocarbon reactions. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 3, p. 559-614, 1995.

CORNELL, R. M.; SCHUWERTMANN, U. **The iron oxides:** structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: VCH, 2003. 659 p.

CORNELL, R. M.; SCHUWERTMANN, U. **The iron oxides:** structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: VCH, 1996. 573 p.
CORRO, A. A. et al. Measurements of surface acidity of solid catalysts for free fatty acids esterification in Jatropha curcas crude oil for biodiesel production. **Fuel**, London, v. 115, p. 625-628, Jan. 2014.

CORRO, G.; PAL, U.; TELLEZ, N. Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 129, p. 39-47, Jan. 2013.

COUTO, G. G. **Obtenção de materiais magnéticos para o estudo da propriedade magnetocalórica.** 2010. 125 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials.** 2nd ed. Piscataway: Wiley, 2011. 568 p.

DABBAWALA, A. A.; MISHRA, D. K.; HWANG, J. S. Sulfated tin oxide as an efficient solid acid catalyst for liquid phase selective dehydration of sorbitol to isosorbide. **Catalysis Communications**, New York, v. 42, p. 1-5, Dec. 2013.

DALLA COSTA, B. O.; PERALTA, M. A.; QUERINI, C. A. Gas phase dehydration of glycerol over lanthanum-modified beta-zeolite. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 472, n. 1, p. 53-63, Jan. 2014.

DARMSTADT, H. et al. Corrosion of metals by bio-oil obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues: an X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy study. **Energy & Fuels**, Washington, v. 18, n. 5, p. 1291-1301, July 2004.

DERMIRBAS, A. Recent developments in biodiesel fuels. **International Journal of Green Energy**, London, v. 4, n. 8, p. 15-26, Jan. 2007.

DI COSIMO, J. I. et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, New York, v. 178, n. 2, p. 499-510, Sept. 1998.

DONADEL, K. **Preparação e caracterização de partículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com os biomateriais quitosana e hidroxiapatita**. 2006. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

EGAN, T. J. et al. In vitro antimarial activity of a series of cationic 2,2 Bipyridyl- and 1,10-Phenanthrolineplatinum(II) Benzoylthiourea complexes. **Journal of Medicinal Chemistry**, Washington, v. 43, n. 21, p. 3867-3877, Sept. 2004.

ENCINAR, J. M. et al. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculosa* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, Washington, v. 16, n. 2, p. 443-450, Jan. 2002.

ERTL, G. Heterogeneous catalysis on atomic scale. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 182/183, p. 5-16, May 2002.

EZEBOR, F. et al. Oil palm trunk and sugarcane bagasse derived heterogeneous acid catalysts for production of fatty acid methyl esters. **Energy**, Oxford, v. 70, n. 1, p. 493-503, Jan. 2014.

FAUZI, M. A. H.; AMIN, N. A. S.; MAT, R. Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: multi-objective optimization and kinetic study. **Applied Energy**, London, v. 114, p. 809-818, Feb. 2014.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 189, n. 1, p. 2-27, July 2012.

FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. **Industrial Crops and Products**, London, v. 58, n. 1, p. 298-304, July 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 350 p.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. R. **Catálise heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 548 p.

FINOTELLI, P. V. et al. Microcapsules of alginate/chitosan containing magnetic nanoparticles for controlled release of insulin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 81, n. 1, p. 206-211, Nov. 2010.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 61, p. 1638-1643, Oct. 1984.

FU, J. et al. Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation Exchange resin as solid acid catalyst. **Fuel**, London, v. 154, p. 1-8, Aug. 2015.

GAN, S. et al. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 10, p. 7338-7343, Oct. 2010.

GARRIDO PEDROSA, A. M. et al. Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 374, n. 1/2, p. 223-225, 2004.

GILLESPIE, R. J.; PELL, T. E. Superacid systems. **Advances in Physical Organic Chemistry**, New York: v. 9, n. 1, p. 1-24, 1971.

GULDHE, A. et al. Biodiesel synthesis from microalgae using immobilized *Aspergillus niger* whole cell lipase biocatalyst. **Renewable Energy**, Oxford, v. 85, p. 1002-1010, Jan. 2016.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, Surrey, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, June 2005.

HALL, N. F.; CONANT, J. B. A study of superacid solutions: I., the use of the chloranil electrode in glacial acetic and the strength of certain weak bases. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 49, n. 12, p. 3047-3061, Dec. 1927.

HU, S. et al. Nano-magnetic catalyst KF/CaO-Fe₃O₄ for biodiesel production. **Applied Energy**, London, v. 88, n. 8, p. 2685-2690, Aug. 2011.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, Washington, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, June 2006.

IHS CHEMICAL. Disponível em: <<https://www.ihs.com/>>. Acesso em: 13 fev. 2015.

ILGEN, O. Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 124, n. 1, p. 134-139, Aug. 2014.

ISHIKAWA, T. et al. Structure and properties of magnetite formed in the presence of nickel(ii) ions. **Material Research Bulletin**, New York, v. 33, n. 11, p. 1609-1619, Nov. 1998.

JACINTO, M. J. **Desenvolvimento de catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de hidrogenação em fase líquida**. 2010. 156 p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

JAWORSKI, M. A. et al. Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 505, p. 36-43, Sept. 2015.

JEONG, U. et al. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 19, n. 1, p. 33-60, Jan. 2007.

JIMENEZ-MORALES, J. et al. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 379, n. 1/2, p. 61-68, May 2010.

JULKAPLI, N. M.; BAGHERI, S. Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 40, n. 2, p. 948-979, Jan. 2015.

JUN, C. H. et al. Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual-function nanoplatfrom. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 15, p. 1619-1621, Mar. 2006.

KAIEDA, M. et al. Biodiesel fuel production from plant oil catalysed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 88, n. 6, p. 627-631, 1999.

KHALAF, H. A.; MANSOUR, S. E.; EL-MADANI, E. A. The influence of sulfate contents on the surface properties of sulfate-modified tin(IV) oxide catalysts. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, Bahrain, v. 10, n. 1, p. 15-20, Sept. 2011.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohols with acetic over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 299, p. 185-192, Jan. 2006.

KOLASINSKI, K. W. **Surface Science: foundations of catalysis and nanoscience**. 2nd ed. Chichester: J. Wiley, 2008. 486 p.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil: an economical source for biodiesel: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 45, n. 9, p. 2901-2913, Mar. 2006.

KUSTROWSKI, P. et al. Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in the aldol condensation of acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 11-22, Feb. 2005.

LAM, F. L. Y.; HU, X. In situ oxidation for stabilization of Fe/MCM-41 catalyst prepared by metal organic chemical vapor deposition. **Catalysis Communications**, New York, v. 8, n. 11, p. 1719-1723, Nov. 2007.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: an optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 93, n. 1/2, p. 134-139, Nov. 2009.

LAOSIRIPOJANA, N. et al. Synthesis of methyl esters from relevant palm products in near-critical methanol with modified-zirconia catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 21, p. 8416-8423, Nov. 2010.

LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, June 2008.

LÉDÉ, J. Solar thermochemical conversion of biomass. **Solar Energy**, Kidlington, v. 65, n. 1, p. 3-13, Jan. 1999.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 2, p. 250-256, Jan. 2006.

LI, H. et al. Chemical equilibrium controlled synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers over sulfated titânia. **Journal of Energy Chemistry**, Manchester, v. 24, n. 2, p. 239-244, Mar. 2015.

LISBOA, F. S. **Síntese e caracterização de glicerolatos de metais M^{+2} (M= Ca, Sr, Ba e Zn) e do sólido superácido $HNbMoO_6$ e utilização como catalisadores para a produção de ésteres metílicos e etílicos**. 2014. 131 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

LIU, L.; WEN, Z.; CUI, G. Preparation of Ca/Zr mixed oxide catalysts through a birch-templating route for the synthesis of biodiesel via transesterification. **Fuel**, London, v. 158, p. 176-182, Oct. 2015.

LIU, W. et al. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 82, p. 83-91, June 2014.

LIU, Y. et al. Transesterification of poultry fat with metanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 331, n. 1, p. 138-148, Sept. 2007.

LOGLI, M. A. **Desenvolvimento de metodologia da avaliação da resistência ao craqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica**. 2008. 244 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

LORA, E. E. S.; VENTURINE, O. J. **Biocombustíveis I**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 588 p.

LOTERO, E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, Jan. 2005.

LOUREIRO, F. E. V. L. **Terras raras no Brasil**: depósitos, recursos identificados, reservas. Rio de Janeiro: CETEM, 1994. 183 p.

LUNDSTEDT, T. et al. Experimental desing and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Berlin, v. 42, n. 1/2, p. 3-40, Aug. 1998.

LUO, J. Y. et al. Study of the catalyst poisoning and reactivation of Pt nanoparticles on the surface of WO₃ nanowire in gasochromic coloration. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 171/172, p. 1117-1124, Aug./Sept. 2012.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, n. 10, p. 1-15, Oct. 1999.

MAO, W.; MA, H.; WANG, B. Mild ring-opening coupling of liquid-phase cyclohexane to diesel components using sulfated metal oxides. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 176, n. 1/3, p. 361-366, 2010.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Golden, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, Aug. 2007.

MARCINIUK, L. L. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. 2007. 105 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MARTÍN-LUENGO, M. A. et al. Synthesis of **p**-cymene from limonene, a renewable feedstock. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 81, n. 3/4, p. 218-224, June 2008.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of álcali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 12, p. 1392-1397, Aug. 2006.

MEIRELES, A. L. P. **Valorização dos compostos terpênicos via catálise por ácidos: esterificação e eterificação do canfeno. Isomerização do óxido de alfa-pineno.** 2013. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

MELLO, V. M. et al. Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 1, p. 53-57, Jan. 2011.

MIGUEL-GARCIA, I. et al. H₂ assisted decomposition of cerium nitrate to ceria with enhanced catalytic properties. **Catalysis Communications**, New York, v. 11, n. 9, p. 848-852, Apr. 2010.

MIZUKOSHI, Y. et al. Magnetically retrievable palladium/maghemite nanocomposite catalysts prepared by sonochemical reduction method. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 37, n. 9, p. 922-923, 2008.

MOREIRA, C. R. et al. HUSY zeolite modified by lanthanum: effect of lanthanum introduction as a vanadium trap. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 133, n. 1/3, p. 75-81, Sept. 2010.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MORENO, J. I. et al. Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acids. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 172, n. 1, p. 34-40, Aug. 2011.

MOTEKI, T. et al. Zeolite surface as a catalyst support material for synthesis of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry C**, Amsterdam, v. 115, n. 49, p. 24231-24237, Nov. 2011.

MUTREJA, V.; SINGH, S.; ALI, A. Potassium impregnated nanocrystalline mixed oxides of La and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification. **Renewable Energy**, Oxford, v. 62, p. 226-233, Jan. 2014.

NASSREDDINE, S. et al. Thiotolerant Ir/SiO₂-Al₂O₃ bifunctional catalysts: effect of support acidity on tetralin hydroconversion. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 1, n. 1, p. 408-412, Feb. 2011.

NODA, L. K. Superácidos: uma breve revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 135-147, ago. 1995.

NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 225, n. 1, p. 39-46, Jan. 2005.

NORIEGA, P. et al. Avaliação por análise fatorial das condições da extração do 4-nerolidilcatecol de *Pothomorphe umbellata* (L). **Miq. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 41, n. 2, p. 261-269, abr./jun. 2005.

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.

ODIER, E.; SCHUURMAN, Y.; MIRODATOS, C. Non-stationary catalytic cracking of methane over ceria-based catalysts: mechanistic approach and catalyst optimization. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 127, n. 1/4, p. 230-237, Sept. 2007.

OLIVEIRA, J. F. G. et al. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 11, p. 2581-2584, Nov. 2010.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 22, n. 4, p. 169-177, Feb. 2003.

ONG, H. R. et al. Synthesis and characterization of CuO/C catalyst for the esterification of free fatty acid in rubber seed oil. **Fuel**, London, v. 120, p. 195-201, Mar. 2014.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. **Esterification**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010. 376 p.

OZAWA, M.; ONOE, R.; KATO, H. Formation and decomposition of some rare earth (RE = La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, Beijing, v. 408/412, p. 556-559, 2006.

PAN, H. et al. Preparation of sulfated alumina supported on mesoporous MCM-41 silica and its application in esterification. **Catalysis Communications**, New York, v. 35, p. 27-31, May 2013.

PARK, E. D.; LEE, D.; LEE, H. C. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 139, n. 4, p. 280-290, Jan. 2009.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, Oxford, v. 51, n. 1, p. 227-233, Mar. 2013.

PODUVAL, D. G. et al. Brønsted acid sites of zeolitic strength in amorphous silica-alumina. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 46, p. 3466-3468, Apr. 2010.

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

PUROVA, R. et al. Pillared HMCM-36 zeolite catalyst for biodiesel production by esterification of palmitic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 406, p. 159-167, Sept. 2015.

RAMESH, S.; PRAKASH, B. S.; BHAT, J. Y. S. Enhancing bronsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 159-163, Mar. 2010.

RAMIREZ, J.; SANCHEZ-MINERO, F. Support effects in the hydrotreatment of model molecules. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 130, n. 2/4, p. 267-271, Jan. 2008.

RAO, Y. et al. Investigation of the catalytic activities of sulfated mesoporous Ti, Nb, and Ta oxides in 1-hexene isomerization. **Journal of Catalysis**, New York, v. 266, n. 1, p. 1-8, Aug. 2009.

RAVIKUMAR, K. et al. Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 105, n. 3, p. 131-138, Jan. 2005.

REDDY, C. R. et al. Brønsted and lewis acidity of modified montmorillonite clay catalyst determined by FTIR spectroscopy. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 141, n. 1/2, p. 157-160, Mar. 2009.

REIS, M. F. T. **Micelas reversas formadas por surfactante/solvente orgânico/água**: estudo termodinâmico e aplicação para extração de proteínas da semente de jaca. 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, Bahia, 2010.

RESENDE, R. F. **Esterificação de ácidos graxos em sistemas heterogêneos SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5**: efeito do teor de La₂O₃ na atividade catalítica. 2015. 96 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

REZGUI, Y.; GUEMINI, M. Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for n-decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel- tungsten supported on sílica- alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 282, n. 1/2, p. 45-53, Mar. 2005.

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**, Amsterdam, v. 61, n. 1/2, p. 89-101, Sept. 1999.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358 p.

ROSSET, I. G. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. 2011. 152 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

ROSYNEK, M. P.; MAGNUSON, D. T. Preparation and characterization of catalytic lanthanum. **Journal of Catalysis**, New York, v. 46, n. 3, p. 402-413, Mar. 1977.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges: **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 195, n. 1, p. 2-13, Nov. 2012.

SANTOS, V. C. **Produção e aplicação de catalisadores à base de materiais fosfatados em reações de esterificação do ácido oleico**. 2012. 125 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

SARAVANAM, K. et al. Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 172/172, p. 108-115, Aug. 2015.

SASOL reaching new frontiers. Disponível em:
<http://www.sasolgermany.de/silica_aluminas.html>. Acesso em: 1 jul. 2015.

SATO, C. A. **Síntese e heterogeneização de complexos de paládio. aplicação em reações de acoplamento C-C.** 2007. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SCHERER, C.; FIGUEIREDO NETO, A. M. F. Ferrofluids: properties and applications. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 35, n. 3A, p. 718-727, Sept. 2005.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 376 p.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 199-210, May 1998.

SHELDON, R. A.; DAKKA, J. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 19, n. 2, p. 215-246, Mar. 1994.

SHRIVER, D. F. et al. **Química inorgânica.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.

SHU, Q. et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil and metanol catalysed by zeolite beta modified with La³⁺. **Catalysis Communications**, New York, v. 8, n. 12, p. 2159-2165, Dec. 2007.

SIDHU, P. S.; GILKES, R. J.; POSNER, A. M. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Nedlands, v. 40, n. 3, p. 429-435, 1978.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** 2011. 140 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2011.

SILVA, A. M. et al. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 164, n. 1, p. 234-239, Apr. 2011.

SILVEIRA, E. B. et al. Influence of metal oxides impregnated on silica–alumina in the removal of sulphur and nitrogen compounds from a hydrotreated diesel fuel stream. **Adsorption Science and Technology**, London, v. 33, n. 2, p. 105-116, Mar. 2015.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. v. 2, 494 p.

SRILATHA, K. et al. Preparation of biodiesel from rice bran fatty acids catalyzed by heterogeneous cesium-exchanged 12-tungstophosphoric acids. **Bioresource Technology**, Essex, v. 116, p. 53-57, July 2012.

SUN, K. et al. A comparative study on the catalytic performance of diferente types of zeolites for biodiesel production. **Fuel**, London, v. 158, p. 848-854, Oct. 2015.

TANG, S. et al. Study on preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 95, p. 84-89, Mar. 2012.

TRISTÃO, J. C. **Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações**. 2010. 200 f. Tese (Doutorado em Ciências Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

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, June 1997.

ULLAH, K. et al. Experimental analysis of di-functional magnetic oxide catalyst and its performance in the hemp plant biodiesel production. **Applied Energy**, Amsterdam, v. 113, p. 660-669, Jan. 2014.

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.

VÉDRINE, J. C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysts: their structure and their dynamic behaviour. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 474, p. 40-50, Mar. 2014.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures I., cation arrangement in spinels. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 15, n. 4, p. 174-180, 1947.

VIEIRA, S. S. **Óxido de lantânio sulfatado suportado em 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.

VIEIRA, S. S. et al. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La^{3+}) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 133, p. 248-255, Apr. 2013.

VIEIRA, S. S. et al. Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 201, p. 160-168, Jan. 2015.

VIOLA, E. et al. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 179, n. 1, p. 185-190 Jan. 2002.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, London, v. 89, n. 1, p. 1-9, Jan. 2010.

WANG, J. et al. Preparation and characterization of novel magnetic ZrO₂/TiO₂/Fe₃O₄ solid superacid. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, n. 11/12, p. 2235-2238, May 2007.

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.

WANG, Y. et al. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 252, n. 1/2, p. 107-112, June 2006.

WELLER, M. T. **Inorganic materials chemistry**. New York: Oxford University Press, 1994. 94 p.

WOJCIECHOWSKA, M. et al. Structure and catalytic activity of double oxide system: Cu-Cr-O supported on MgF₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 141, n. 1/3, p. 155-170, May 1999.

XUE, B. et al. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe₂O₄-Ca₂Fe₂O₅-based catalyst. **Energy**, Oxford, v. 68, p. 584-591, Mar. 2014.

YAN, S. et al. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 360, n. 2, p. 163-170, June 2009.

YAN, S. et al. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 353, n. 2, p. 203-212, Feb. 2009.

YANG, H.; LU, R.; WANG, L. Study of preparation and properties on solid superacid sulfated titania-silica nanomaterials. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 57, n. 5/6, p. 1190-1196, Jan. 2003.

YAO, X.; GAO, F.; DONG, L. The application of incorporation model in γ - Al_2O_3 supported single and dual metal oxide catalysts: a review. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 34, n. 11, p. 1975-1985, Nov. 2013.

YU, H. et al. Acidity of sulfated tin oxide and sulfated zirconia: A view from solid-state NMR spectroscopy. **Catalysis Communications**, New York, v. 10, n. 6, p. 920-924, Feb. 2009.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 6, p. 770-777, June 2009.

ZHANG, J. et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogeneous acid and alkali catalyst. **Fuel**, London, v. 89, n. 10, p. 2939-2988, Oct. 2010.

ZHANG, P. et al. Magnetic solid base catalyst $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ for biodiesel production: influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 317, p. 1125-1130, Oct. 2014.

ZHANG, Y.; WONG, W.; YUNG, K. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalysed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, London, v. 116, p. 191-198, Mar. 2014.