



SABRINA MESQUITA COELHO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS ÁCIDOS PARA PRODUÇÃO
DE BIODIESEL**

LAVRAS - MG

2013

SABRINA MESQUITA COELHO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
ÁCIDOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS – MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Coelho, Sabrina Mesquita.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos para
produção de biodiesel / Sabrina Mesquita Coelho. – Lavras : UFLA,
2013.

103 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Biocombustíveis. 2. Esterificação. 3. Zeólita (HZSM-5). 4.
Cério. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 541.395

SABRINA MESQUITA COELHO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS
ÁCIDOS PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL**

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

APROVADA em 27 de fevereiro de 2013.

Dra. Adelir Aparecida Saczk UFLA

Dr. Fabiano Magalhães UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis

Orientadora

LAVRAS – MG

2013

*A **DEUS**, pelo dom da vida, por tudo que tenho e pela pessoa que sou.*

*Aos meus pais, **Marisa e Carlos**, pelo amor incondicional, dedicação e incentivo à minha vida profissional e pessoal. Amo vocês.*

*Aos meus irmãos, **Thiago, Rodrigo** e, em especial, **Bianca**, pelo incentivo e força nos momentos difíceis. Amo vocês.*

*Ao meu esposo, **Rogério**, que tanto me incentivou e acreditou na minha capacidade de chegar até aqui. AMO VOCÊ.*

*A minha orientadora, **Zuy**, pela orientação e carinho.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por iluminar sempre meu caminho. Sem Ele nada seria.

Agradecimento especial à minha orientadora, Zuy, por ser essa pessoa tão especial, um verdadeiro anjo enviado por Deus, pela orientação adequada neste trabalho, mas, sobretudo, pelo apoio e valiosa amizade em todos os momentos. MUITO OBRIGADA!

Aos meus pais, pelo carinho, amor, compreensão e pelos valiosos conselhos.

Ao amor da minha vida, Rogério, que esteve ao meu lado durante toda a realização deste trabalho, por todos os momentos maravilhosos e divertidos que passamos juntos, pelo amor verdadeiro e sincero e, principalmente, pela paciência que sempre teve comigo e que nos fez manter um relacionamento tão agradável.

Aos meus irmãos, Bianca, Thiago e Rodrigo, por tanto carinho, compreensão, amor e, até mesmo, pelas brigas.

Às professoras Adelir e Zuy, com as quais convivi durante o mestrado, por serem exemplos de profissionais competentes.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, em especial ao Douglas, pelo auxílio na realização dos testes MEV-EDS.

Ao professor João José, do Departamento de Ciência do Solo, pela realização das análises de raios X.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, pela grande contribuição na minha formação científica. Ao professor Fabiano, por ter aceitado o convite em participar da banca.

À minha querida avó Marília, a quem amo muito e que me ensinou os grandes valores desta vida.

Aos amigos conquistados no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis: Sara, Nadiene, Priscila, Fernanda, Mohana e Guilherme, que me receberam com carinho, em especial a Sara, que tanto se dedicou em me ajudar durante esta trajetória, pela companhia, esforço e dedicação, e pelo exemplo da amizade.

Aos amigos Wellen, Ana Paula, Leandro, Cristiane, Romiller e Antônio, por me fazerem descobrir que existe amizade sincera.

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, MUITO OBRIGADA!

*“É melhor tentar e falar,
que preocupar-se e ver a vida passar;
é melhor tentar ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias triste em casa me esconder.
Prefiro ser feliz embora louco,
que em conformidade viver.”*

Martin Luther King

RESUMO

Atualmente, a rota mais utilizada para a produção de biodiesel é a transesterificação via catálise básica homogênea. No entanto, essa rota tecnológica apresenta uma série de inconvenientes, limitando sua produção e, conseqüentemente, elevando o custo final do produto. Sendo assim, surge a necessidade de outros processos para a produção desse biocombustível, principalmente quando os óleos vegetais apresentam alto teor de ácidos graxos livres. No presente trabalho avaliaram-se diferentes catalisadores heterogêneos ácidos à base de óxido de cério e zeólita HZSM-5. Entre eles: CeO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-350 °C, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-600 °C, HZSM-5, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-350 °C, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-600 °C, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C e $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-600 °C, em reações de esterificação em rota metílica para a produção de oleato de metila. Os catalisadores foram caracterizados por ATG/DTA, difratometria de raios X, MEV-EDS e FTIR. Nas reações de esterificação foram variados os seguintes parâmetros: razão molar ácido oleico/metanol, temperatura de reação e % de catalisador. A difratometria de raios X indicou que, mesmo submetidos à elevação de temperatura, os catalisadores mantiveram cristalinidade e o processo de sulfatação reduziu a cristalinidade. O FTIR apresentou bandas características dos materiais. De acordo com os testes catalíticos, os parâmetros variados influenciaram nos resultados obtidos. As melhores condições reacionais foram: razão molar óleo: álcool de 1/10, teor de catalisador em 10%, para os catalisadores CeO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C e $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-600 °C; para a HZSM-5, razão molar óleo/álcool de 1/45 com 5% de catalisador e, para os demais, razão molar de 1/45, com 15% de catalisador. Os melhores rendimentos foram obtidos à temperatura de 100 °C, para todos os catalisadores testados. Os catalisadores foram avaliados quanto ao teste de lixiviação e os resultados mostraram que os catalisadores não lixiviaram para o meio reacional, apresentando heterogeneidade. Os testes de reusos realizados indicaram que os catalisadores apresentaram atividade mesmo após o 3º ciclo. Os testes catalíticos mostraram que os catalisadores utilizados neste trabalho têm grande potencial para a utilização nas reações de esterificação para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos. Esterificação. Biodiesel.

ABSTRACT

Currently, the most used route for biodiesel production is transesterification via basic homogeneous catalysis. However, that technological route presents a series of inconveniences limiting its production, and consequently, elevating the final product cost. As such, it needs other processes for the biofuel production, mainly when the vegetable oils present high free fatty acid contents. In the present work different heterogeneous catalysts acid based on cerium oxide and zeolite were evaluated HZSM-5. Among them: CeO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-350 °C, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-600 °C, HZSM-5, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-350 °C, $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-600 °C $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C e $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,M-600 °C, in esterification reactions in methylic route for the methyl oleate production. The catalysts were characterized by ATG/DTA, X-ray diffractometry, MEV-EDS and FTIR. In the esterification reactions the following parameters were varied: oleic/metanol molar acid ratio, reaction temperature and % of catalyst. X-ray diffractometry indicated that, even subjected to rise temperature the catalysts maintained crystallinity and the sulfation process reduced crystallinity. The FTIR presented bands characteristic of the materials. According to the catalytic tests, the varied parameters influenced the obtained results. The best reaction conditions were: oil molar ratio: alcohol of 1/10, content of catalyst in 10%, for the catalysts CeO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C and $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,M-600 °C; for HZSM-5, oil/alcohol molar ratio of 1/45 with 5% of catalyst and, for the others, molar ratio of 1/45, with 15% of catalyst. The best yields were obtained at the temperature 100 °C, for all the tested catalysts. The catalysts were evaluated by the leaching test and the results showed that the catalysts did not leach into reaction medium, presenting heterogeneity. The reuse tests conducted indicated that the catalysts presented activity even after the 3rd cycle. The catalytic tests showed that the catalysts used in this work have great use potential in esterification reactions for biodiesel production.

Keywords: Heterogeneous catalysts. Esterification. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Transesterificação de triglicerídeos, em que R1, R2 e R3 representam os grupos alquilas (MELLO et al., 2011).....	26
Figura 2	Mecanismo da reação de transesterificação via catálise alcalina (MARCINIUK et al., 2007).....	27
Figura 3	Mecanismo de esterificação de um ácido graxo livre (KULKARNI et al., 2006).....	30
Figura 4	Unidades estruturais básicas, estruturas microporosas e dimensões de poros de algumas zeólitas: X, Y, ZSM-12, ZSM-5 (WEITKAMP, 2000).....	37
Figura 5	(a), (b) e (c) Unidade de construção da ZSM-5 (GIANNETTO, 1990).....	38
Figura 6	Estrutura fluorita do CeO ₂ (ABREU, 2008).....	40
Figura 7	Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxido metálico sulfatado. Adaptado de Noda et al. (2005)	42
Figura 8	Mapas dos catalisadores obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)/espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS). (A) CeO ₂ , (B) SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-350 °C, (C) SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-600 °C, (D) HZSM-5, (E) SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 0,5M-350 °C, (F) SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 0,5M-600 °C, (G) SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 3,0M-350 °C, (H) SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 3,0M-600 °C.....	59
Figura 9	Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) para o CeO ₂	60
Figura 10	Difratogramas do (A) CeO ₂ , (B) SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-350 °C, (C) SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-600 °C.....	62
Figura 11	Difratogramas (A) HZSM-5, (B) SO ₄ ²⁻ / CeO ₂ / HZSM-5 0,5M-350 °C, (C) SO ₄ ²⁻ / CeO ₂ / HZSM-5 0,5M-600 °C, (D) SO ₄ ²⁻ / CeO ₂ / HZSM-5 3,0M-350 °C, (E) SO ₄ ²⁻ / CeO ₂ / HZSM-5 3,0M-600 °C..	63
Figura 12	Influência da razão molar ácido oleico/metanol: (1) 1/10, (2) 1/20 e (3) 1/45 e da quantidade de catalisador 5%, 10% e 15% _{m/m} na conversão de ácido oleico a oleato de metila 100 °C. CeO ₂ (A); SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-350 °C (B); SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-600 °C (C); HZSM-5 (D); SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 0,5M-350 °C (E); SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 0,5M-600 °C (F); SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 3M-350 °C (G); SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 3M-600 °C (H)	71
Figura 13	Influência do tempo na atividade dos catalisadores. CeO ₂ (□), SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-350 °C (○), SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-350 °C (△), HZSM-5 (●), SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ / HZSM-5 0,5M-350 °C (×), SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ / HZSM-5 0,5M-600 °C (◇), SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ / HZSM-5 3,0M-350 °C (▷), SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ / HZSM-5 3,0M-600 °C (◊). ...	76

- Figura 14 Conversão em ésteres em função do tempo reacional para reações: com catalisador (30 min); sem catalisador, sendo o catalisador retirado após 30 minutos. Condições reacionais: 100 °C, nas melhores razões molares óleo:metanol para os catalisadores CeO₂ (1), SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-350 °C (2), SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-600 °C (3), HZSM-5 (5), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 0,5M-350 °C (5), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 0,5M-600 °C (6), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 3,0M-350 °C (7), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 3,0M-600 °C (8).....78
- Figura 15 Teste de reuso nas melhores condições reacionais: com secagem (A) e lavagem com hexano (B). CeO₂ (1), SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-350 °C (2), SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-600 °C (3), HZSM-5 (4), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 0,5M-350 °C (5), SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 0,5M-600 °C (6), SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 3,0M-350 °C (7), SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 3,0M-600 °C (8).....80

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 ATG/DTA dos catalisadores: (A) CeO₂, (B) SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-350 °C, (C) SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-600 °C..... 55
- Gráfico 2 ATG/DTA dos catalisadores: (A)HZSM-5, (B) SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 0,5M-350 °C, (C) SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 0,5M-600 °C, (D) SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 3,0M-350 °C, (E) SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 3,0M-600 °C..... 57
- Gráfico 3 Espectros de FTIR dos catalisadores (A) CeO₂, (B) SO₄²⁻ 0,5M-350 °C e (C) SO₄²⁻ 0,5M-600 °C..... 65
- Gráfico 4 FTIR da (A) HZSM-5, (B) SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 0,5M-350 °C (C), SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 0,5M- 600 °C, (D) SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 3,0M-350 °C e (E) SO₄²⁻/ CeO₂/HZSM-5 3,0M-600 °C ... 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estrutura dos ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais (SINGH; DIPTI-SINGH, 2010).....	25
Tabela 2	Classificação de algumas zeólitas comuns, de acordo com o tamanho dos poros (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)	36
Tabela 3	Análise composicional, em termos do percentual mássico (%) obtido a partir da análise de EDS dos catalisadores	61
Tabela 4	Dados relativos das frequências vibracionais observadas e atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho da zeólita HZSM-5	68
Tabela 5	Melhores condições reacionais a 100 °C.....	73
Tabela 6	Influência da temperatura (50 °C, 75 °C e 100 °C) na atividade dos catalisadores	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	Cenário global de mudanças climáticas	19
2.2	Energias renováveis	20
2.3	Biodiesel	22
2.4	Matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel	24
2.5	Processos de produção do biodiesel	25
2.5.1	Transesterificação	26
2.5.2	Esterificação	29
2.6	Catálise	31
2.6.1	Catálise homogênea	32
2.6.2	Catálise heterogênea	33
2.7	Zeólitas HZSM-5	34
2.8	Os lantanídeos - cério	39
2.9	Catalisadores heterogêneos sulfatados	41
3	MATERIAL E MÉTODO	47
3.1	Preparação dos catalisadores	47
3.2	Caracterização físico-química dos catalisadores	48
3.2.1	Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	48
3.2.2	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)/Espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS)	48
3.2.3	Difração de raios x (DRX)	49
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	49
3.3	Obtenção do biodiesel testes catalíticos	49
3.4	Avaliação da lixiviação dos catalisadores	50
3.5	Reciclagem dos catalisadores	51
3.6	Análises cromatográficas	52
3.7	Preparo da solução do padrão interno	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	Caracterizações físico-químicas dos catalisadores	54
4.1.1	Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)	54
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS)	58
4.1.3	Difração de raios X	62
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	64
4.2	Testes catalíticos	68

4.2.1	Avaliação da melhor quantidade de catalisador e melhor razão molar metanol/ácido oleico.....	69
4.2.2	Efeito da temperatura da reação sobre o desempenho catalítico ..	73
4.3	Cinética das reações.....	75
4.4	Teste de lixiviação.....	77
4.5	Teste de reuso nas melhores condições ..	78
5	CONCLUSÃO	82
	REFERÊNCIAS	83
	ANEXOS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte da energia consumida no mundo é proveniente de fontes não renováveis, tais como petróleo, gás natural e carvão. Além do aspecto econômico acerca da produção e do consumo de derivados de combustíveis fósseis, existem os problemas causados pelas grandes taxas de emissões de poluentes atmosféricos oriundos da queima dos derivados do petróleo, que provocam o aumento da temperatura do planeta e agravam os problemas relacionados à saúde humana. Dessa forma, a busca por novas fontes alternativas de energia tem motivado os pesquisadores a desenvolverem tecnologias, as quais permitam substituir os combustíveis fósseis por fontes energéticas renováveis.

Muitas pesquisas, nos últimos anos, têm se concentrado em fontes de energias alternativas, sustentáveis e ambientalmente corretas, e a biomassa vegetal surge com essas características (BALAT; KIRTAY, 2010). Em um país como o Brasil, a utilização de recursos renováveis para a produção de bicompostíveis é favorável, devido à grande variedade de espécies vegetais (DANTAS; CONCEIÇÃO, 2007).

Dentre essas fontes de energias renováveis destaca-se a produção de biodiesel, apontado como uma alternativa viável no combate ao aquecimento global do planeta e que também contribui muito para o desenvolvimento sócio-econômico do país.

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, também conhecida como alcoólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo (CORDEIRO et al., 2011).

O processo de obtenção do biodiesel por meio da esterificação consiste na reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador (ácido), resultando em ésteres metílicos ou etílicos e com formação de água como subproduto. A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis (CARDOSO, 2008).

A produção do biodiesel pela reação de transesterificação é mais comumente utilizada e, nesta reação, o triglicerídeo reage com três moléculas de álcool na presença de um catalisador para a obtenção de ésteres (biodiesel), obtendo-se, como coproduto, a glicerina (MA; HANNA, 1999). Os hidróxidos de sódio e o hidróxido de potássio são os precursores catalíticos mais utilizados devido aos seus baixos custos e aos altos níveis de conversão atingidos no processo (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). Suas atuações são via catálise homogênea, o que gera muitas etapas no decorrer do processo de produção de biodiesel, devido à necessidade de sua purificação, o que eleva o preço do produto final. Além disso, têm-se a impossibilidade de reutilização do catalisador e a contaminação do biodiesel pelo mesmo (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

Para minimizar os problemas associados ao uso de catalisadores homogêneos, pesquisas vêm sendo conduzidas visando à descoberta de novos catalisadores heterogêneos. O intuito é aprimorar os processos de produção, diminuindo, dessa forma, a quantidade de gases tóxicos gerados ao ambiente, além de buscar catalisadores alternativos, que possam ser reutilizados.

Nesse sentido, a catálise heterogênea apresenta como maior vantagem a não formação de sabões, agregando maior grau de pureza aos produtos finais, além da possibilidade de reutilização do catalisador, visando diminuir os custos e facilitar o processo de produção (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; MELLO et al., 2011).

Neste contexto, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de testar diferentes catalisadores heterogêneos ácidos em reações de esterificação, visando uma maior conversão de ácido graxo ao éster correspondente. Para este estudo foi escolhida a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, pela simplicidade da reação na separação dos produtos obtidos. A fim de garantir a reação, utilizou-se álcool metílico, devido ao menor tamanho de sua cadeia. Dentre os ácidos graxos, o ácido oleico foi escolhido para a reação de esterificação, uma vez que o produto obtido, o oleato de metila, é um dos compostos existentes no biodiesel. Como catalisadores, foram testados o CeO_2 (óxido de cério puro) e sulfatados a 0,5 M, nas temperaturas de calcinação de 350 e 600 °C, e a zeólita HZSM-5 pura e impregnada com o óxido de cério sulfatado a 0,5 e 3,0 M.

A fim de atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- a) preparar os catalisadores;
- b) caracterizar os catalisadores por técnicas instrumentais variadas, no intuito de conhecer as suas composições e estruturas;
- c) avaliar o efeito da concentração do agente sulfatante e da temperatura de calcinação na geração dos catalisadores;
- d) avaliar o efeito dos diferentes catalisadores preparados nas reações de esterificação, para a produção do biodiesel;
- e) estudar a influência das variáveis do processo de esterificação (temperatura, teor de catalisador e razão molar ácido graxo/álcool) sobre a atividade catalítica dos materiais;
- f) investigar as possibilidades de reutilização dos catalisadores.
- g) avaliar a lixiviação dos catalisadores testados para o meio reacional.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cenário global de mudanças climáticas

O efeito estufa é um fenômeno natural pelo qual parte do calor das radiações solares é retida na atmosfera terrestre. Caso isso não ocorresse, o calor cessaria no espaço, tornando a terra inabitável para a maioria das espécies. Contudo, a cada ano, evidências científicas indicam intensificação desse fenômeno, causada pelo aumento da concentração dos gases do efeito estufa na atmosfera, oriundos de atividades antropogênicas e agravando a situação ambiental (BARAL; GUHA, 2004).

Os fenômenos das mudanças climáticas vêm sendo discutidos por muitos pesquisadores como a mais séria ameaça para todas as formas de vida do planeta, com impactos variados sobre a saúde humana, o meio ambiente, a segurança alimentar e os recursos naturais, entre outros impactos. Segundo Hansen et al. (2006), a temperatura média global aumentou cerca de 0,8 °C, no último século. Estas alterações climáticas são provocadas, principalmente, pela emissão de gases oriundos da queima dos combustíveis fósseis. Projeções da ONU estimam um aumento na temperatura da Terra entre 1,8 e 4 °C, até 2100, podendo trazer sérias consequências à biodiversidade e ao equilíbrio dos ecossistemas do planeta, como a elevação do nível dos oceanos, a perda da biodiversidade, a intensificação de ventos climáticos e o aumento no regime de chuvas (UNITED NATIONS, 2010).

A queima de combustíveis derivados do petróleo resulta no acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando o efeito estufa. Estudos indicam que, nos próximos cem anos, o dióxido de carbono (CO₂) será responsável por cerca de 63% do aquecimento global; o metano (CH₄), por 25% e o óxido nitroso (N₂O), por 10% (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC, 2012).

Esses efeitos provocados têm sido motivo de preocupação mundial há algum tempo, devido à quantidade de gases poluentes emitidos, além de acarretar sérios problemas relacionados à saúde humana. Sendo assim, surge a necessidade de substituição das fontes energéticas não renováveis e causadoras do efeito estufa por fontes que sejam ambientalmente amigáveis e renováveis.

2.2 Energias renováveis

Em sua grande maioria, as necessidades energéticas existentes no mundo são supridas por fontes petroquímicas, como carvão e gás natural. No entanto, estamos vivendo em uma época em que o aquecimento global e a poluição ambiental são fatores incontestáveis, surgindo, assim, a necessidade de alteração dessa matriz energética, considerando que as mesmas geram grandes quantidades de gases tóxicos, o que prejudica o meio ambiente e a humanidade (BASHA; GOPAL; JEBARA, 2009).

Em virtude do aumento do consumo desses combustíveis e dos problemas ambientais gerados pelos mesmos, pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, ambientalmente corretos e economicamente viáveis.

As fontes de energias renováveis desempenham importante papel no desenvolvimento econômico, social e na proteção ambiental de um país, uma vez que tem baixo custo de aquisição, ampla disponibilidade e é de natureza renovável e biodegradável, o que reduz os níveis de gases causadores do efeito estufa, quando comparados com fontes de combustíveis não renováveis (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Sendo assim, o uso de energias renováveis, em particular as provenientes da biomassa, ganhou especial destaque nos últimos anos, devido ao esgotamento das reservas de petróleo, aliado ao

aumento de demanda por esses combustíveis, e aos impactos ambientais gerados pelos mesmos (ZHANG; LONG, 2010).

A crescente busca por fontes renováveis de energia é impulsionada principalmente pelos seguintes fatores:

- a) contribuição para a redução da pobreza nos países em desenvolvimento;
- b) atendimento das necessidades de energia em todos os momentos;
- c) redução da emissão de dióxido de carbono para a atmosfera;
- d) possibilidade de emitir energia nas mais variadas formas (combustíveis líquidos e gasosos, calor e eletricidade), além de ajudar a restaurar terras improdutivas e degradadas, aumentando a biodiversidade, a fertilidade do solo e a retenção de água (BALLAT; KIRTAY, 2010).

A utilização de biodiesel, em comparação com a do diesel de petróleo, resulta em diversas vantagens ambientais, uma vez que o biodiesel é isento de enxofre e aromáticos. Sua utilização em motores diesel reduz a quantidade de gases causadores do efeito estufa em 78% (ROBLES-MEDINA et al., 2009). Além disso, é muito importante ressaltar que o biodiesel é praticamente um combustível neutro (de origem renovável), em relação às emissões de CO₂, tendo em vista que o CO₂ emitido corresponde àquele previamente fixado por meio da fotossíntese (CORONADO; CARVALHO JÚNIOR; SILVEIRA, 2009).

2.3 Biodiesel

O histórico do biodiesel teve início nos finais do século XIX, quando Rudolph Diesel descobriu um motor baseado na compressão-ignição para o qual não existia um combustível específico. Utilizando óleo de amendoim, Diesel demonstrou que seu motor poderia ser alimentado diretamente com óleo vegetal (HELWANI et al., 2009). Este sistema, apesar de favorável, dificulta o desempenho do motor, devido à alta viscosidade e à baixa volatilidade, o que acarreta inúmeros problemas aos motores como entupimento, formação de depósitos, combustão incompleta com produção de acroleína, uma substância tóxica e cancerígena, além de diminuir sua vida útil, tornando inadequado seu uso direto na maioria dos motores a ciclo diesel (MURUGESAN et al., 2009).

Durante várias décadas, diversas pesquisas foram desenvolvidas na busca por combustíveis alternativos que poderiam vir a substituir o diesel de petróleo. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, esta matéria-prima fóssil se consagrou na matriz energética mundial como principal fonte de combustíveis líquidos, levando ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis, até ocorrer a atual e crescente preocupação com o meio ambiente e um possível esgotamento das reservas de petróleo (DANTAS; CONCEIÇÃO, 2007; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; SCHUCHARDT; RIBEIRO; GONÇALVES, 2001).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (2005), por meio da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel da seguinte maneira:

Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Quimicamente, o biodiesel é definido como um combustível formado por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de uma variedade de fontes renováveis e não renováveis, tais como óleo vegetal, gordura animal ou resíduo de frituras (JORGENSEN; BIKKER; HERRMANN, 2012). Pode ser produzido pela transesterificação de triglicerídeos (principal componente dos óleos vegetais ou gordura animal) ou pela esterificação de ácidos graxos livres com um álcool de cadeia curta na presença ou não de catalisadores, porém, na ausência de catalisadores, uma quantidade elevada de álcool é necessária e a sua recuperação exige insumos energéticos adicionais, tornando o custo do processo dispendioso (SHU et al., 2010).

Mundialmente, adotou-se a seguinte nomenclatura para identificar a concentração do biodiesel em uma mistura binária diesel/biodiesel, sendo definida como BXX, em que XX é a porcentagem de volume de biodiesel adicionado à mistura. Por exemplo, B2, B5, B10, B20 e B100 são combustíveis com concentração de 2%, 5%, 10%, 20% e 100%, respectivamente, de biodiesel ao diesel. É importante salientar que as misturas binárias não podem ser caracterizadas como biodiesel (ANP, 2005).

O biodiesel foi introduzido na matriz energética nacional a partir de 13 de janeiro de 2005, porém, a obrigatoriedade teve início em janeiro 2008, quando foi determinado que todo o diesel consumido no país deveria conter 2% de biodiesel (B2), com o objetivo final de chegar a 5% (B5), em janeiro de 2012. Este mandato mobilizou diversos segmentos da sociedade brasileira e, hoje, o país tornou-se o quarto maior produtor de biodiesel e o terceiro maior consumidor no mundo, com uma estimativa de capacidade de produção de quase 5 milhões de toneladas ao ano. Por esta razão, o mandato B5 foi antecipado para janeiro de 2010 e o programa é agora reconhecido como um grande sucesso (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; OLIVEIRA, 2012).

Atualmente, a maior desvantagem na produção do biodiesel é o seu custo, sendo relativamente alto quando comparado com o diesel de petróleo. Porém, esse elevado custo pode ser compensado por meio de tecnologias de produção mais eficientes e pelo uso de matérias-primas de baixo valor agregado, tornando, assim, o biodiesel uma excelente opção para substituir os combustíveis de origem fóssil (SILALERTRUKSA; BONNET; GHEEWALA, 2011).

2.4 Matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel

Ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, porém, nem todo óleo vegetal pode ser utilizado como matéria-prima para a produção do biodiesel, devido a algumas propriedades que os tornam inadequados para uso em motores a diesel. Portanto, ao se pensar em propor uma fonte alternativa para a produção de biodiesel, devem-se levar em conta a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como bicomcombustível, tendo em mente que esses são os principais fatores que determinarão se uma matéria-prima tem potencial para ser adotada como fonte de produção do biodiesel (KNOTHE, 2006).

Devido à grande extensão territorial e ao seu clima favorável à plantação de sementes oleaginosas, o Brasil é um país que se destaca como um potencial produtor e explorador de biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. No país, são cultivadas diversas espécies de oleaginosas, e as mais comumente utilizadas são os óleos de milho, mamona, girassol, soja, algodão e palma. Estes óleos vegetais têm grande potencial para serem utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel (DANTAS; CONCEIÇÃO, 2007; RODRIGUES et al., 2009).

Dentre as principais matérias-primas vegetais utilizadas na produção de biodiesel brasileiro, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

(PNPB) destaca a soja como o principal produto, contribuindo com aproximadamente 77,4% do óleo produzido. O restante é proveniente de sebo bovino, com 16,1% e 3,7% do óleo de algodão, e as demais contribuem com apenas 2,45% do total (BOLETIM..., 2012).

Os componentes principais de óleos e gorduras são os triglicerídeos, compondo cerca de 90%-98% da massa total e pequenas quantidades de mono e diglicerídeos. Os triglicerídeos são formados pela combinação de ácidos graxos com gliceróis (LOTERO et al., 2005). Na Tabela 1 apresenta-se a fórmula molecular dos ácidos graxos mais comuns encontrados na natureza.

Tabela 1 Estrutura dos ácidos graxos mais comuns presentes em óleos vegetais (SINGH; DIPTI-SINGH, 2010)

Nome comum dos ácidos graxos	Nome químico	Relação carbono: grau de insaturação	Fórmula molecular
Lauríco	Dodadecano	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanoico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanoico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Estearíco	Octadecanoico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleico	Cis-9-octadecanoico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	Cis-9, cis-12	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
	Octadecatrienoico		
Linolênico	Cis-9,cis-12,cis-15 octadecatrienoico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Araquídico	Eicosanoico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Erúcido	Cis-13 docosenoico	22:1	$C_{32}H_{42}O_2$

2.5 Processos de produção do biodiesel

O processo para a produção de biodiesel consiste na seleção do método adequado, que varia de acordo com a matéria-prima selecionada. A produção do

biodiesel tem sido estudada por diferentes processos, tais como craqueamento térmico (pirólise), microemulsão, transesterificação e esterificação, entre outros (HELWANI et al., 2009; MORENO et al., 2011).

2.5.1 Transesterificação

A reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, é uma reação em que o triglicerídeo reage com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, gerando, como principal produto, os ésteres metílicos ou etílicos, de acordo com o álcool utilizado e, como subproduto, o glicerol. A alcoólise conduzida com álcool metílico apresenta vantagens sobre a rota etílica, pelo fato de o metanol apresentar menor teor de água e gerar os ésteres de ácidos graxos com maior rendimento, velocidade de reação, além de ser mais vantajoso, do ponto de vista econômico (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). A reação global do processo de transesterificação é mostrada na Figura 1.

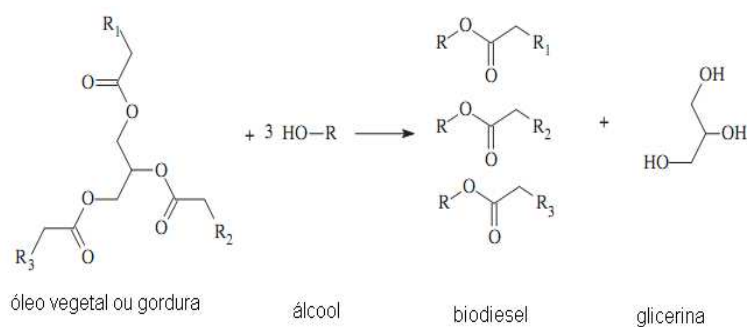


Figura 1 Transesterificação de triglicerídeos, em que R1, R2 e R3 representam os grupos alquilas (MELLO et al., 2011)

Segundo Geris et al. (2007), para que a reação seja ideal, é necessária uma proporção molar de 3:1 de álcool por tricilglicerídeo. As etapas das reações da transesterificação são reversíveis e, por este motivo, é adicionado álcool em excesso, o qual irá aumentar o rendimento do produto desejado, além de auxiliar na separação dos subprodutos. Geralmente, a proporção molar aplicada para o etanol é de 9:1 a 12:1 e para o metanol, 6:1 (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Os catalisadores utilizados em reações de transesterificação podem ser ácidos ou básicos. Os catalisadores básicos utilizados incluem o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos, metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. Devido às suas maiores eficiências como catalisadores, estes são mais utilizados em comparação aos catalisadores ácidos (MA; HANNA, 1999; SEMWAL et al., 2011).

O mecanismo mais aceito para o processo de produção do biodiesel está representado na Figura 2.

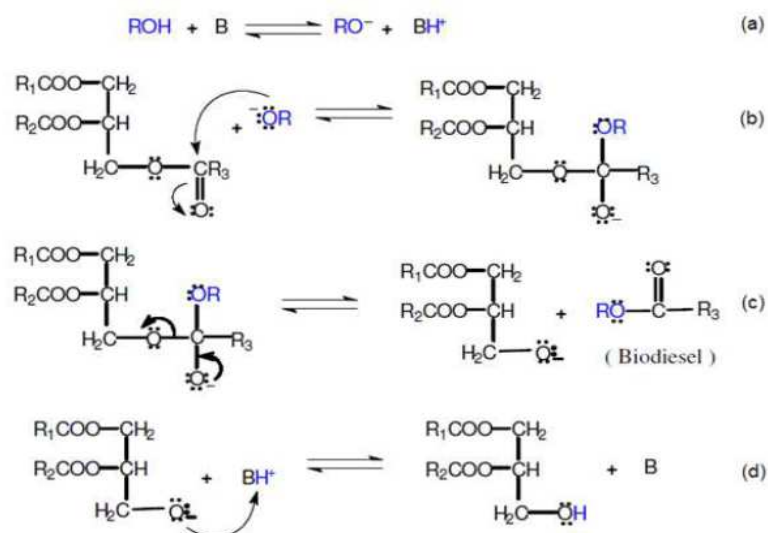


Figura 2 Mecanismo da reação de transesterificação via catálise alcalina (MARCINIUK et al., 2007)

Na etapa (a) acontece a reação da base com o álcool produzindo um alcoóxido e o catalisador protonado. Na segunda etapa ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo, gerando um complexo intermediário tetraédrico. Na etapa (c) a mesma reação prossegue com o diglicérido, em que são formados o monoglicérido e o éster. Na última etapa ocorre desprotonação do catalisador, sendo este regenerado. O catalisador reagirá com a segunda molécula do álcool, iniciando outro ciclo catalítico, até que os diglicerídeos e os monoglicerídeos sejam convertidos em ésteres monoalquílicos e glicerol, resultando na formação de três moléculas de ésteres a partir de uma molécula de triglicerídeo (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Um fator importante na reação catalisada por bases homogêneas é criar um alcoóxido nucleofílico a partir do álcool para atacar a parte eletrofílica do grupo carbonila dos triglicerídeos (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Alguns pesquisadores mostraram que, apesar de o processo de transesterificação alcalino ser mais ativo para a reação, os mesmos apresentam uma série de inconvenientes, como sensibilidade à água e aos ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, diminuição do rendimento do biodiesel, dificuldade na separação subsequente do biocombustível com o subproduto (glicerol), consumo de energia de maneira exagerada, além da geração de grandes quantidades de águas residuais, o que dificulta a produção do biodiesel com pureza desejável, acarretando uma elevação no custo final do produto desejado (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; MELLO et al., 2011; RAITA et al., 2011).

Os catalisadores ácidos comumente utilizados incluem os ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfônicos orgânicos, resinas, zircônias sulfatadas e zeólitas (GIANNAKOPOULOU et al., 2010). A transesterificação realizada com

ácidos como catalisadores é extremamente mais lenta do que a realizada com catalisadores básicos, chegando a 4.000 vezes para a mesma quantidade de catalisador, além da necessidade de maiores temperaturas, sendo indicada nos casos em que há grande quantidade de umidade e de ácidos graxos livres no óleo (ARANDA et al., 2008; MA; HANNA, 1999).

A catálise ácida é indicada para óleos vegetais com alto índice de acidez, aqueles que possuem um elevado índice de ácidos graxos livres. Apresenta, como principal vantagem, em relação à catálise básica, o fato de o catalisador não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres e, conseqüentemente, não formando o sabão no meio reacional (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

O processo de transesterificação com catálise ácida é similar à esterificação. A diferença está no reagente, que é um triglicerídeo, em vez de um ácido graxo.

Uma das principais preocupações com a produção do biodiesel por meio da rota de transesterificação é a gestão adequada do subproduto desse combustível (glicerol), uma vez que, a cada 100 kg de biodiesel produzidos, são gerados 10 kg de glicerol, surgindo a necessidade de um amplo mercado consumista para atender a toda essa gerção (LEONETTI; ARAGÃO-LEONETI; OLIVEIRA, 2012).

2.5.2 Esterificação

As reações de esterificação têm uma gama de aplicações nos diferentes ramos da indústria, como na produção de derivados de polímeros, solventes, perfumaria e agroquímicos, entre outros. Atualmente, esse processo vem despertando o interesse de um grande número de pesquisas, por ser uma metodologia alternativa para a produção de biodiesel (CARMO JÚNIOR et al., 2009).

O processo de obtenção do biodiesel por meio da esterificação consiste na reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador (ácido), resultando em ésteres metílicos ou etílicos e com formação de água como subproduto. A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brönsted ou de Lewis (CARDOSO, 2008).

A reação de esterificação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Diferente da transesterificação, na esterificação utilizam-se os ácidos graxos, em vez de triglicerídeos, na reação, o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de matérias-primas de baixo valor agregado (tais como resíduos e borras ácidas), além de não ocorrer formação de glicerol (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007). O mecanismo da reação de esterificação é apresentado na Figura 3.

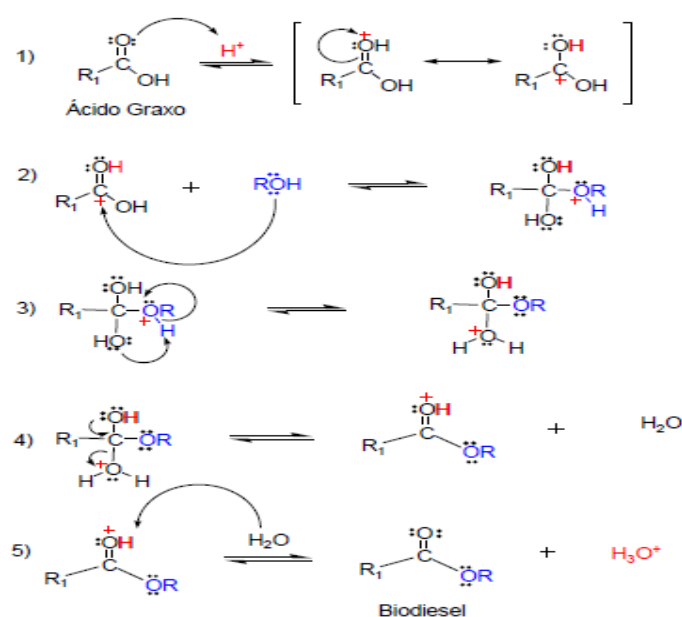


Figura 3 Mecanismo de esterificação de um ácido graxo livre (KULKARNI et al., 2006)

Como se observa na Figura 3, na etapa (a) ocorre a protonação do grupo carboxílico, resultando na formação do carbocátion, tornando-o eletrofílico e susceptível ao ataque nucleofílico do álcool na etapa (b). Nesta etapa, ocorre a formação de um intermediário tetraédrico que sofre um rearranjo intermolecular em (c) e que permite a eliminação de uma molécula de água (d). Na etapa (e) ocorrem a desprotonação do éster formado e a recuperação do catalisador.

Pode-se observar que, enquanto na transesterificação utilizam-se três moléculas de álcool para cada molécula de triglicerídeo, a esterificação obedece à estequiometria de 1 mol de álcool para cada mol de ácido graxo. Outro aspecto a ser notado é que o subproduto da reação de esterificação é a água, o que representa uma vantagem ambiental, quando se compara com a reação de transesterificação que gera o glicerol.

Portanto, o desafio atual é desenvolver catalisadores ácidos heterogêneos para o processo de esterificação que combine uma elevada atividade com fácil separação dos produtos, permitindo a obtenção de produtos e coprodutos com maior pureza, podendo agregar valor ao produto final, além de viabilizar o processo de produção (MELLO et al., 2011).

2.6 Catálise

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 consumido no processo, tornando mais rápida a obtenção do produto desejado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Em ambos os processos (transesterificação e esterificação), é necessário o uso de catalisadores, os quais auxiliam no aumento dos rendimentos em determinadas condições de trabalho (ASAKUMA et al., 2009).

A introdução de catalisadores no sistema diminui a energia de ativação e, conseqüentemente, causa um aumento na velocidade da reação, contribuindo, dessa forma, para diminuir o tempo reacional (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Quanto à natureza físico-química, os catalisadores podem ser classificados em catalisadores homogêneos e heterogêneos.

2.6.1 Catálise homogênea

Os catalisadores homogêneos constituem uma única fase ao serem dispersos sobre os reagentes.

A produção de biodiesel via catálise básica é a tecnologia mais empregada industrialmente. A reação na qual se utiliza esse tipo de catalisador é extremamente rápida, além de apresentar melhores rendimentos e seletividade. No entanto, esses catalisadores são adequados apenas para óleos refinados com baixo teor de ácidos graxos livres e umidade. Quando o conteúdo desses ácidos graxos presentes nos óleos excede a 1%-2%, ocorre a formação de emulsões e saponificações pela neutralização dos ácidos graxos livres. A formação de sabão consome o catalisador e diminui o rendimento de éster. Além disso, o sabão formado durante a reação dificulta a separação do glicerol do biodiesel e, como consequência, gera grandes quantidades de resíduos, dificultando a etapa de purificação, acarretando a elevação do custo do processo (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2011; SEMWAL et al., 2011). Em virtude desses inconvenientes, os catalisadores heterogêneos vêm sendo empregados na síntese do biodiesel com notórias vantagens técnicas e ambientais.

2.6.2 Catálise heterogênea

Catálise heterogênea é um termo químico que descreve a catálise na qual o catalisador constitui uma fase diferente dos reagentes (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Geralmente, o catalisador é sólido e os reagentes e os produtos estão na forma líquida ou gasosa e, para que ocorra a reação, um ou mais reagentes precisam se difundir sobre a superfície do catalisador que, então, irá adsorvê-los e a reação catalítica ocorrerá, levando, então, ao produto desejado.

Os catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos como uma rota alternativa, pois viabilizam a produção do biodiesel por meio de processos mais limpos e eficientes que os processos que empregam catalisadores homogêneos. O processo heterogêneo possibilita a recuperação e a reutilização do catalisador na reação em regime contínuo, permite maior facilidade de separação dos produtos no final da reação levando a uma redução significativa no volume de efluentes líquidos gerados, não favorecem nem a saponificação e nem a corrosão, além de promover tanto a reação de transesterificação como a de esterificação. Como consequência, permite a simplificação e a redução de custos no processo, devido à diminuição do número de operações associadas. Outra vantagem é a obtenção de um produto com melhor qualidade, isento de resíduos dos catalisadores, não prejudicando, dessa forma, o desempenho dos motores (SHU et al., 2010; SILVA et al., 2011; VYAS; SUBRAHMANYAM; PATEL, 2010).

A grande vantagem da catálise heterogênea ácida sobre a catálise homogênea ácida é que os ésteres monoalquílicos podem ser obtidos tanto pela esterificação de ácidos graxos como por transesterificações de triglicerídeos, possibilitando, assim, matérias-primas de baixo valor agregado, as quais contêm grandes quantidades de ácidos graxos livres, tornando, assim, o processo mais

viável, economicamente (CARMO JÚNIOR et al., 2009; VYAS; SUBRAHMANYAM; PATEL, 2010).

É importante ressaltar que vários requisitos são necessários para que materiais sólidos apresentem potencial para uso como catalisadores heterogêneos. Entre eles, podem-se citar alta área superficial, elevada seletividade, possibilidade de várias reutilizações antes da desativação, possibilidade de regeneração após a desativação, alta estabilidade térmica e elevada resistência mecânica e ao desgaste por fricção (CORDEIRO et al., 2011).

A busca por melhorias no processo de produção do biodiesel tem apontado para a síntese de novos catalisadores mais ativos e robustos, como uma das principais alternativas na produção desses combustíveis, a fim de minimizar os impactos ambientais e reduzir os seus custos. Os catalisadores heterogêneos ácidos surgem com essas características (NASCIMENTO et al., 2011).

2.7 Zeólitas HZSM-5

As zeólitas abrangem uma classe de minerais naturais e sintéticos que apresentam como principais propriedades a troca de íons e a dessorção reversível de água, tendo esta última propriedade dado origem ao nome zeólita, que deriva das palavras gregas: *zeo*, que ferve e *lithos*, pedra, ou seja, “pedra que ferve” (GUINET; RIBEIRO, 2004).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que podem ser representadas pela fórmula geral $xM_{2/n}O_xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$, em que M é o cátion de compensação, n é a valência do cátion, x+y número total de tetraedros por célula unitária e w representa a água presente nos canais e nas cavidade das mesmas (FUNGARO; SILVA, 2002). Quimicamente, são constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4

(em que T= Si, Al e outros) ligados entre si por meio de átomos de oxigênio. Zeólitas contendo somente unidade de SiO_2 são neutras, mas, quando um átomo de $\text{Si}(4+)$ é substituído por um cátion trivalente, como, por exemplo, o $\text{Al}(3+)$, gera uma carga negativa em excesso em cada átomo de alumínio na rede. Esse excesso de carga deve ser compensado por cátions para manter a neutralidade da estrutura. A composição de cada zeólita depende e varia de acordo com as condições de síntese escolhida. Com um aumento na razão Si/Al , a estabilidade hidrotérmica da zeólita aumenta (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Durantes muitos anos, as zeólitas foram utilizadas como produtos de beleza, o que foi mudado ao longo dos anos, com o advento das zeólitas sintéticas. Atualmente, têm sido amplamente utilizadas na área de catálise heterogênea, devido a algumas características peculiares que estes materiais apresentam, como:

- a) alta área superficial e capacidade de adsorção;
- b) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- c) estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- d) complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma;
- e) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas utilizadas na indústria (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Atualmente, são conhecidos mais de 160 tipos diferentes de estruturas zeolíticas, sendo muitas delas naturais. Porém, para aplicação em catálise,

apenas um pequeno número de zeólitas sintéticas é utilizado, devido à grande quantidade de impurezas que as zeólitas naturais contêm, tornando suas aplicações catalíticas limitadas.

As zeólitas são sólidos microporosos nos quais o diâmetro de poro depende do número de tetraedros no anel, classificando-se como poros pequenos, médios ou grandes, conforme Tabela 2 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Tabela 2 Classificação de algumas zeólitas comuns, de acordo com o tamanho dos poros (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)

Poros da peneira	Átomos de oxigênio na abertura do poro	Dimensão do poro (Å)	Zeólita
Pequeno	8	$d < 4,5$	A
Médio	10	$4,5 < d < 6$	ZSM-5
Grande	12	$6 < d < 9$	X, Y, β

As aberturas dos poros são limitadas por átomos de oxigênio dos tetraedros interligados e o tamanho limite da abertura do canal principal é governado pelo tamanho do anel, que pode envolver 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio, podendo alcançar um máximo de abertura com anéis regulares, como se observa na Figura 4 (WEITKAMP, 2000).

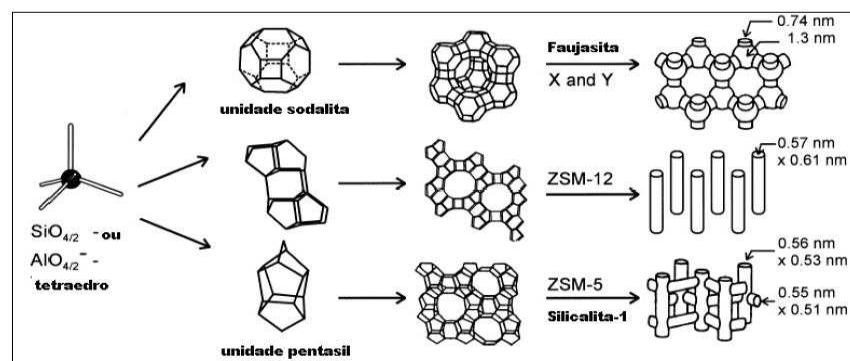


Figura 4 Unidades estruturais básicas, estruturas microporosas e dimensões de poros de algumas zeólitas: X, Y, ZSM-12, ZSM-5 (WEITKAMP, 2000)

A ZSM-5 foi sintetizada, pela primeira vez, pelo laboratório da Mobil Corporation e definida como *zeolite secony mobil-5* (em que 5 refere-se à abertura média de seus poros em Å). Pertence à família pentasil, sendo caracterizada por uma elevada razão Si/Al (entre 15 e ∞). Estas zeólitas apresentam $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ como fórmula empírica por célula unitária. A substituição do íon Si^{4+} por Al^{3+} nessa estrutura requer prótons adicionais que, por sua vez, causam um aumento na acidez da zeólita, aumentando sua atividade (CUNDY; COX, 2003).

A construção da zeólita ZSM-5 ocorre a partir de unidades de tetraedros (Figura 5a) que se associam para formar as cadeias (Figura 5b), as quais, ao combinarem-se, produzem lâminas características de zeólitas pentasil (Figura 5c). A combinação dessas lâminas dá origem à estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5. Para a zeólita ZSM-5, a combinação das lâminas se forma de tal modo que existe uma relação de inversão por centro de simetria entre todas as lâminas vizinhas. A estrutura resultante é tridimensional, de simetria ortorrômbica (GIANNETTO, 1990).

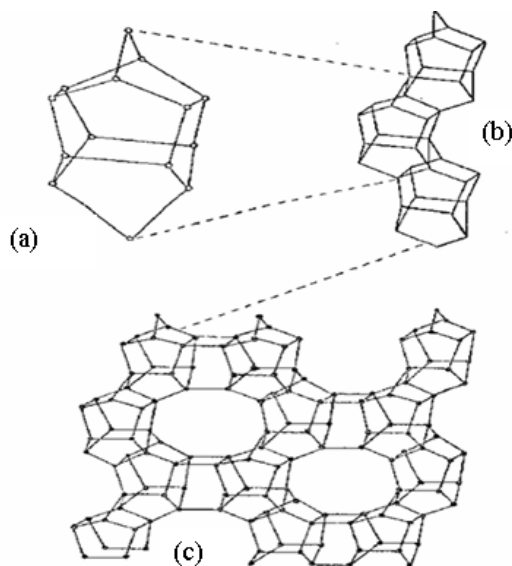


Figura 5 (a), (b) e (c) Unidade de construção da ZSM-5 (GIANNETTO, 1990)

A ZSM-5 é uma zeólita pertencente à classe de poros médios, tendo sistemas de canais de tamanho de poros entre 4,5 a 6,5Å, formados por dois tipos de anéis de oxigênio de 10 membros (BEKKUM, 2001).

O motivo pelo qual a utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos tornou-se uma tecnologia promissora foi, principalmente, por conta das vantagens que estes catalisadores apresentam em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A acidez da zeólita encontra-se no seu interior, portanto, pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Além disso, alguns tipos possuem acidez cerca de 10 milhões de vezes mais forte do que a do ácido sulfúrico concentrado (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

2.8 Os lantanídeos - cério

O cério, também conhecido como céria, é o elemento mais abundante da série dos lantanídeos ou terras raras. A configuração eletrônica do cério é $[\text{Xe}] 4f^2 6s^2$, sendo caracterizado quimicamente como tendo dois estados de oxidação: Ce^{4+} , denominado cérico e Ce^{3+} , denominado ceroso. Sua abundância na crosta terrestre é na ordem de 60 ppm, tornando-o assim o 26º elemento de maior abundância na crosta terrestre. Apesar de o cério ser o lantanídeo de maior ocorrência, é encontrado em muitos minerais somente em nível traço, como a bastinasita e a monasita. Estes são os minerais mais importantes de fonte de cério, suprimindo a maior demanda mundial deste elemento (MARTINS; ISOLANO, 2005).

O íon cérico é um poderoso agente oxidante, mas, quando associado ao oxigênio, um ligante fortemente coordenado, é completamente estabilizado, tornando-se o CeO_2 . O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério (CeO_2), também chamado céria ou óxido de cério; é estável até mesmo em forma subestequiométrica, isto é, deficiente em oxigênio (CeO_{2-x} , $0 \leq x \leq 0,4$) (PATSALES; LOGOTHETIDIS, 2003).

O dióxido de cério (CeO_2) tem estrutura tipo fluorita, sendo cúbica de face centrada (Figura 6), com duas células unitárias ao longo do eixo z, na qual o íon metálico tem coordenação igual a oito (está cercado por oito ânions O^{2-}), enquanto o íon oxigênio tem coordenação igual a quatro (liga-se a quatro íons) de cério. Esta estrutura cristalina é relativamente aberta, o que a torna susceptível a um elevado grau de desordem atômica que pode ser introduzida tanto por dopagem como por processos de redução ou oxidação. Quando o cristal é dopado por impurezas de íons di ou trivalentes, ocorre a promoção de alta concentração de vacâncias de oxigênio. Com isso, o CeO_2 é um condutor elétrico misto, isto é, condutor eletrônico e iônico e a condutividade eletrônica é

proporcional à temperatura e à pressão parcial de oxigênio (CATALUÑA et al., 2001; CROCHEMORE; SOUZA, 2009).

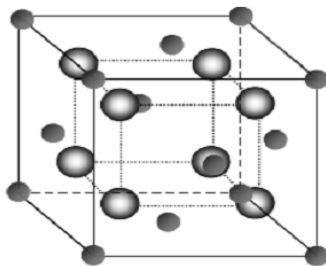


Figura 6 Estrutura fluorita do CeO₂ (ABREU, 2008)

Os óxidos de terras raras têm sido amplamente estudados como promotores estruturais e eletrônicos, com o objetivo de melhorar a atividade, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores. Dentre estes óxidos, o mais empregado na indústria de catalisadores é o CeO₂, sendo um material tecnologicamente importante, com propriedades notáveis utilizadas num certo número de aplicações (TROVARELLI; LEITENBURG; BOARO, 2006). Seu uso em catálise tem atraído muita atenção nos últimos anos, em virtude de sua alta abundância, combinada com sua excelente atividade catalítica para uma série de reações e aplicações. Entre elas podem-se citar metalurgia, vidros e cerâmicas, catálise na oxidação de poluentes, materiais luminescentes, sensores de gás, células combustíveis, inibidor de corrosão para alumínio e aço inoxidável, remoção da fuligem da exaustão dos motores a diesel, aditivos de catalisadores para combustão e processo e reações redox (BAMWENDA; ARAKAWA, 2000; JACOBS et al., 2005; TROVARELLI; LEITENBURG; BOARO, 2006).

2.9 Catalisadores heterogêneos sulfatados

Os óxidos metálicos, quando são sulfatados, apresentam maior atividade catalítica, devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos. A incorporação de superacidez em óxidos metálicos tem atraído considerável atenção e vem se tornando uma área de pesquisa bastante atrativa, pois o processo de sulfatação conduz a uma elevação na área superficial e a um aumento de volume no diâmetro médio dos poros presente no material (NODA et al., 2005). Nas últimas décadas, grandes variedades de óxidos metálicos sulfatados têm recebido atenção especial devido à forte acidez superficial e à elevada atividade catalítica, mesmo em brandas condições de temperaturas, em uma variedade de reações, tais como a isomerização, a desidratação, a alquilação, a acilação, a esterificação, a condensação, a nitração e a ciclização, entre outras (REDDY et al., 2010). Além disso, os sólidos superácidos podem diminuir os problemas associados à corrosão, reduzindo a poluição ambiental (YU et al., 2009).

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. Entre os vários catalisadores heterogêneos ácidos disponíveis (óxidos metálicos sulfatados), especialmente o $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ e o $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ têm atraído substancial atenção, devido ao seu potencial promissor na produção de biodiesel e às grandes aplicações industriais (ZHAI et al., 2011).

A superacidez desses materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos de sítios ácidos de Lewis e ambos tendem a aumentar a acidez do catalisador. O sítio ácido de Lewis aparece devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica

deficiente de elétrons. Já os sítios ácidos de Brønsted são formados pela presença de sulfato na amostra, como pode ser visualizado na Figura 7 (NODA et al., 2005).

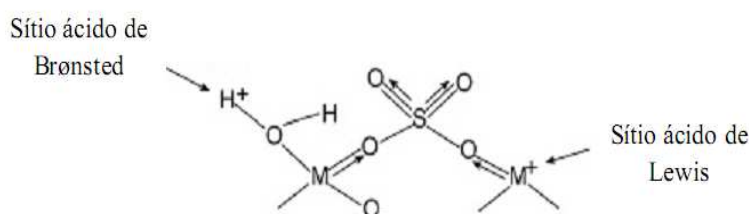


Figura 7 Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxido metálico sulfatado. Adaptado de Noda et al. (2005)

Os fatores experimentais que influenciam a formação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis são o método de preparação, o teor de sulfato e a temperatura de calcinação (NODA et al., 2005).

Alguns autores têm realizado pesquisas com aplicação de óxidos metálicos sulfatados como catalisadores para o processo de produção de biodiesel. Garcia et al. (2008) utilizaram a zircônia sulfatada como catalisador na esterificação do ácido oleico, utilizando rotas metálicas e etílicas na obtenção do produto desejado. O catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ foi obtido pelo método livre de solvente e forneceu conversões de 98% na metanólise e de 92% na etanólise do óleo de soja, ambas realizadas a 120 °C, por 1 hora, com 5% de catalisador. Sob estas mesmas condições, a esterificação metálica do ácido oleico se completou em 2 horas. No entanto, os resultados foram bem mais modestos quando o catalisador foi obtido pelo método de precipitação tradicional, sendo obtidas conversões de apenas 8,5% em ésteres metálicos a partir do óleo de soja.

Os catalisadores de óxido de titânio sulfatado foram sintetizados pelo método sol-gel, por Almeida et al. (2008). Os catalisadores superácidos $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ foram sintetizados com diferentes concentrações de ácido sulfúrico como

fonte de sulfato, nomeados TS-5, TS-10, TS-20 (em que 5, 10 e 20 representam a razão molar $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) e foram testados na transesterificação de óleo de soja e de mamona em reator fechado, a 120 °C, durante 1 hora. A relação sítios de Brönsted/sítios de Lewis diminuiu com o aumento da razão molar $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$. Para a reação com óleo de soja, os catalisadores TS-5 e TS-10 apresentaram rendimentos de 40% e 30%, respectivamente. Já para a reação com óleo de mamona, os rendimentos foram de 25% e 20%, para os catalisadores TS-5 e TS-10, respectivamente.

A zircônia sulfatada (SZr) foi sintetizada por um método seco descrito por Sun et al. (2005, citados por BRUM et al., 2011). O catalisador foi testado na esterificação do ácido láurico. Os ensaios foram realizados na temperatura de 70 e 100 °C, tempo de contato de 0,5, 1, 2, 3, 4 e 6 horas e quantidade de catalisador variando em 2% e 10%. A zircônia sulfatada apresentou um excelente desempenho como catalisador, mesmo em baixa temperatura. As melhores conversões (98%) para o catalisador testado foram obtidas quando se utilizou massa de catalisador de 10%, temperatura reacional de 100 °C e 2 horas de reação.

Jiang et al. (2008) sintetizaram diferentes catalisadores, como H_2SO_4 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, preparados por diferentes métodos, em que se utilizou um sal precursor para a obtenção do óxido, seguida de impregnação, sendo denominado $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ mesoporoso e um segundo método, em que se impregnou ácido sulfúrico no óxido comercializado, com denominação $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$. Os catalisadores foram testados na reação de esterificação, à temperatura de 130 °C, utilizando razão molar ácido salicílico/álcool isoamílico de 1/4, e nos tempos de 3, 4 e 5 horas. Os testes catalíticos mostram que o catalisador sólido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ mesoporoso apresentou maior atividade catalítica entre os catalisadores testados, obtendo-se conversão de 94,6%, após 5 horas de reação.

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ apresenta resultados promissores na transesterificação de óleo de palma bruto e óleo de coco, com 90,3% e 86,3% de rendimento em ésteres metílicos, respectivamente. No entanto, quando o óxido de zircônio não sulfatado foi utilizado como catalisador, os rendimentos foram de apenas 64,5% (óleo de palma) e 49,3% (óleo de coco), em ésteres metílicos.

Peng et al. (2008) avaliaram a conversão em biodiesel de diversos óleos vegetais, com variadas concentrações de ácidos graxos livres (18% a 86%), utilizando, como catalisador ácido, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Os autores verificaram eficácia do catalisador nas reações de transesterificação e esterificação, bem como sua estabilidade catalítica no reuso. O catalisador se mostrou efetivo para todos os tipos de óleo e não foi influenciado negativamente com o aumento da acidez. Pelo contrário, quanto maior a concentração de ácidos graxos livres, maior a conversão em ésteres metílicos. As melhores condições de operação, com conversões próximas a 95%, foram realizadas na temperatura de 200 °C, com 3% (m/m) de catalisador, razão molar álcool/óleo de 9/1, em 6 horas de reação. O catalisador se mostrou eficiente, sendo reutilizado quatro vezes, sem perda significativa de atividade.

Park et al. (2010) avaliaram a atividade catalítica na reação de esterificação de ácidos graxos livres para ésteres metílicos de ácidos graxos, utilizando como catalisadores os óxidos WO_3/ZrO_2 . A conversão dos ácidos graxos foi comparada com a dos catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ e amberlyst-15, sob condições de reações otimizadas. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: temperatura de 75 °C, tempo de reação de 2 horas, razão molar óleo/álcool de 1/9, utilizando 0,29 g de catalisador por mL de óleo e velocidade de agitação de 800 rpm. Todos os catalisadores mostraram conversão de, aproximadamente, 93%.

Moreno et al. (2011) avaliaram o desempenho do catalisador óxido de estanho puro e o mesmo sulfatado na reação de esterificação de ácidos graxos

livres com etanol, contendo diferentes teores de sulfato (0,13%, 0,3% e 0,45% m/m), a partir do óxido de estanho hidroxilado pelo método de precipitação, seguido por troca dos grupos OH⁻ por espécies SO₄²⁻, usando solução de ácido sulfúrico. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C. A atividade catalítica desse material foi testada na razão molar óleo/álcool de 1/10, à temperatura de 80 °C. Os autores observaram que os grupos sulfatos aumentaram a área superficial específica e a estabilidade térmica dos catalisadores. Os autores também observaram correlação direta entre a quantidade total de grupos ácidos e a atividade catalítica do óxido de estanho sulfatado na reação de esterificação do ácido oleico. A conversão de ácido oleico e a acidez da superfície foram máximas quando o teor de sulfato e a temperatura de calcinação foram de 0,3% (m/m) e 600 °C, respectivamente.

Rattanaphra et al. (2011) avaliaram a esterificação do ácido mirístico com metanol na presença de triglicerídeos, usando a zircônia sulfatada preparada pelo método de solvente livre como catalisador heterogêneo. Os efeitos da temperatura da reação (120-170 °C), quantidade de catalisador (1%-3% em massa) e razão molar óleo/álcool (1/4 e 1/20) na conversão do ácido mirístico foram investigados. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo cinético homogêneo de pseudo-segunda ordem. Segundo os autores, zircônia sulfatada preparada apresentou alta atividade catalítica para esta reação. Também foi encontrada baixa energia de ativação, no intervalo de temperatura analisado.

Observa-se que, dentre os trabalhos citados na literatura, não foram encontrados estudos da utilização de catalisadores de óxido de cério sulfatado suportados em zeólitas na reação de esterificação de óleos vegetais, utilizando o metanol como reagente. Dentre os lantanídeos, o cério foi escolhido em virtude das inúmeras vantagens que apresenta frente aos demais, além de ser comercialmente disponível e de fácil manuseio.

A motivação deste trabalho foi avaliar o efeito destes catalisadores em relação aos tradicionais, além de contribuir para o desenvolvimento sustentável do processo de produção do biodiesel pelo desenvolvimento de tecnologias inovadoras com o uso de novos catalisadores. Diante dos crescentes desafios econômicos e ambientais, é de suma importância o desenvolvimento de catalisadores "limpos" para a produção de biodiesel, que combinem uma conversão máxima aos ésteres correspondentes, com reduzida geração de resíduos, e os materiais propostos surgem com essas características.

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 Preparação dos catalisadores

O óxido de cério (CeO_2) foi preparado de acordo com o trabalho realizado por Silva et al. (2011). O sulfato de cério amoniacal di-hidratado $[(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (ALDRICH) foi utilizado como precursor. Adicionaram-se, lentamente, 250 mL de solução de $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,158 mol L^{-1} (F. MAIA), a solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 5 mol L^{-1} (F. MAIA) em excesso, para garantir que todo o sal reagisse e levasse à formação de $\text{Ce}(\text{OH})_4$. 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 tipo II, seco a 100 °C, por 12 horas e calcinado em mufla, a 500 °C, durante 12 horas a uma taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1} , obtendo-se, assim, o óxido de cério (CeO_2). O CeO_2 preparado foi caracterizado e utilizado sem qualquer tratamento nos testes catalíticos, para observar se as modificações propostas neste trabalho causariam algum efeito positivo na sua atividade na reação de esterificação.

O óxido de cério sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$) foi preparado pelo método de impregnação (VIEIRA et al., 2013), adicionando-se lentamente 150 mL de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 mol L^{-1} (Vetec) a 15 g de CeO_2 . O sistema foi mantido sob agitação constante, por 3 horas, à temperatura ambiente. O sólido resultante foi filtrado, lavado até pH neutro e seco em estufa, a 100 °C, por 12 horas. O material seco foi, então, calcinado em um calcinador (Termolab Equipamentos Ltda), a 350 °C e 600 °C, por 3 horas, sob fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

A zeólita HZSM-5 sintética foi fornecida pela empresa Zeochem e, para os testes, passou apenas por aquecimento, a 120 °C, por 24 horas, para a

eliminação de umidade. Para a preparação dos catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 10g de HZSM-5 e 1,0g de CeO_2 , foram adicionados, lentamente, 110 mL de ácido sulfúrico a 0,5 M e 3,0 M e mantidos sob agitação constante, por 3 horas, à temperatura ambiente. O material resultante foi seco e calcinado, às temperaturas de 350 e 600 °C, nas mesmas condições descritas anteriormente.

3.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG - 60H. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}), taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e faixa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente) a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Biomateriais da UFLA.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)/Espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS)

As amostras foram montadas em stubs, metalizadas em aparelho evaporador de carbono modelo Union CED 020 e observadas em microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40 XVP Zeiss e qualificadas/quantificadas, quanto à composição química, por espectroscopia de energia dispersiva por raios X, no aparelho Quantax XFlash 5010 Bruker. Um *software* dedicado permite obter a identificação e a quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras. O limite de detecção é da ordem de 0,5 at. Esta

análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFLA.

3.2.3 Difração de raios x (DRX)

O objetivo deste estudo foi acompanhar a variação da cristalinidade das amostras, de acordo com os tratamentos realizados. O estudo foi realizado via difração de raios X em um difratômetro da Phillips com variação angular de 2θ , radiação de $\text{CoK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$, com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, passo de varredura de $1,0 \text{ }^\circ\theta \text{ min}^{-1}$, numa região de 5 a 75° . Esta análise foi realizada no laboratório de Geoquímica da UFLA

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

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Bruker Vertex 70V, com faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Os espectros de absorção de IV foram obtidos com pastilhas de KBr, todas elas contendo 200 mg de KBr e 2 mg da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

3.3 Obtenção do biodiesel testes catalíticos

Para os testes catalíticos foi utilizado o ácido oleico (VETEC) como molécula modelo. O produto (oleato de metila) foi obtido por meio da rota metílica, usando metanol com 99,9% de pureza (J.T. BAKER). Os experimentos foram realizados em batelada, em diferentes temperaturas, em que variadas

quantidades de ácido oleico e catalisador foram adicionadas a recipientes de vidro contendo 5 mL de metanol. O sistema foi lacrado e as reações foram conduzidas em um banho de silicone com agitação e aquecimento constante. A quantidade de catalisador utilizada foi calculada em relação à massa de ácido oleico. As condições testadas para se obter a maior porcentagem de conversão de ácido oleico a oleato de metila foram as seguintes:

- a) temperatura do sistema: 50 °C, 75 °C e 100 °C;
- b) tempo de contato: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 6; 10; 18 e 24 horas;
- c) % de catalisador: 5%, 10% e 15%;
- d) relação molar ácido oleico/álcool: 1:10, 1:20 e 1:45.

Em tempos determinados, uma alíquota de 10 µL era retirada, diluída em 1.000 µL de hexano (SYNTH) e analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), nas condições apresentadas no item 3.6. O catalisador foi removido e avaliado quanto a uma possível reutilização no final da reação.

3.4 Avaliação da lixiviação dos catalisadores

De acordo com os testes obtidos nas melhores condições, realizou-se o teste de lixiviação. Foi realizada uma reação de 2 horas, a 100 °C, dividida em duas etapas.

Na primeira etapa, os catalisadores foram agitados, com metanol e ácido oleico, a 100 rpm, à temperatura de 100 °C. Após 30 minutos, a amostra foi centrifugada (Centrífuga Sigma Laborzentrifugen), por 5 minutos, a 3.000 rpm e o catalisador retirado do sistema. Na segunda etapa, na ausência de catalisador,

os produtos obtidos na primeira etapa da reação entre o metanol e ácido oleico continuaram a reagir por mais 90 minutos.

Em ambas as etapas, uma alíquota de 10 μL foi retirada, diluída em 1.000 μL de hexano e analisada no GC-FID.

Em paralelo, foram realizadas duas reações diretas de 2 horas: uma com catalisador e a outra sem a presença do mesmo (branco), nas mesmas condições reacionais apresentadas para o teste de lixiviação.

3.5 Reciclagem dos catalisadores

Uma das grandes vantagens do uso de catalisadores heterogêneos é a possibilidade de reutilização. 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 frescos, o que foi realizado de duas formas.

Após a primeira reação, os produtos formados foram retirados do sistema e os catalisadores foram lavados com hexano, na proporção de 1:15 (para cada 1 g de catalisador, foram utilizados 15 mL de hexano para a lavagem). 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. Esse procedimento foi realizado para três reações consecutivas.

A fim de avaliar se o uso de solvente de lavagem era necessário, um segundo teste foi feito com os catalisadores, sendo os mesmos submetidos apenas à secagem, a 110 °C, por 24 horas, após toda a retirada dos produtos e reagentes. Esse procedimento foi realizado para três reações consecutivas.

3.6 Análises cromatográficas

A quantificação do oleato de metila foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID), em um aparelho Agilent Technology 7890 A, no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

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 °C, seguida de aquecimento até 250 °C, a 10 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 1 minuto (sendo o tempo total de corrida de 28,714 minutos), temperatura do injetor: 250 °C, temperatura do detector FID: 375 °C, gás carreador hélio (1,1 mL min⁻¹), taxa de split 1:20 e volume injetado de 1 µL.

A quantificação foi feita pelo método da padronização interna, com o padrão de tricaprilina (10 g L⁻¹). A curva analítica foi construída por diluições de uma solução estoque contendo 10 g L⁻¹ do padrão de oleato de metila em hexano. A curva analítica foi obtida por regressão linear, plotando-se a área média do pico do oleato dividido pela área média da tricaprilina *versus* número de mols de cada concentração de oleato de metila (de acordo com os cromatogramas do anexos). As porcentagens de conversão do ácido oleico a oleato de metila foram calculadas por meio da área de cada pico formado durante as reações, nas diferentes condições propostas no item 3.3.1 e de acordo com a equação 1.

$$\% \text{Conversão} = 1 - \frac{(N_{\text{Totaléster}}) - (N_{\text{finaléster}})}{(N_{\text{Totaléster}})} \times 100 \quad (1)$$

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

A estequiometria reação é de 1 mol de ácido oleico para 1 mol de oleato de metila. Como o metanol utilizado estava em excesso, a quantidade de éster formado no final da reação ($N_{\text{Finaléster}}$) foi igual à quantidade de ácido oleico adicionado no início da reação. O número de mol total ($N_{\text{Totaléster}}$) de oleato de metila formado foi calculado de acordo com o número de mol de ácido oleico adicionado para cada reação.

3.7 Preparo da solução do padrão interno

Prepararam-se 10 mL de solução de tricaprilina (SIGMA ALDRICH) na concentração de 10 g L^{-1} , empregando-se o hexano como solvente. A tricaprilina foi escolhida como padrão interno porque, nas condições de análise, seu tempo de retenção é adequado para que não ocorra interferência com os ésteres metílicos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações físico-químicas dos catalisadores

4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

Os catalisadores foram analisados por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), a fim de verificar a estabilidade térmica. Nos Gráficos 1 e 2 estão apresentados os resultados das análises térmicas para os diferentes catalisadores. Em geral, observa-se que todos os catalisadores da mesma série mostraram perdas de massas similares.

O óxido de cério (Gráfico 1A) apresentou um pico largo endotérmico entre 190 e 450 °C, correspondente à perda de massa, a 90-190 °C, atribuída à perda de moléculas de água adsorvidas e à perda de massa entre 190-580 °C, atribuída à perda de moléculas de água absorvidas e dos cristais, devido à desidratação gradual do óxido de cério e de material volátil (MEI et al., 2006; ZHU et al., 2012). O pico exotérmico a 650 °C, correspondente à perda de massa entre 580-700 °C, está associado à cristalização de CeO₂ (ZHU et al., 2012). A perda de massa entre 700-900 °C e o pico endotérmico de 700 °C são referentes à decomposição de grupos sulfato do precursor (TWU et al., 1997).

Os catalisadores sulfatados (Gráficos 1B e 1C) apresentaram perdas de massa semelhantes ao óxido de cério. A perda de massa entre 700-900 °C pode indicar, também, a decomposição de grupos sulfato adsorvidos na superfície do sólido durante a etapa de sulfatação (TWU et al., 1997), indicando que o processo de sulfatação proposto no trabalho foi alcançado.

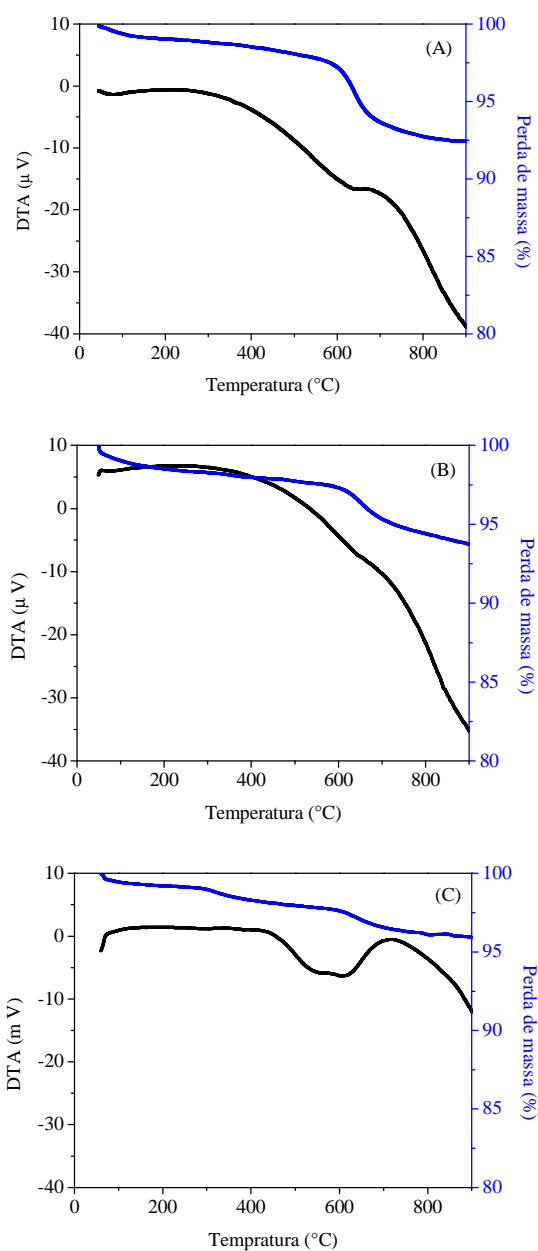


Gráfico 1 ATG/DTA dos catalisadores: (A) CeO_2 , (B) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M- 350 °C, (C) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-600 °C

O gráfico 2A da HZSM-5 apresentou um termograma estável, com pequena perda de massa relativa a moléculas de água adsorvida. A decomposição desse aluminossilicato acontece em temperaturas superiores a 1.000 °C

A pequena perda de massa ocorrida em torno de 100-200 °C, apresentada nos gráficos 2B, 2C, 2D e 2E, pode ser referente à perda de água e de alguns gases adsorvidos na superfície dos catalisadores estudados.

A perda de massa por decomposição dos grupos sulfatos na faixa de temperatura entre 650-700 °C é superior para os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C (2D) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-600 °C (2E), quando comparados com os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-350 °C (2B) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-600 °C (2C). Essa diferença de perda de massa, neste intervalo de temperatura, pode ser atribuída à elevação na concentração do agente sulfatante. Como mais grupos sulfatos estariam disponíveis, maior seria a perda de massa referente a estes grupos. Ainda na análise do gráfico 2 (D) e (E) é possível observar diferentes perdas de massa dos grupos sulfato. Essa perda de massa em temperaturas mais baixas indica grupos sulfatos fracamente ligados, enquanto o pico a temperaturas elevadas é atribuído a sulfato fortemente ligado (WARD; KO, 1994). Comportamento semelhante foi obtido por Noda et al. (2005), utilizando, como catalisador, o $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ em reações de isomerização. Os resultados mostraram diferentes intervalos de temperatura de perda de sulfato, correspondendo a grupos sulfatos ligados a diferentes tipos de sítios ácidos.

Em temperaturas superiores a 750 °C, a decomposição de grupos sulfatos é completa, passando a existir somente CeO_2 (TWU et al., 1997). De acordo com os resultados, os catalisadores se mostram estáveis na faixa de temperatura empregada nos experimentos (350 °C e 600 °C).

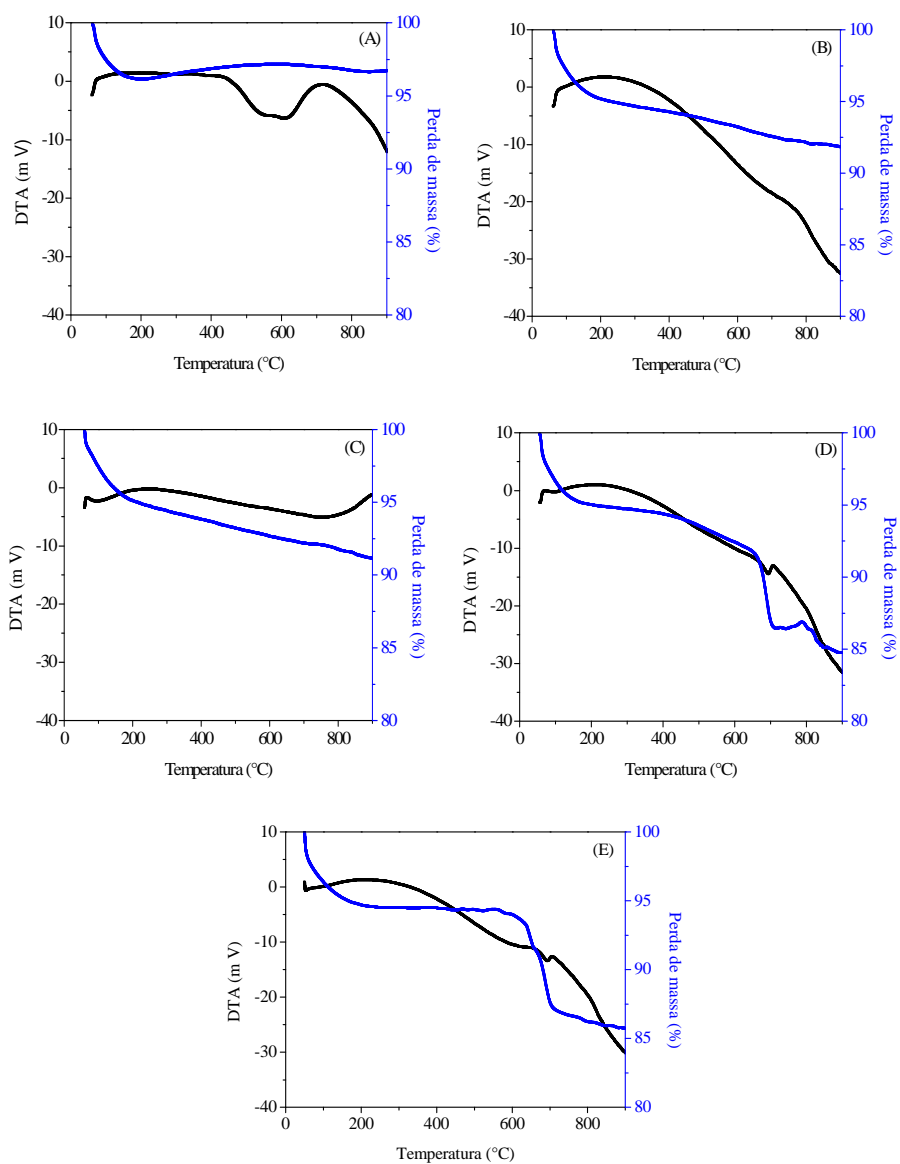


Gráfico 2 ATG/DTA dos catalisadores: (A)HZSM-5, (B) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-350 °C, (C) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-600 °C, (D) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C, (E) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-600 °C

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS)

Os sistemas de MEV equipados com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) possibilitam a análise composicional dos materiais, sendo possível a quantificação dos elementos presentes em porcentagem atômica e mássica. As características físicas dos catalisadores preparados foram analisadas por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios X, em três regiões distintas da mesma pastilha, tendo sido possível determinar quantitativamente as proporções atômicas e mássicas dos constituintes presentes nos materiais.

Além da análise com a composição química das amostras, o sistema MEV-EDS gera uma imagem da região analisada, obtendo-se, dessa forma, um "mapa" da região do catalisador estudado. Estes "mapas" podem ser visualizados na Figura 8, na qual é possível observar variações mínimas de composição nas diferentes regiões de cada catalisador, indicando uma distribuição bastante homogênea. Na Figura 9 apresenta-se o espectro da energia dispersiva de raios X do óxido de cério.

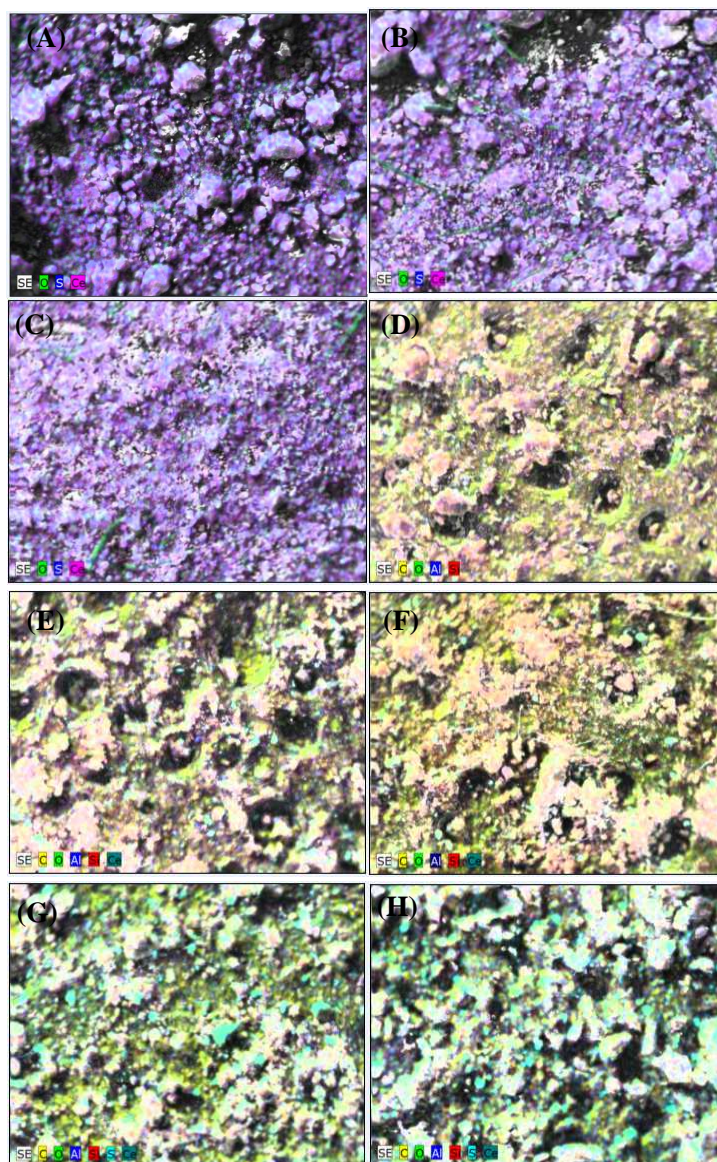


Figura 8 Mapas dos catalisadores obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)/espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS). (A) CeO_2 , (B) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-350 °C, (C) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-600 °C, (D) HZSM-5, (E) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-350 °C, (F) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-600 °C, (G) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C, (H) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-600 °C

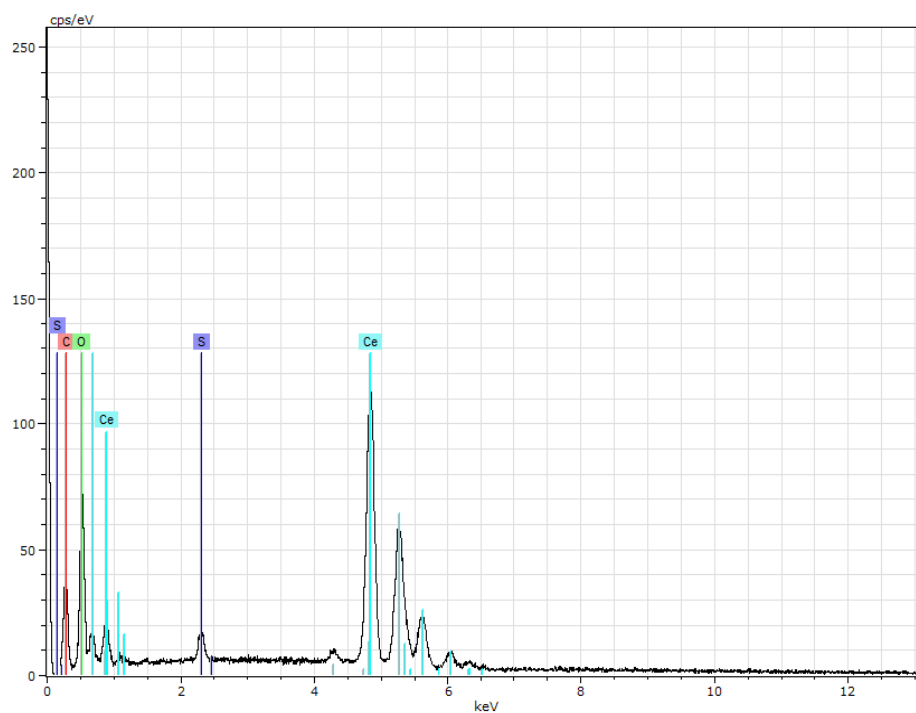


Figura 9 Espectro de energia dispersiva de raios X (EDS) para o CeO₂

Os resultados dos demais catalisadores estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Análise composicional, em termos do percentual mássico (%) obtido a partir da análise de EDS dos catalisadores

Catalisador	Composição mássica (%)				
	O	S	Ce	Si	Al
CeO ₂	17,28	0,51	80,14	–	–
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M- 350 °C	18,80	0,78	75,63	–	–
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M -600 °C	16,69	0,68	80,81	–	–
HZSM-5	52,45	–	–	42,50	4,53
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM 5 0,5M-350 °C	50,50	–	5,56	40,30	3,64
SO ₄ ²⁻ / CeO ₂ /HZSM 5 0,5M-600 °C	49,78	–	6,64	39,51	4,07
SO ₄ ²⁻ / CeO ₂ / HZSM 5 3,0M-350 °C	51,07	2,96	5,05	37,49	3,44
SO ₄ ²⁻ / CeO ₂ /HZSM 5 3,0M -600 °C	51,87	2,80	3,27	38,84	3,22

O espectro apresentado na Figura 9 indica a presença de cério, oxigênio, enxofre e carbono. Acredita-se que o enxofre existente no catalisador seja residual do sal de origem, uma vez que a quantidade encontrada foi baixa. Já o carbono apresentado no espectro é decorrente do processamento de produção do stabs para a caracterização da amostra. Para os catalisadores SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 0,5M-350 °C e SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 0,5M-600 °C, a composição percentual mássica não está de acordo com o esperado, uma vez que não apresentaram teor de enxofre. Isso pode ser atribuído à metodologia utilizada, em que, para cada 10 g de zeólitas, utilizou-se, como suporte, 1 g de CeO₂ (razão de 10:1). O enxofre pode estar contido no material, porém, em baixa quantidade, uma vez que a sensibilidade do aparelho detecta quantidade superior a 0,5%. Para os demais catalisadores, os resultados estão de acordo com o esperado, com relação a todos os componentes.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, pode-se observar que os componentes (Ce, S e O) obtidos na preparação do óxido de cério (CeO₂)

estão de acordo com o esperado. O enxofre existente na amostra de CeO_2 pode ser residual, pois, como relatado anteriormente, o sal utilizado na preparação do óxido foi $(\text{NH}_4)_4 \text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o que pode ser confirmado pelos resultados de TG/DTA.

4.1.3 Difração de raios X

A principal aplicação da difração de raios X (DRX) refere-se à identificação de compostos cristalinos. Nas Figuras 10 e 11 apresentam-se os difratogramas dos catalisadores investigados.

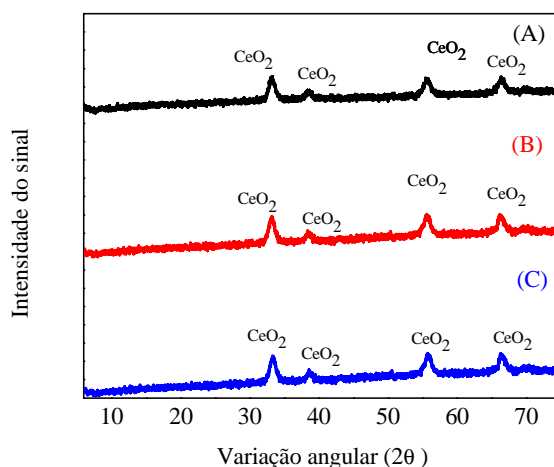


Figura 10 Difratogramas do (A) CeO_2 , (B) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-350 °C, (C) $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-600 °C

O teste padrão de DRX revelou que os picos cujas reflexões localizadas em valores de 2θ correspondentes a 32,98°, 38,29°, 55,80° e 66,43° são característicos do óxido de cério cristalino (ARUL et al., 2011; DENG et al., 2011). Conforme se observa na Figura 10, os perfis dos difratogramas foram semelhantes, exibindo os mesmos picos característicos com pequenas mudanças

na intensidade e nos valores de 2θ correspondentes. Tais resultados permitem inferir que o óxido de cério passou por uma desorganização estrutural mínima quando submetido ao processo de sulfatação e calcinação.

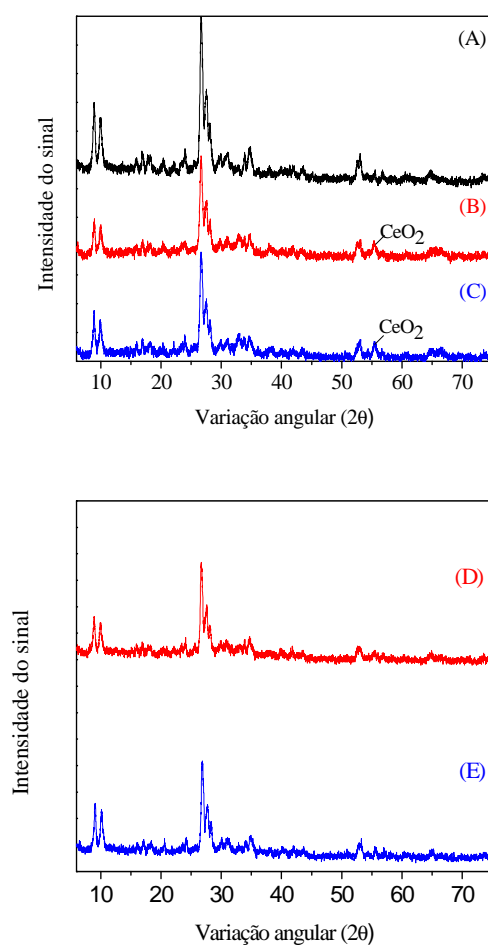


Figura 11 Difrátogramas (A) HZSM-5, (B) SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 0,5M-350 °C, (C) SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 0,5M-600 °C, (D) SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 3,0M-350 °C, (E) SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 3,0M-600 °C

Para a zeólita (Figura 10A) o teste padrão de difração de raios X revelou que os picos, cujas reflexões localizadas em valores de 2θ correspondentes a

8,94°, 9,98°, 20,43°, 22,19°, 23,95°, 26,78°, 29,81°, 31,03° e 34,06°, são característicos da HZSM-5 cristalina (LIU; OHNISHI; ICHIKAWA, 2003).

O processo de sulfatação promoveu uma redução na intensidade dos picos característicos da zeólita, observando-se uma diminuição progressiva com o aumento da concentração do agente sulfatante. Também é possível observar que as amostras impregnadas com o $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M (B e C) apresentaram difratogramas com o pico localizado em $2\theta = 55,8$, característico do CeO_2 . Porém, para as amostras impregnadas com $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 3M (D e E), observa-se que o pico referente ao CeO_2 diminuiu. Essa redução na intensidade do pico pode ser explicada pela presença de volumosos grupos sulfatos sobre a superfície do óxido, ocultando sua cristalização (MORENO et al., 2011). Os íons sulfatos presente nos catalisadores inibem a migração de partículas na reorganização interna do sólido e, como consequência, reduzem a cristalinidade da amostra.

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

No Gráfico 3 apresentam-se os espectros dos catalisadores à base de CeO_2 . Analisando-se os espectros, observa-se uma banda na região de 3.357 cm^{-1} , atribuída a ligações (O-H), referentes a moléculas de água adsorvidas. A banda em 1.645 cm^{-1} é típica de vibrações de alongamento e deformação de moléculas de água (STUART et al., 1999 citados por PEREIRA et al., 2008). A banda observada em 485 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração de alongamento da ligação Ce-O (GUPTA et al., 2010). Segundo Noda et al. (2005), o íon sulfato livre apresenta uma banda intensa em, aproximadamente, 1.100 cm^{-1} . No presente trabalho, uma banda intensa em 1.111 cm^{-1} foi observada, indicando a presença de grupo sulfato residual no preparo do catalisador (item 3.1).

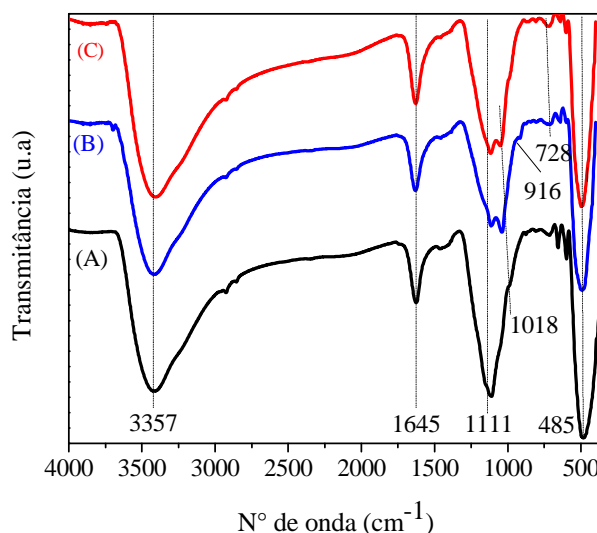


Gráfico 3 Espectros de FTIR dos catalisadores (A) CeO_2 , (B) SO_4^{2-} 0,5M-350 °C e (C) SO_4^{2-} 0,5M-600 °C

A banda em 1.645 foi associada a vibrações com grupos sulfatos na superfície do sólido e com terminal OH, que são características de metais sólidos, respectivamente (NAVARRETE; LÓPEZ; GÓMEZ, 1996). As bandas encontradas nas regiões de 1.018, 1.111 e 971 cm^{-1} , presentes nos espectros dos óxidos sulfatados, confirmaram a presença de grupos sulfatos. Essas bandas foram designadas em vibrações de alongamento S-O assimétricos e simétricos, respectivamente (JUNG; GRANGE, 2000; NODA et al., 2005).

De acordo com Yadav e Nair (1999) e com os resultados obtidos na análise termogravimétrica deste trabalho, os grupos sulfatos, quando submetidos à elevação de temperaturas, se decompõem. Essa afirmação é corroborada pelo desaparecimento da banda em 916 cm^{-1} , para o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M, em que a temperatura de calcinação foi de 600 °C. É possível observar também uma diminuição na intensidade das bandas, referente aos grupos sulfatos, após os

catalisadores serem submetidos a tratamento térmico, confirmando a decomposição desses grupos.

No Gráfico 4 apresentam-se os espectros de FTIR dos catalisadores à base de $\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$. Observa-se que a HZSM-5 apresenta uma banda larga e intensa próximo a 3.443 cm^{-1} , referente a vibrações de deformação do grupo axial de OH do grupo Si-OH, os quais ocorrem na região de $3.700\text{-}3.200\text{ cm}^{-1}$. A banda na região 1.641 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações deformacionais de molécula de água. As bandas em 1.233 e 1.081 cm^{-1} representam os estiramentos assimétricos internos e externos dos grupos siloxanos Si-O-Si. Este deslocamento de frequência deve ser provocado pelo alto teor de sílica. A banda relativa a região 797 cm^{-1} representa os estiramentos simétricos dos grupos siloxanos Si-O-Si (NORONHA, 1995). A banda em 559 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação Si-O-Al (HILDEBRANDO et al., 2009); essa mesma banda também define a presença de anéis duplos de cinco membros pertinentes da estrutura porosa tridimensional da zeólita (HAN et al., 2007). A banda em torno de 455 cm^{-1} identifica a vibração Al-O (SOUZA et al., 2000). As frequências vibracionais observadas e suas atribuições são resumidas na Tabela 4.

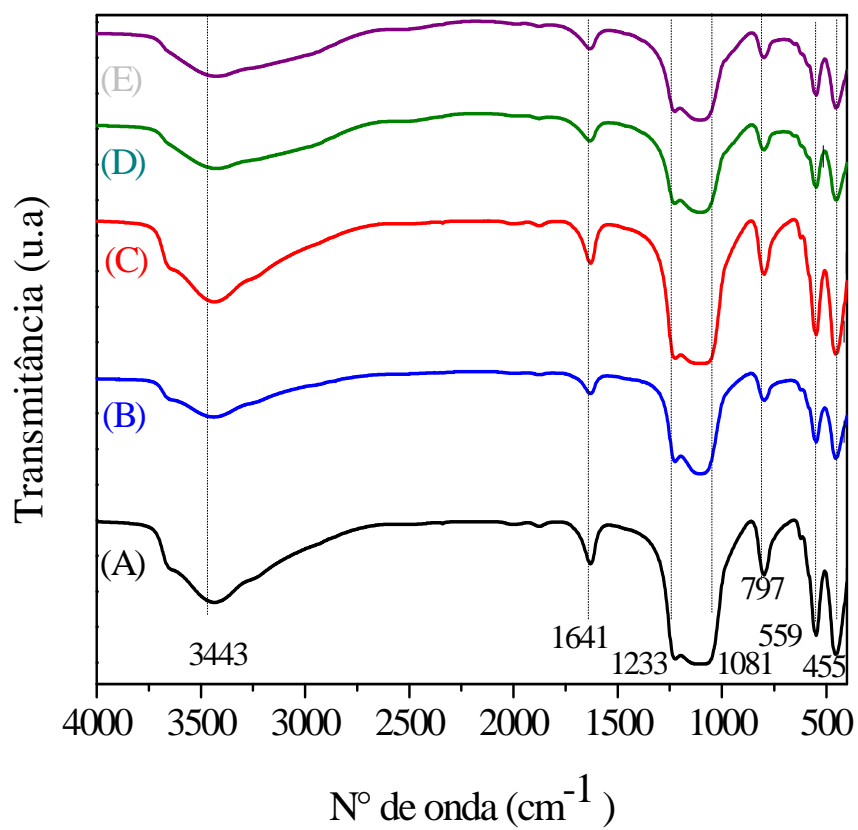


Gráfico 4 FTIR da (A) HZSM-5, (B) SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 0,5M-350 °C (C), SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 0,5M- 600 °C, (D) SO₄²⁻/ CeO₂/ HZSM-5 3,0M-350 °C e (E) SO₄²⁻/ CeO₂/HZSM-5 3,0M-600 °C

Tabela 4 Dados relativos das frequências vibracionais observadas e atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho da zeólita HZSM-5

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3443	Deformação do grupo axial de OH do grupo Si-OH
1641	Vibrações deformacionais de molécula de água.
1233	Estiramento assimétrico Si-O-Si
1081	Estiramento assimétrico devido ao tetraedro T-O ₄ (T= Si, Al)
797	Estiramento simétrico devido às ligações T-O (T = Si, Al) do encadeamento externo.
559	Distorções devido aos anéis de 5 membros
455	Deformação da ligação Si-O

Fonte: Han et al. (2007) e Noronha (1995)

Os espectros de FTIR dos catalisadores CeO₂/HZSM-5 sulfatados mostraram uma diminuição na intensidade da banda em 3.446 cm⁻¹, quando comparadas com a HZSM-5. Estes resultados indicam possíveis interações entre os grupos silanóis perturbados e o cério, como também observado por Setiabudi, Jalil e Triwahyono (2012), analisando o espectro de catalisador de Ir/Pt-HZSM5.

As bandas referentes aos grupos sulfatos (1.000, 1.111 e 971 cm⁻¹) não puderam ser identificadas devido à superposição com as bandas relativas da zeólita.

4.2 Testes catalíticos

Foi avaliada a influência da razão molar ácido oleico/metanol, temperatura e quantidade de catalisador na conversão do ácido oleico a oleato de metila. Também foram realizados experimentos sem o uso de catalisadores, para fins comparativos com as conversões obtidas na presença de catalisadores. Não foi utilizado nenhum tipo de pressão adicional no sistema.

Com a finalidade de garantir que todo reagente se transformasse em produto, um excesso de metanol foi adicionado, para deslocar o equilíbrio químico da reação no sentido da formação do oleato de metila.

A influência das variáveis de reação na atividade dos catalisadores foi determinada pela conversão do ácido oleico em oleato de metila.

4.2.1 Avaliação da melhor quantidade de catalisador e melhor razão molar metanol/ácido oleico

Avaliar a influência da quantidade de catalisador nas reações catalíticas é de extrema importância, pois, assim, pode-se determinar a quantidade de catalisador mínima necessária e viável economicamente para um rendimento reacional máximo. O efeito da quantidade de catalisador em porcentagem de rendimento foi investigado variando-se a quantidade de catalisador em 5%, 10% e 15%, em relação à quantidade de ácido oleico adicionada ao meio reacional.

Outra variável que afeta o rendimento na produção do biodiesel é a razão molar ácido graxo/álcool. Estequiometricamente, a metanólise de ácidos graxos requer um mol de metanol por 1 mol de ácido graxo. Com a finalidade de garantir que todo reagente se transformasse no produto, um excesso de metanol foi adicionado para deslocar o equilíbrio químico da reação, no sentido da formação do oleato de metila.

Em muitos trabalhos tem sido relatado o uso de altas razões molares para se obter uma elevada conversão dos ésteres metílicos. No entanto, existe uma razão máxima para se obter um limite de conversão. A fim de melhorar o rendimento da reação de esterificação, diferentes razões molares ácido graxo/álcool foram investigadas, como 1/10, 1/20 e 1/45.

A reação de esterificação do ácido oleico com metanol na ausência e na presença de catalisadores foi realizada na temperatura de 100°C, tempo de reação de 2 horas, e os resultados são apresentados na Figura 11. Na Tabela 6 apresentam-se as melhores condições reacionais para os catalisadores testados.

Observa-se que, com exceção do CeO_2 5% e 10%, o aumento da razão molar acarretou um aumento na conversão do éster, mostrando semelhança com os trabalhos reportados na literatura que relatam o uso de altas razões molares para garantir elevada conversão dos reagentes (WANG et al., 2007).

O aumento da conversão pode ser explicado utilizando-se os princípios de Le Chatelier. O excesso de reagente (álcool) tenderia ao deslocamento da reação para os produtos, resultando em um aumento na conversão. Além disso, para a transferência de massa, o aumento na concentração de metanol diminui a viscosidade da mistura reacional, promovendo uma melhor mistura entre os reagentes e o catalisador, o que melhora a taxa de transferência de massa e, eventualmente, resulta em uma maior conversão dentro de um determinado tempo de reação (GAN et al., 2010).

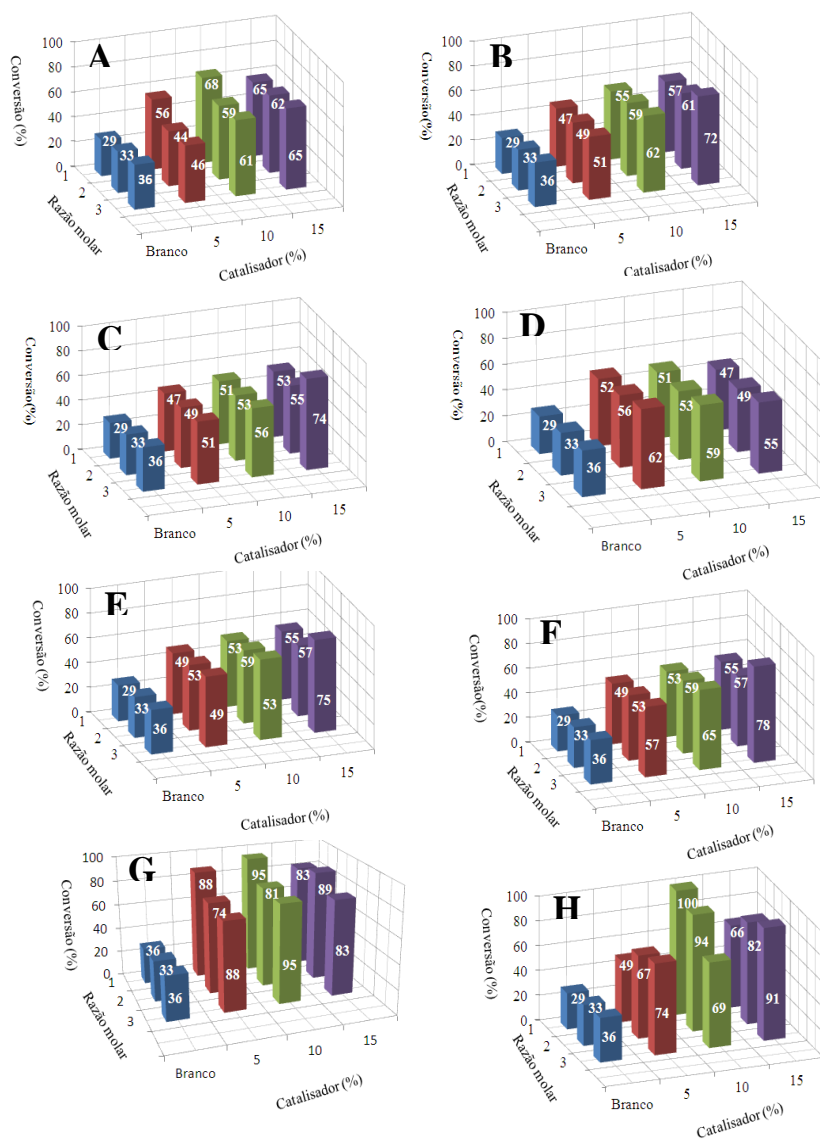


Figura 12 Influência da razão molar ácido oleico/metanol: (1) 1/10, (2) 1/20 e (3) 1/45 e da quantidade de catalisador 5%, 10% e 15%_{m/m} na conversão de ácido oleico a oleato de metila 100 °C. CeO₂ (A); SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-350 °C (B); SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-600 °C (C); HZSM-5 (D); SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 0,5M-350 °C (E); SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 0,5M-600 °C (F); SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 3M-350 °C (G); SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 3M-600 °C (H)

Com exceção dos catalisadores CeO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3M e HZSM-5, o aumento na massa de catalisador acarretou em um aumento na quantidade de produto formado e a influência da quantidade de catalisador foi maior na razão molar ácido oleico/metanol mais alta. Para os catalisadores CeO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3M, a conversão máxima foi obtida quando se utilizaram 10% de catalisador e razão molar ácido oleico/metanol de 1/10. Para a HZSM-5, a conversão foi máxima quando se utilizaram 5% de catalisador na razão molar ácido oleico/metanol de 1/45.

Observa-se que, para os catalisadores à base de CeO_2 (Figura 12 A, B e C), a sulfatação acarretou um pequeno aumento do rendimento, o que pode ser atribuído à formação de poucos grupos sulfato, devido à baixa concentração de H_2SO_4 . Já a temperatura de calcinação não teve influência significativa no rendimento.

Para os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ (Figura 12 D, E, F, G e H), observa-se que o aumento da concentração do agente sulfatante levou a um rendimento mais elevado, o que pode ser atribuído ao aumento da acidez dos sítios ativos presentes sobre a superfície do catalisador (PATEL; BRAHMKHATRI; SINGH, 2013). Comportamento semelhante foi observado por Khder et al. (2008) e Moreno et al. (2011). Assim como para os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M, a temperatura não teve influência significativa sobre os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M.

Tabela 5 Melhores condições reacionais a 100 °C

Catalisador	Razão molar (ácido/óleo)	Quantidade de catalisador (%)	Conversão (%)
CeO ₂	1/10	10	68
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-350 °C	1/45	15	72
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-600 °C	1/45	15	74
HZSM-5	1/45	5	62
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 0,5M-350 °C	1/45	15	75
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 0,5M-600 °C	1/45	15	78
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 3,0M-350 °C	1/10	10	95
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 3,0M-600 °C	1/10	10	100

Observa-se, na Tabela 5, que, dos diferentes catalisadores utilizados, os HZSM-5/CeO₂/SO₄²⁻ 3M-350 °C e HZSM-5/CeO₂/SO₄²⁻ 3M-600 °C se revelaram mais eficientes, dado que obtiveram as maiores conversões em ésteres metílicos (95% e 100%, respectivamente). Também é possível observar que os catalisadores obtidos a partir da mesma concentração de agente sulfatante tiveram a conversão máxima nas mesmas razões molares e quantidades de catalisador. O aumento da temperatura de calcinação ocasionou um ligeiro aumento no rendimento máximo de todos os catalisadores estudados.

Observa-se, ainda, que a sulfatação aumentou a atividade dos catalisadores. Vieira et al. (2013) também observaram um aumento da atividade em catalisadores à base de La₂O₃ e HZSM-5 sulfatados e atribuíram à formação de sítios ácidos de Brønsted fortes durante o processo de sulfatação.

4.2.2 Efeito da temperatura da reação sobre o desempenho catalítico

Foram realizados estudos variando-se a temperatura, pois a velocidade da reação é fortemente afetada pela temperatura da reação. Segundo Zhu et al.

(2012), a esterificação é uma reação endotérmica e, sendo assim, um maior rendimento será alcançado quanto maior for a temperatura da reação.

Após determinadas as melhores condições das razões molares ácido oleico/metanol e das quantidades de catalisadores para a obtenção de elevadas conversões, o efeito da temperatura na reação de esterificação foi estudado. As temperaturas investigadas foram 50 °C, 75 °C e 100 °C, e os resultados são apresentados na Tabela 7. Os resultados mostraram que um aumento na temperatura acelerou a reação na formação do oleato de metila. Assim, a temperatura de reação de 100 °C foi considerada como a temperatura ótima para a esterificação do ácido oleico. Os catalisadores também apresentaram atividades em baixas temperatura.

Segundo Park et al. (2010), à medida que a temperatura da reação é aumentada, as moléculas dos reagentes ganham mais energia cinética, que irá, eventualmente, acelerar a taxa de transferência de massa entre as fases metanol, óleo e catalisador, resultando na formação de uma maior quantidade de produtos, num menor período de tempo.

Analisando-se os dados da Tabela 6 é possível observar conversões muito próximas para as temperaturas de 50 °C e 75°C. Quando a temperatura se eleva (100 °C), a conversão aumenta drasticamente, o que pode ser atribuído aos efeitos cinéticos e termodinâmicos.

Tabela 6 Influência da temperatura (50 °C, 75 °C e 100 °C) na atividade dos catalisadores

Catalisador	Temperatura		
	50 °C	75 °C	100 °C
Branco 1/45	28	30	39
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-350 °C	38	42	72
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ 0,5M-600 °C	40	43	74
HZSM-5	41	42	62
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 0,5M-350 °C	38	40	75
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 0,5M-600 °C	40	41	78
Branco 1/10	13	28	29
CeO ₂	20	29	68
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 3,0M-350 °C	30	42	95
SO ₄ ²⁻ /CeO ₂ /HZSM-5 3,0M-350 °C	38	46	100
Branco 1/20	20	29	36

4.3 Cinética das reações

Uma vez que os catalisadores se mostraram ativos no processo, buscou-se avaliar a cinética da reação. Na Figura 13 apresentam-se as conversões em função do tempo para a reação catalítica ácido oleico/metanol, à temperatura de 100 °C.

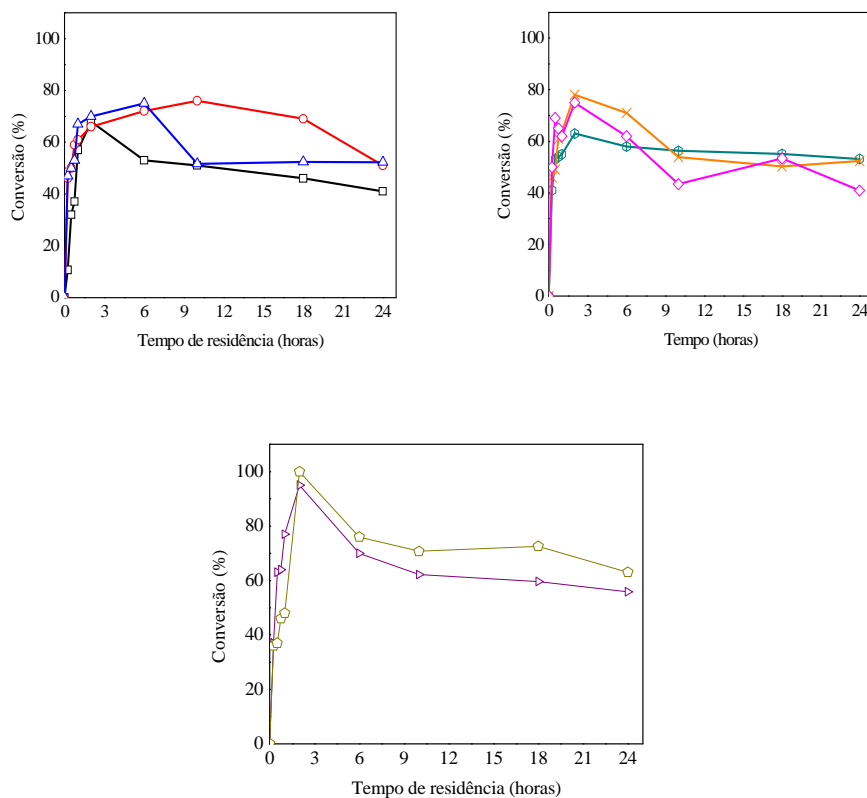


Figura 13 Influência do tempo na atividade dos catalisadores. CeO_2 (\square), $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-350 °C (\circ), $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-350 °C (\triangle), HZSM-5 (\bullet), $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-350 °C (\times), $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-600 °C (\diamond), $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C (\triangleright), $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-600 °C (\diamond)

Como se observa, os catalisadores demonstraram conversão máxima com 2 horas de reação, exceto $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-350 °C e $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-600 °C que obtiveram conversão máxima em 10 e 6 horas, respectivamente. O decaimento do rendimento com o tempo de reação pode ser atribuído ao bloqueio dos locais ativos para os produtos, dificultando a conversão ao éster metílico correspondente.

4.4 Teste de lixiviação

Na literatura, um grande número de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel tem sido proposto, mas poucos estudos têm se dedicado a investigar a possível lixiviação das espécies catalíticas presentes nos materiais no meio reacional (CORDEIRO et al., 2011).

O componente ativo de um catalisador sólido ácido 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.

A heterogeneidade dos catalisadores foi investigada por meio de um teste de lixiviação. Este teste baseia-se no fato de que se a conversão obtida nos testes catalíticos na ausência do catalisador for maior do que a obtida na reação em que fez uso dos mesmos, a reação terá sofrido lixiviação para o meio reacional e, por isso, a reação continua a ocorrer após sua retirada, significando que o sistema poderia ser heterogêneo/homogêneo. Para que um catalisador seja considerado heterogêneo, a conversão obtida após sua remoção do meio reacional deverá sofrer pouca ou nenhuma variação, indicando que os catalisadores não sofreram lixiviação (SHARMA; SINGH; KORSTAD, 2011). Na Figura 14 apresentam-se os valores de conversão obtidos no teste de lixiviação.

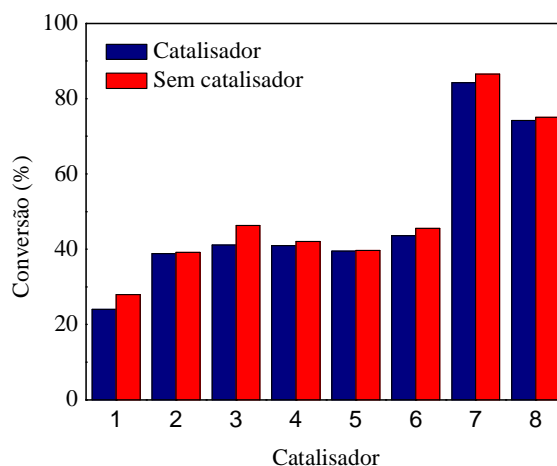


Figura 14 Conversão em ésteres em função do tempo reacional para reações: com catalisador (30 min); sem catalisador, sendo o catalisador retirado após 30 minutos. Condições reacionais: 100 °C, nas melhores razões molares óleo:metanol para os catalisadores CeO₂ (1), SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-350 °C (2), SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-600 °C (3), HZSM-5 (5), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 0,5M-350 °C (5), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 0,5M-600 °C (6), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 3,0M-350 °C (7), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 3,0M-600 °C (8)

É possível observar, na Figura 14, que os catalisadores se mantiveram estáveis nas condições reacionais investigadas, tendo, após a remoção dos mesmos, a conversão de oleato de metila a ácido oleico permanecido quase inalterada. De acordo com os resultados, pode-se afirmar que a reação é heterogênea, pois não foi detectada nenhuma evidência de lixiviação do catalisador para o meio reacional (SHELDON; DAKKA, 1994).

4.5 Teste de reuso nas melhores condições

Do ponto de vista econômico, a capacidade de reutilização dos catalisadores é de grande importância para a escala industrial, uma vez que seu

processo é de baixo custo. Sendo assim, a partir dos resultados de conversão obtidos, os catalisadores foram testados quanto à sua estabilidade catalítica, a partir do teste de reuso.

As condições nas quais se realizaram os testes de reuso foram aquelas em que se obtiveram os maiores percentuais de conversão em oleato de metila. Para o teste de reuso, os catalisadores foram avaliados por duas metodologias diferentes: após cada reação, os catalisadores eram secos em estufa, a 110 °C, ou lavados com hexano (1 g de catalisador, 15 mL de hexano). Os resultados encontram-se na Figura 15.

Observa-se que a atividade catalítica dos materiais foi reduzida após o primeiro uso, e a eficiência vai diminuindo após cada uso, sendo este efeito mais pronunciado nos catalisadores apenas seco a 110 °C, por 24 horas.

Esta perda na 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 ativos do catalisador.

Vieira et al. (2013), após o teste de reuso de catalisadores à base de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ na reação de esterificação, analisaram os mesmos por FTIR e observaram bandas que sugeririam a presença de resíduos orgânicos não removidos da estrutura dos materiais após a secagem dos sólidos.

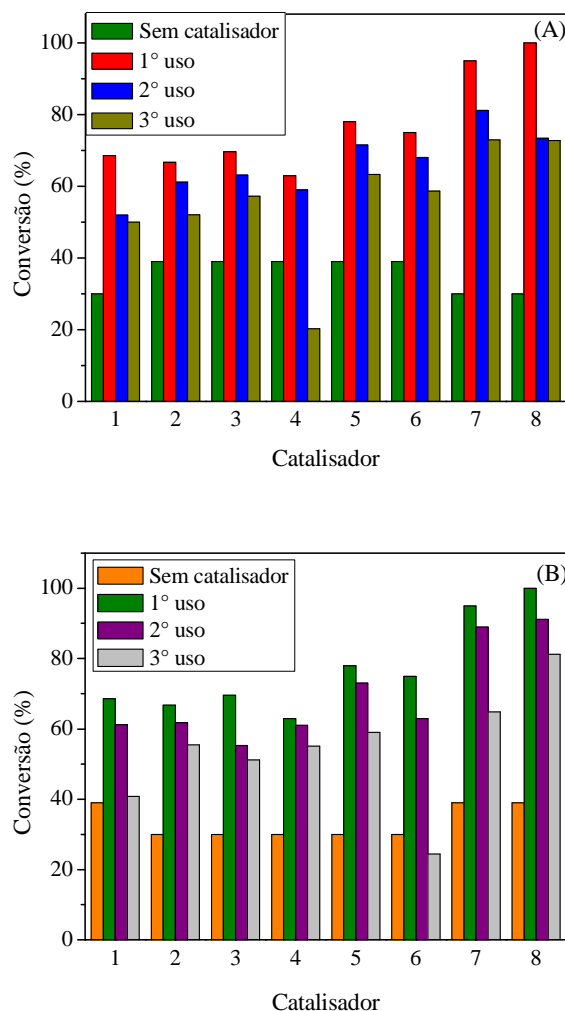


Figura 15 Teste de reuso nas melhores condições reacionais: com secagem (A) e lavagem com hexano (B). CeO₂ (1), SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-350 °C (2), SO₄²⁻/CeO₂ 0,5M-600 °C (3), HZSM-5 (4), SO₄²⁻/CeO₂/ HZSM-5 0,5M-350 °C (5), SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 0,5M-600 °C (6), SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 3,0M-350 °C (7), SO₄²⁻/CeO₂/HZSM-5 3,0M-600 °C (8)

Este comportamento está de acordo com o encontrado na literatura, que relata que a principal desvantagem dos catalisadores heterogêneos é a perda de sua atividade, após cada ciclo (CORDEIRO et al., 2011). Com exceção da HZSM-5 empregando a metodologia de secagem, 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.

Na Figura 15A, a baixa conversão observada para a HZSM-5 após o terceiro uso pode ser atribuída à obstrução de seus poros por agentes da mistura reacional, que não foram retirados pelo processo de regeneração empregado.

5 CONCLUSÃO

Os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C e $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-600 °C se mostraram mais efetivos e as condições reacionais ótimas foram razão molar ácido oleico/metanol 1/10, 10% de catalisador e 100 °C.

O processo de sulfatação aumentou a atividade dos catalisadores, tendo a conversão sido mais significativa quando se aumentou-se a concentração do agente sulfatante.

A temperatura teve influência significativa na conversão do ácido oleico a oleato de metila. Os resultados foram mais expressivos em temperaturas mais elevadas (100 °C), sugerindo que os efeitos cinéticos e termodinâmicos podem ser importantes.

Todos os catalisadores apresentaram desativação após o primeiro uso, porém, esta foi menor quando os mesmos foram lavados com hexano. Após o terceiro reuso, os catalisadores apresentaram conversão superior à da reação não catalisada.

Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores testados foram eficientes para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, podendo ser uma alternativa inovadora e promissora para a produção de biodiesel a partir de catalisadores heterogêneos.

Os resíduos gerados neste trabalho foram encaminhados para o Laboratório de Gestão de Resíduos da Universidade Federal de Lavras, para os tratamentos adequados.

REFERÊNCIAS

- ABREU, A. M. de. **Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/ Al₂O₃ aplicada as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano**. 2008. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- ABREU, F. R. et al. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 27, n. 4/6, p. 263-267, Mar. 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **ANP Resolução nº 36**. Brasília, 2005. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel>. Acesso em: 10 jul. 2012.
- ALMEIDA, R. M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 347, n. 1, p. 100-105, 2008.
- ARANDA, D. A. G. et al. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis Letters**, Basel, v. 122, n. 2, p. 20-25, July 2008.
- ARUL, N. S. et al. Strong quantum confinement effect in nanocrystalline cerium oxide. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 65, n. 17/18, p. 2635-2638, July 2011.
- ASAKUMA, Y. et al. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, London, v. 88, n. 5, p. 786-791, May 2009.
- BALAT, H.; KIRTAY, E. Hydrogen from biomass: present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 35, n. 14, p. 7416-7426, 2010.

BAMWENDA, G. R.; ARAKAWA, H. Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O₂ in the presence of Ce⁴⁺_{aq} and Fe³⁺_{aq} species. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 161, n. 1, p. 105-113, 2000.

BARAL, A.; GUHA, G. S. Trees for carbon sequestration or fossil fuel substitution: the issue of cost vs. carbon benefit. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 41-55, Feb. 2004.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARA, J. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 9, n. 6/7, p. 1628-1634, 2009.

BEKKUM, V. et al. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 2001. 1062 p.

BOLETIM mensal dos combustíveis renováveis. Brasília, jun. 2012.

BRUM, S. S. et al. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, set. 2011.

CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel**. 2008. 52 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

CARMO JÚNIOR, A. C. et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, London, v. 88, n. 3, p. 461-468, 2009.

CATALUÑA, R. et al. Characterization of Cu/CeO₂/Al₂O₃ catalysts by temperature programmed reduction and activity for CO oxidation. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 55-59, 2001.

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, mar. 2011.

CORONADO, C. R.; CARVALHO JÚNIOR, J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO₂ emissions: a comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 2, p. 204-211, Feb. 2009.

CROCHEMORE, G. B.; SOUZA, D. P. Gd₂O₃ doped ceria electrolytes for solid oxide fuel cells. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, p. 1076-1087, 2009.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, Washington, v. 103, n. 1, p. 663-701, Mar. 2003.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Oxford, v. 87, n. 3, p. 835-839, 2007.

DENG, S. Mn-Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1360-1366, Feb. 2011.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). **Energy**, Oxford, v. 36, n. 5, p. 269-2700, Sept. 2011.

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

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeolita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais e água. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, nov./dez. 2002.

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.

GARCIA, C. M. et al. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zircônia. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 14, p. 6608-6613, 2008.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GIANNAKOPOULOUA, K. et al. Conversion of rapeseed cake into bio-fuel in a batch reactor: effect of catalytic vapor upgrading. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 128, n. 1/3, p. 126-135, Mar. 2010.

GIANNETTO, G. **Zeólitos**: características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Innovacion Tecnologica, 1990. 170 p.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos**: um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221 p.

GUPTA, A. et al. D. Sol-gel derived cerium-oxide–silicon-oxide nanocomposite for cypermethrin detection. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 519, n. 3, p. 1122-1127, Nov. 2010.

HAN, W. et al. Synthesis of hierarchical porous materials with ZSM-5 structures via template-free sol-gel method. **Science and Technology of Advanced Materials**, Bristol, v. 8, n. 1/2, p. 101-105, Jan./Mar. 2007.

HANSEN, J. et al. Global temperature change. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 103, n. 39, p. 14288-14293, 2006.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, Dec. 2009.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Caracterização mineralógica de material argiloso proveniente do município de Santa Bárbara, PA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., 2009, Guarujá. **Anais...** Guarujá: Associação Brasileira de Química, 2009. p. 1-8.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Sumário para os formuladores de políticas do grupo I: a base das ciências físicas.** Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0015/15130.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2012.

JACOBS, G. et al. Low-temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. **Journal of Catalysis**, New York, v. 229, n. 2, p. 499-512, 2005.

JIANG, T. et al. Preparation of mesoporous titania solid superacid and its catalytic property. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 159, n. 2/3, p. 204-209, Feb. 2008.

JORGENSEN, A.; BIKKER, P.; HERRMANN, I. T. Assessing the greenhouse gas emissions from poultry fat biodiesel. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 24, p. 85-91, Mar. 2012.

JUNG, S. M.; GRANGE, P. The investigation of mechanism of SCR reaction on a $\text{TiO}_2\text{SO}_4^{2-}$ catalyst by DRIFTS. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 27, n. 1, p. 11-16, 2000.

KHDER, A. S. et al. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst. **Catalysis Communications**, New York, v. 9, n. 5, p. 769-777, 2008.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, Chicago, v. 83, n. 11, p. 823-833, Nov. 2006.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 393, n. 1/2, p. 36-43, Feb. 2011.

KULKARNI, M. G. et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. **Green Chemistry**, Lavras, v. 8, n. 12, p. 1056-1062, Jan. 2006.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, Oxford, v. 45, p. 138-145, Sept. 2012.

LIU, S.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Promotional role of water added to methane feed on catalytic performance in the methane dehydroaromatization reaction on Mo/HZSM-5 catalyst. **Journal of Catalysis**, New York, v. 220, n. 2, p. 57-65, Dec. 2003.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1599, jun. 2009.

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

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 885-892, nov./dez. 2001.

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

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, London, v. 86, n. 4, p. 906-910, 2007.

MARCINIUK, L. L. et al. Produção de ésteres metílicos e etílicos de óleo de soja via catálise com fosfatos ácidos de metais trivalentes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14., 2007, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: CBC, 2007. 1 CD-ROM.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, jan./fev. 2005.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 10, n. 3, p. 248-268, Apr. 2006.

MEI, Y. et al. Measurement of microemulsion zone and preparation of monodispersed cerium oxide nanoparticles by W/O microemulsion method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 60, n. 29/30, p. 3068-3072, Dec. 2006.

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.

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, 2011.

MURUGESAN, A. et al. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 13, n. 4, p. 825-834, May 2009.

NASCIMENTO, L. A. S. et al. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 51, n. 3, p. 267-273, 2011.

NAVARRETE, J.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R. Langmuir, improvement of surface acidity and structural regularity of Zr-modified mesoporous MCM-41. **Langmuir**, Morgantown, v. 12, n. 2/3, p. 4385-4390, June 1996.

NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the nhexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 225, n. 10, p. 39-46, Oct. 2005.

NORONHA, Z. M. M. **Efeito do tratamento hidrotérmico em mordenitas e catalisadores à base de mordenitas**. 1995. 98 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

PARK, Y. et al. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 17, p. 59-61, Sept. 2010.

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

PATSALAS, P.; LOGOTHETIDIS, S. Structure-dependent electronic properties of nanocrystalline cerium oxide films. **Physical Review B**, New York, v. 68, n. 3, p. 1-13, July 2003.

PENG, B. S. et al. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. **Process Safety and Environment Protection**, London, v. 86, n. 3, p. 441-447, Nov. 2008.

PEREIRA, A. L. C. et al. Effect of iron on the properties of sulfated zircônia. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 334, n. 1/2, p. 187-198, Jan. 2008.

RAITA, M. et al. Biocatalytic esterification of palm oil fatty acids for biodiesel production using glycinebased cross-linked protein coated microcrystalline lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amsterdam, v. 73, n. 1/4, p. 74-79, 2011.

RATTANAPHRA, D. et al. Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zircônia. **Renewable Energy**, Oxford, v. 36, n. 10, p. 2679-2686, Oct. 2011.

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, p. 157-160, Mar. 2010.

ROBLES-MEDINA, A. et al. Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances**, Almeria, v. 27, n. 4, p. 398-408, 2009.

RODRIGUES, M. G. F. et al. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by pdsc and uv/vis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Oxford, v. 97, n. 2, p. 605-609, Aug. 2009.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 247-251, mar./abr. 2001.

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

SEM WAL, S. et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 3, p. 2151-2161, Mar. 2011.

SETIABUDI, H. D.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S. Ir/Pt-HZSM5 for n-pentane isomerization: effect of iridium loading on the properties and catalytic activity. **Journal of Catalysis**, New York, v. 294, p. 128-135, Oct. 2012.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: a review. **Fuel**, London, v. 90, n. 4, p. 1309-1324, 2011.

SHELDON, R. A.; DAKKA, J. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 19, n. 8, p. 215-246, 1994.

SHU, Q. et al. Synthesis oil biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon- basead solid acid catalyst. **Applied Energy**, London, v. 87, n. 8, p. 2589-2596, Aug. 2010.

SILALERTRUKSA, T.; BONNET, S.; GHEEWALA, S. H. Life cycle costing and externalities of palm oil biodiesel in Thailand. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 28, n. 8, p. 225-232, June 2011.

SILVA, A. M. da 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.

SINGH, S. P.; DIPTI-SINGH, S. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 14, p. 200-216, Dec. 2010.

SOUZA, J. R. et al. Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: estudo cinético e termodinâmico. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2., 2000, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: UFSC, 2000. 1 CD-ROM.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, nov. 2007.

TROVARELLI, C.; LEITENBURG, M.; BOARO, G. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 426, n. 1/2, p. 408-412, Dec. 2006.

TWU, J. et al. Raman spectroscopic studies on cerium oxide the sulfation of cerium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 12, n. 4, p. 309-324, 1997.

UNITED NATIONS. **Development program**. Disponível em: <<http://www.un.org/english/>>. Acesso em: 10 abr. 2010.

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

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst. **Fuel**, London, v. 88, n. 4, p. 625-628, Aug. 2009.

WANG, Y. et al. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 48, n. 1, p. 184-188, Feb. 2007.

WARD, D. A.; KO, E. I. One-step synthesis and characterization of zirconia sulfate aerogel as solid superacids. **Journal of Catalysis**, New York, v. 150, n. 1, p. 18-33, 1994.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 131, n. 2, p. 175-188, 2000.

YADAV, G. D.; NAIR, J. J. Review sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 33, n. 1/3, p. 1-48, Dec. 1999.

YU, G. X. et al. Esterification over rare earth oxide and alumina promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 148, n. 1/2, p. 169-173, Oct. 2009.

ZHAI, D. et al. Esterification and transesterification on Fe_2O_3 -doped sulfated tin oxide catalysts. **Catalysis Communications**, New York, v. 12, n. 7, p. 593-596, 2011.

ZHANG, G.; LONG, W. A key review on energy analysis and assessment of biomass resources for a sustainable future. **Energy Policy**, Surrey, v. 38, n. 6, p. 2948-2955, June 2010.

ZHU, S. et al. Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. **Bioresource Technology**, Essex, v. 130, p. 45-51, Feb. 2012.

ANEXOS

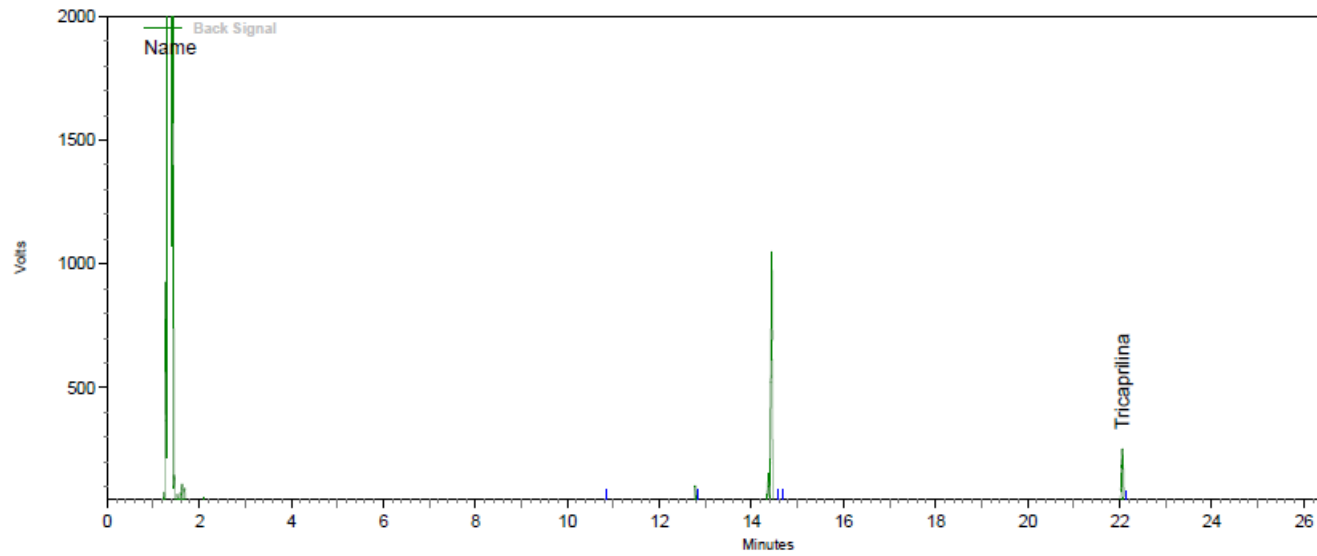


Figura 1A Cromatograma curva analítica do oleato de metila concentração ($3,0 \text{ g L}^{-1}$) com o padrão interno tricaprilina

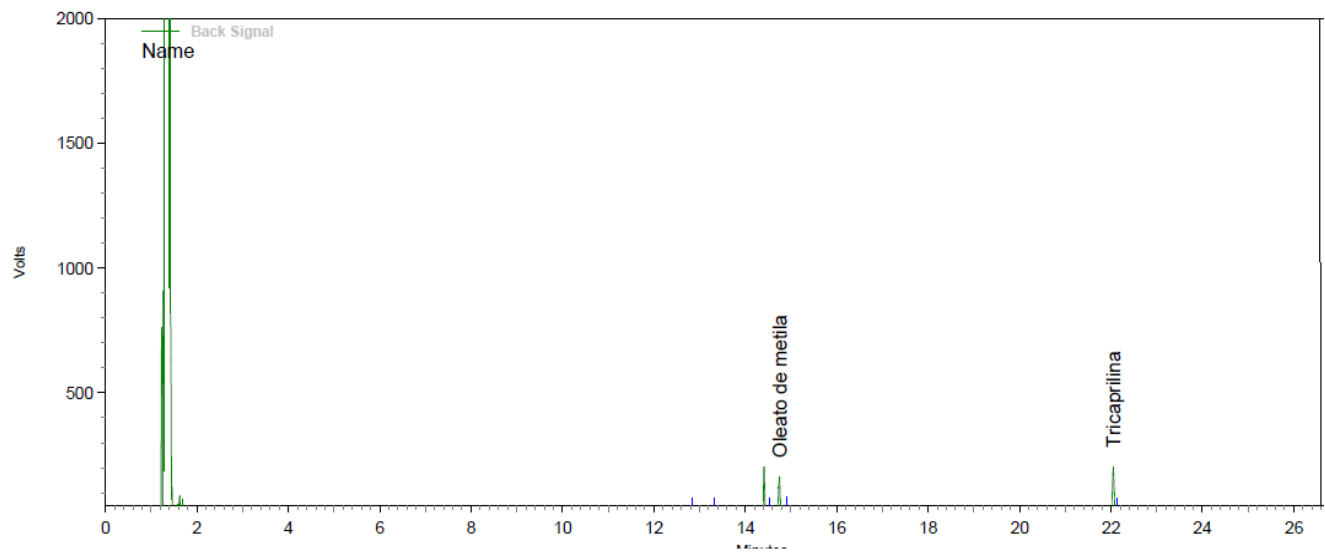


Figura 2A Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/10 com 10% de catalisador para a CeO_2

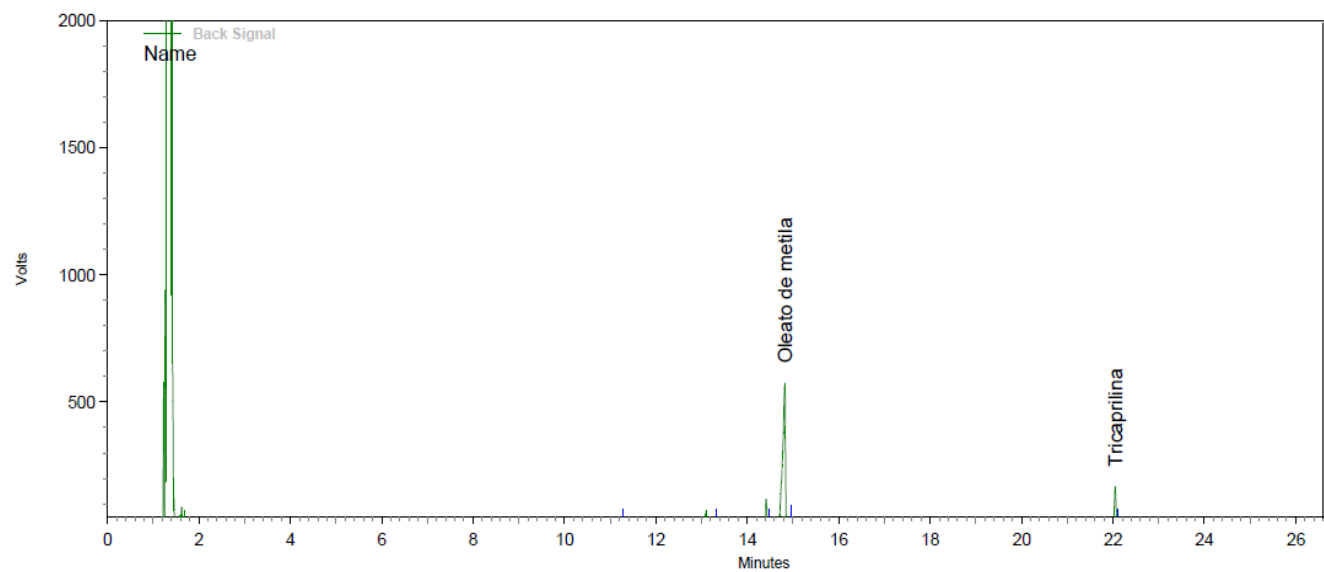


Figura 3A Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/45 com 15% de catalisador para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-350 °C

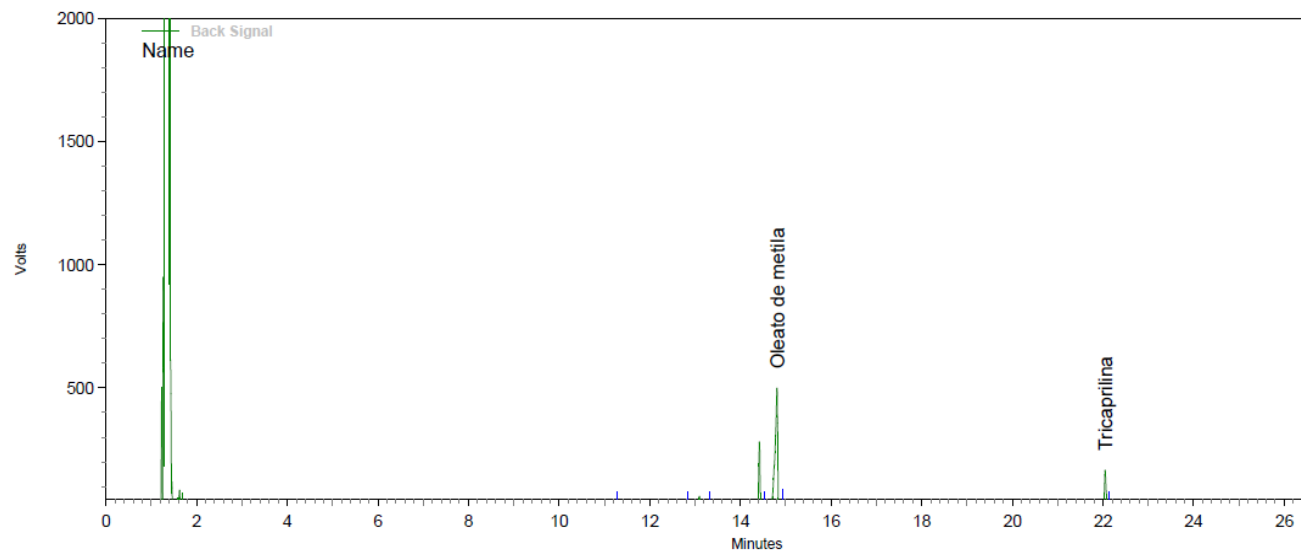


Figura 4A Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/45 com 15% de catalisador para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ 0,5M-600 °C

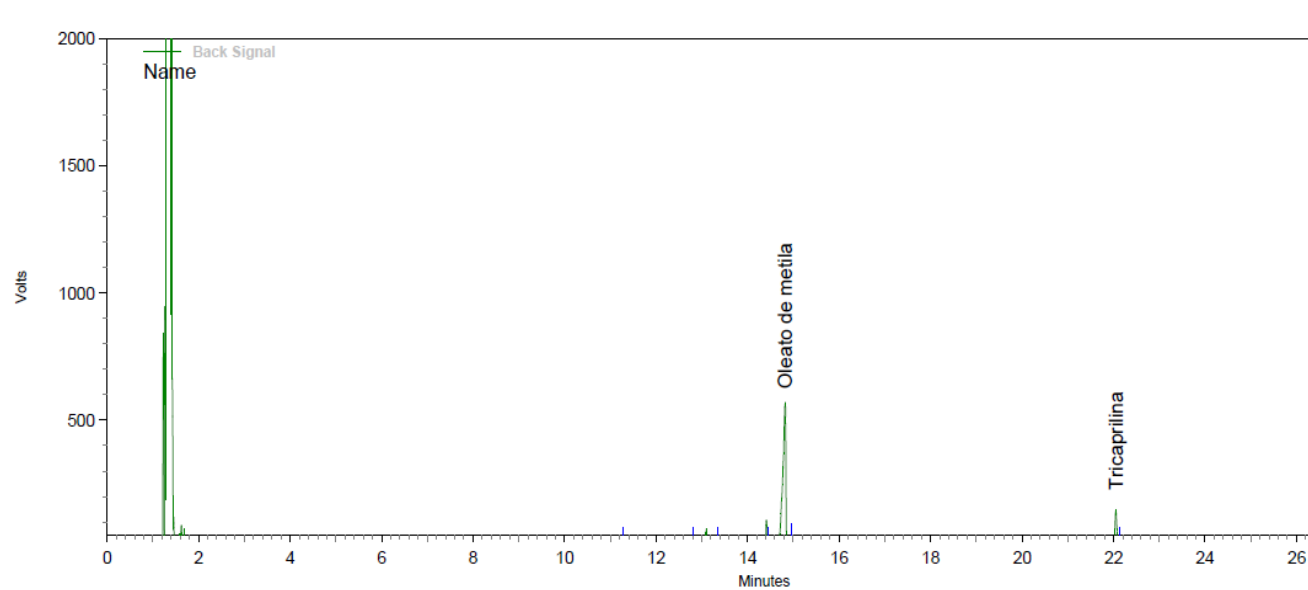


Figura 5A Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/45 com 5% de catalisador para a HZSM-5

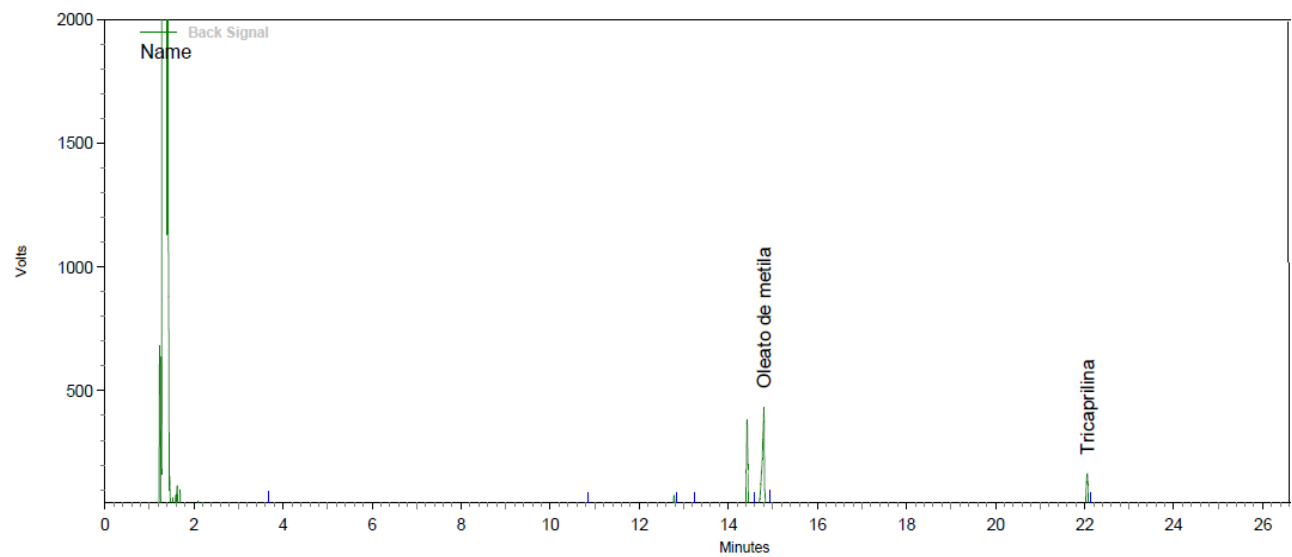


Figura 6A Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/15 com 15% de catalisador para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 0,5M-350 °C

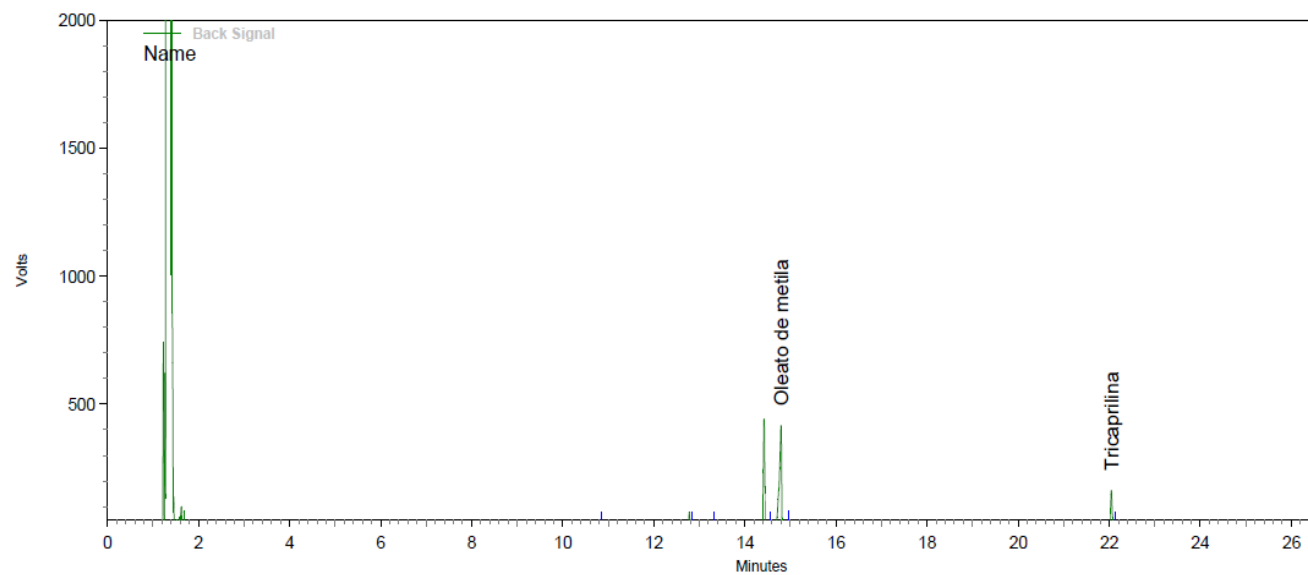


Figura 7A Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/15 com 15% de catalisador para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5 } 0,5\text{M}$ -350 °C

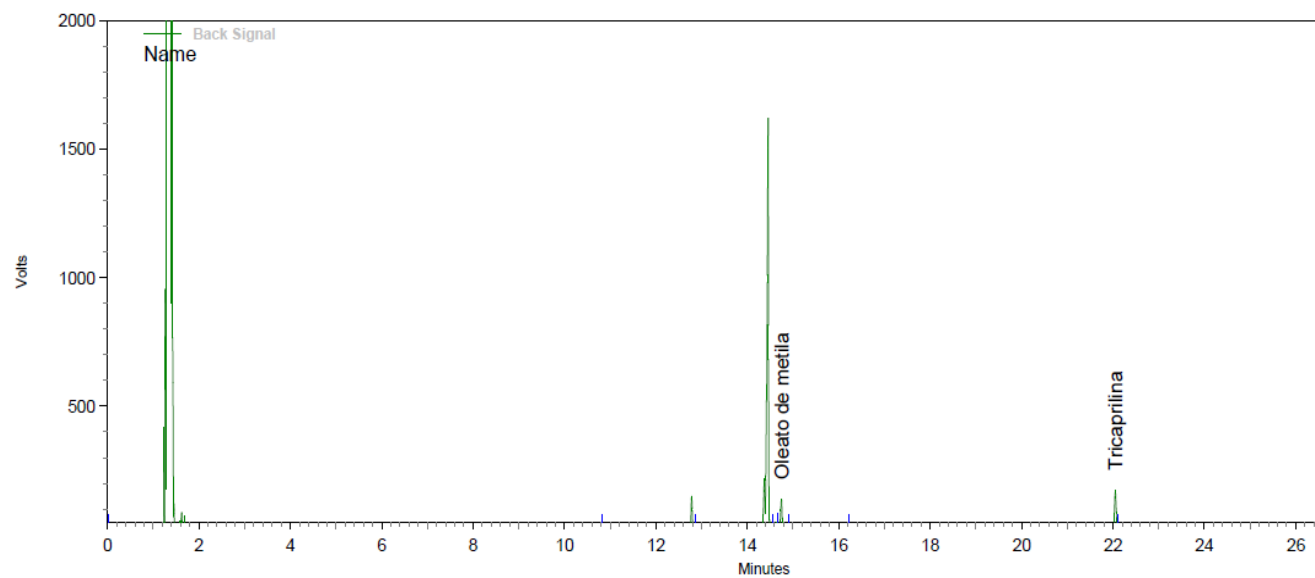


Figura 8A Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/10 com 10% de catalisador para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-350 °C

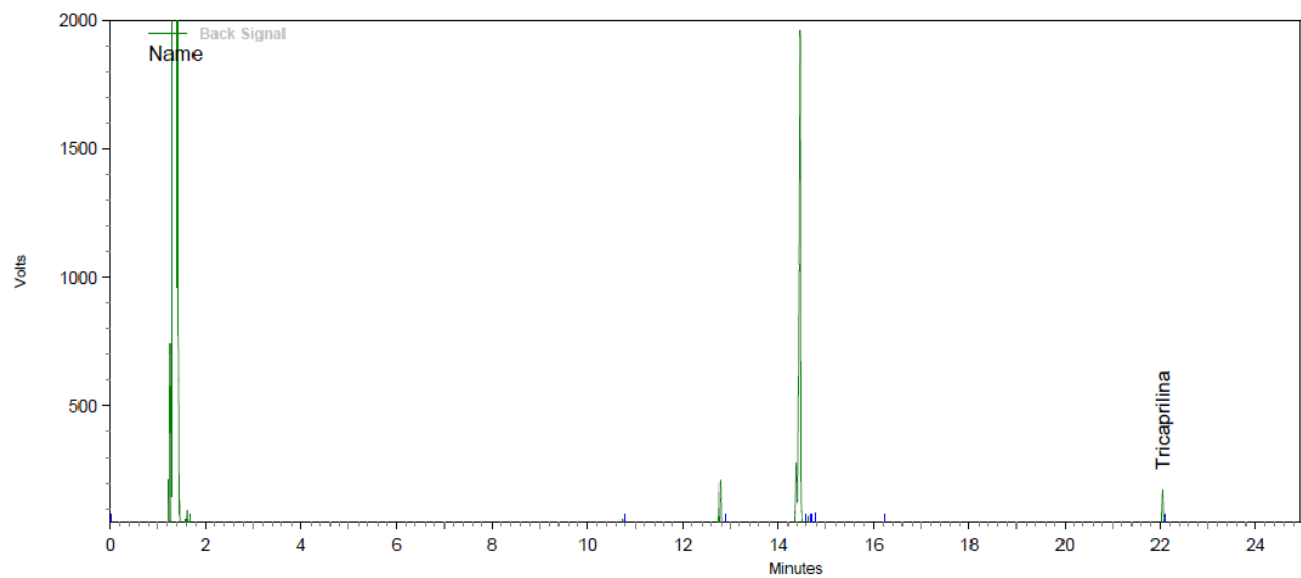


Figura 9A Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/10 com 10% de catalisador para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 3,0M-600 °C