



**RICARDO FELIPE RESENDE**

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM  
SISTEMAS HETEROGÊNEOS  
 $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ : EFEITO DO TEOR DE  $\text{La}_2\text{O}_3$   
NA ATIVIDADE CATALÍTICA**

**LAVRAS - MG**

**2015**

**RICARDO FELIPE RESENDE**

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM SISTEMAS  
HETEROGÊNEOS  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ : EFEITO DO TEOR DE  $\text{La}_2\text{O}_3$  NA  
ATIVIDADE CATALÍTICA**

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

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

Coorientadora

Dra. Sara Silveira Vieira

**LAVRAS – MG**

**2015**

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

Resende, Ricardo Felipe.

Esterificação de ácidos graxos em sistemas heterogêneos  $\text{SO}_4^{2-}$ -  
 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ : efeito do teor de  $\text{La}_2\text{O}_3$  na atividade catalítica / Ricardo  
Felipe Resende. – Lavras: UFLA, 2015.

85 p.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras,  
2015.

Orientadora: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Óxido de lantânio. 2. Esterificação. 3. Biodiesel. I. Universidade  
Federal de Lavras. II. Título.

**RICARDO FELIPE RESENDE**

**ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM SISTEMAS  
HETEROGÊNEOS  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ : EFEITO DO TEOR DE  $\text{La}_2\text{O}_3$  NA  
ATIVIDADE CATALÍTICA**

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

APROVADA em 27 de fevereiro de 2015.

Dra. Daniela Pereira dos Santos	UFSJ
Dra. Priscila Ferreira de Sales	UFLA
Dra. Sara Silveira Vieira	UNIFAL

Dra. Zuy Maria Magriotis  
Orientadora

Dra. Sara Silveira Vieira  
Coorientadora

**LAVRAS – MG**  
**2015**

Dedico este trabalho a toda a minha família, pelo apoio incondicional, de maneira especial à minha mãe. Acredito que as escolhas são mais simples quando se têm bons exemplos.

Dedico também aos meus avós, Francisco e Vicentina, que hoje me abençoam do céu.

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, principalmente, a Deus, pelo dom da vida e por sempre iluminar meu caminho com pessoas fantásticas.

Agradeço à minha família, pelo incentivo e empenho em fazer com que esse dia se tornasse possível. Ao meu irmão Marcos, meu grande incentivador. À minha mãe, minha fortaleza.

Agradeço também a todos os meus amigos de Ritópolis e de Lavras, pela ajuda nas horas difíceis e a grande alegria que me proporcionam. Obrigado a Wannelly, pelo companheirismo, compreensão e carinho demonstrados ao longo de três anos.

Gostaria de agradecer ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ), pelas análises realizadas e também por ser um divisor de águas em minha vida. Sou muito grato a todos que lá estão e que por lá passaram, técnicos, graduandos, pós-graduandos. Todos fizeram grandes contribuições em toda a minha formação e vida. Agradeço de forma especial aos grandes amigos que lá fiz. Me deixa muito contente o fato de alguns deles, inclusive, me acompanharem até hoje e, até mesmo, participarem de forma decisiva para a realização deste trabalho.

Não me esqueceria, é claro, das coordenadoras, professoras Zuy e Adelir. Agradeço a ambas primeiramente pela oportunidade que me foi proporcionada, pela orientação e, principalmente, pelos ensinamentos. Obrigado, ainda, à professora Adelir, pela coorientação durante toda a graduação e pela grande ajuda neste trabalho.

Sobre a professora Zuy, tenho grande orgulho de dizer que é minha orientadora. Agradeço-lhe pela oportunidade de poder trabalhar com uma profissional tão qualificada, competente, ética e compreensiva. Muito obrigado

pela orientação, boa vontade e empenho para que mais este trabalho pudesse se concretizar. Serei sempre grato.

Agradeço imensamente a todos, ou melhor, a todas do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB), Ana Cláudia, Rafaella, Samara e Íris. Muito obrigado pela boa vontade, grande ajuda prestada de todas as formas e pela excelente convivência. Nadiene, Sabrina e minha coorientadora, Sara, nunca me esquecerei do que fizeram por mim. Muitíssimo obrigado por me ajudarem, de forma tão marcante, a concretizar este trabalho; por trabalharem no final de semana, feriado, à noite e sempre com boa vontade. Vocês foram decisivas em todas as etapas do trabalho. Meu sincero agradecimento.

Gostaria de agradecer também aos membros da banca, por aceitarem prontamente o convite.

Meus sinceros agradecimentos aos demais laboratórios, departamentos e universidades que realizaram as análises e contribuíram de forma direta para a realização do trabalho. São eles: Centro de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa; Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras; Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas e Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João Del Rei.

Agradeço à CAPES e à FAPEMIG, pela concessão de bolsa de estudos e pelo financiamento do projeto.

## RESUMO

A reação de esterificação tem grande importância industrial, sendo uma das possíveis rotas para a obtenção de biodiesel. O biodiesel tem sido apontado como um promissor biocombustível, com grande potencial, pois reduz emissões de gases e pode ser utilizado de forma sustentável. Com base nessa perspectiva foram produzidos catalisadores compostos por óxido de lantânio sulfatado que variaram a quantidade de 2% a 20% (m/m) e zeólita HZSM-5. Avaliou-se a influência da quantidade de óxido de lantânio sulfatado suportado em HZSM-5 na conversão da reação de esterificação do ácido oleico em meio metílico para a produção de oleato de metila. Os materiais produzidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA/DTA), difração de raios X (DRX), adsorção/dessorção de  $N_2$  e espectroscopia no infravermelho (FTIR) na região estrutural. De forma geral, foi observado que as modificações não foram capazes de destruir a estrutura original da zeólita em nenhum dos catalisadores. Foram avaliadas também a influência da quantidade de catalisador adicionada à reação (2%, 5% e 10% com relação à massa de ácido oleico) e a influência das razões molares ácido oleico:metanol (1:10, 1:20 e 1:45). Os resultados de conversão mais expressivos foram obtidos na razão molar ácido oleico/metanol de 1:10 e 5% de catalisador. O catalisador que demonstrou maior eficiência foi aquele modificado com 10% de  $La_2O_3$  (HZ/OLS/10%), que apresentou conversão máxima (100%). De forma geral, os catalisadores foram eficientes, tendo sido possível observar que a maioria das modificações produziu catalisadores mais ativos que o material de partida.

Palavras-chave: Óxido de lantânio. HZSM-5. Esterificação. Biodiesel.



## ABSTRACT

The esterification reaction has a great importance in the industrial process and is also possible to get biodiesel through it. Biodiesel has been pointed as a promising biofuel with a big potential due to its ability to reduce emissions of gases and because can be used in a sustainable way. Based on this perspective were produced catalysts based on sulfate lanthanum oxide which may vary the quantity from 2 to 20% weight and HZM-5 zeolite. We evaluated the influence the amount of sulfate lanthanum oxide supported by the HZSM-5 in the conversion of its reaction of oleic acid esterification in a methyl medium for producing methyl oleate. The materials produced were characterized by TGA/DTA, X-ray diffraction (XRD), adsorption/desorption of N<sub>2</sub> and infrared spectroscopy (FTIR) in the structural region. In general, was observed that the changes were not able to destroy the original structure of the zeolite in any of the catalysts. Also evaluated the influence of the amount of catalysts added to the reaction (2; 5 and 10% with respect to weight of oleic acid) and the influence of molar ratios (1:10, 1:20 and 1:45). We obtained converting the most significant results for the molar ratio (oleic acid/methanol) of 1:10 and 5% of catalyst. The catalyst with the highest efficiency that was modified with 10% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HZ/OLS/10%), which generated the maximum conversion. In general, the catalysts were effective, we observed that the most of the changes were effective and produced much more active catalysts than the starting material.

Keywords: Lanthanum oxide. HZSM-5. Esterification. Biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Produção mundial de biodiesel, 2011. Adaptado dos dados da OECD (BERGMANN et al., 2013).....	17
Figura 2	Esquema geral da reação de transesterificação. Adaptado de Fan et al. (2013).....	19
Figura 3	Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted (LEÃO, 2009).....	21
Figura 4	Mecanismo para a esterificação de ácidos graxos, catalisado por sítios de Lewis em óxidos metálicos (KHDER et al., 2008) .....	25
Figura 5	Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxidos metálicos sulfatados. Adaptado de Noda et al. (2005).....	28
Figura 6	Representação tri e bidimensional da estrutura da zeólita (VALDÉS; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006).....	31
Figura 7	Formação dos sítios ácidos de Lewis em aluminossilicatos (GONÇALVES, 2006).....	32
Figura 8	Estrutura da unidade da zeólita ZSM-5 (WEITKAMP, 2000) .....	34
Figura 9	Curvas de TGA/DTA dos catalisadores .....	47
Figura 10	Difratograma da amostra de óxido de lantânio .....	50
Figura 11	Difratograma das amostras sintetizadas e estudadas .....	51
Figura 12	Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores. -□- isoterma de adsorção e -○- isoterma de dessorção.....	54
Figura 13	Espectros de FTIR dos catalisadores.....	58
Figura 14	Avaliação do desempenho dos catalisadores utilizando 2% de catalisador.....	61
Figura 15	Avaliação do desempenho dos catalisadores utilizando 5% de catalisador.....	62
Figura 16	Avaliação do desempenho dos catalisadores utilizando 10% de catalisador.....	62
Figura 17	Reação de esterificação de um ácido graxo na presença de metanol. Adaptado de Mello et al. (2011).....	64
Tabela 4	Valores de conversão para os catalisadores estudados, na razão molar 1:10 e com 5% de catalisador .....	66
Figura 18	Sítios ácidos vizinhos de Brønsted e Lewis, o efeito da sulfatação (VIEIRA, 2014) .....	69
Figura 19	Diâmetro das moléculas de ácido oleico e da HZSM-5 (VIEIRA, 2014) .....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Cristalinidade (%) dos materiais sintetizados .....	52
Tabela 2	Parâmetros texturais dos catalisadores .....	56
Tabela 3	Conversão obtida pelos catalisadores em todas as condições estudadas .....	61
Tabela 4	Valores de conversão para os catalisadores estudados, na razão molar 1:10 e com 5% de catalisador .....	66

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	16
2.1	Produção do biodiesel no Brasil e no mundo .....	16
2.2	Biodiesel .....	17
2.2.1	Transesterificação.....	19
2.2.2	Esterificação.....	20
2.3	Processos catalíticos.....	22
2.3.1	Catalisadores homogêneos.....	23
2.3.2	Catalisadores heterogêneos .....	24
2.4	Catalisadores ácidos heterogêneos .....	26
2.4.1	Óxidos sulfatados.....	27
2.5	Suportes catalíticos .....	29
2.6	Zeólitas.....	30
2.7	Lantânio.....	35
2.8	Catalisadores heterogêneos ácidos para a produção de biodiesel ...	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1	Preparação dos catalisadores .....	42
3.1.1	Preparação do óxido de lantânio .....	42
3.1.2	Preparação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ suportado em HZSM-5 .....	43
3.2	Caracterização físico-química dos catalisadores.....	43
3.2.1	Análise termogravimétrica (TGA/DTA) .....	43
3.2.2	Difração de raios X (DRX) .....	44
3.2.3	Medidas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ .....	44
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho.....	45
3.2.5	Testes catalíticos de esterificação .....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	Caracterização físico-química dos catalisadores.....	47
4.1.1	Análise termogravimétrica (TGA/DTA) .....	47
4.1.2	Difração de raios X.....	49
4.1.3	Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ .....	54
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.2	Teste catalíticos para avaliação do rendimento dos catalisadores frente a reação de esterificação .....	60
4.2.1	Determinação das condições ótimas de reação .....	60
4.2.2	Avaliação da influência da quantidade de óxido de lantânio sulfatado na atividade dos catalisadores .....	66
5	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS .....	73
	ANEXOS.....	85

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição ambiental tem preocupado nações do mundo inteiro, devido às graves consequências por ela geradas. Dentre os efeitos causados pela poluição, o mais preocupante tem sido o aquecimento global (HONG, 2012).

Os combustíveis fósseis são os grandes responsáveis pela emissão de gases poluentes e, para que seja possível diminuir a emissão destes gases, sem afetar a industrialização dos países, é necessária a busca de formas de energia tão eficientes quanto as fontes fósseis, porém, com menor nível de poluição. Essas fontes de energia são denominadas fontes limpas (HONG, 2012; KIM et al., 2015; SUEBSIRI; WILSON, 2011).

Estas fontes limpas de energia são, ainda, renováveis, diferentemente das energias fósseis que, depois de um determinado tempo de exploração, podem se esgotar. Dessa forma, a utilização de energias renováveis, além de cunho ambiental, se faz essencial, devido ao esgotamento futuro do suprimento de fontes fósseis (DEMIRBAS, 2011).

Uma alternativa aos combustíveis fósseis é o biodiesel, um combustível com características similares às do diesel comum, no entanto, derivado de óleos vegetais ou de gordura animal. Além de ser obtido de fontes renováveis, o biodiesel apresenta uma série de características que evidenciam as vantagens de sua aplicação, como ser atóxico, biodegradável, e baixa emissão de gases poluentes (MILAZZO et al., 2013).

O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos obtidos, principalmente, a partir da transesterificação dos triglicerídeos e/ou da esterificação de ácidos graxos. A reação, em geral, é conduzida na presença de um álcool de cadeia pequena (normalmente metanol ou etanol) e de catalisadores adequados, podendo ser básicos ou ácidos (BORGES; DÍAZ, 2012).

O uso de catalisadores básicos é restrito a óleos vegetais que contenham, no máximo, 1% de ácidos graxos livres (AGL), isto porque estes ácidos reagem com a base formando sabão que diminui o rendimento reacional e dificulta a separação dos produtos. Uma maneira de driblar esse problema e converter os ácidos graxos em biodiesel é por meio do uso da reação de esterificação (THLIVEROS; UÇKUN KIRAN; WEBB, 2014; VIOLA et al., 2012).

Catalisadores homogêneos e heterogêneos podem ser utilizados na produção de biodiesel, porém, catalisadores homogêneos estão associados a problemas de corrosão de equipamentos e tratamento dos efluentes gerados. Uma potencial alternativa a esses inconvenientes é o uso de catalisadores heterogêneos (JULKAPLI; BAGHERI, 2015).

Catalisadores heterogêneos que representam uma boa alternativa são os sólidos ácidos. Estes materiais têm acidez equivalente à de muitos ácidos inorgânicos e, como grande vantagem para seu uso, não agridem a natureza, eliminando problemas relacionados à separação do catalisador e à corrosão de equipamentos (CARRERO et al., 2011; SINGH et al., 2014).

As zeólitas são os sólidos ácidos mais utilizados como catalisadores. Dentre os vários tipos de zeólitas existentes, a ZSM-5 destaca-se pelas diversas potencialidades de uso. Ela tem mostrado uma característica bastante interessante que pode amplificar cada vez mais seu potencial multifuncional: sua capacidade de ser suscetível a modificações sem a perda das características naturais. Os tratamentos em geral buscam potencializar a seletividade e a acidez do material e, assim, obter maior atividade, seletividade e melhor estabilidade (EPELDE et al., 2014).

Algumas das modificações mais comuns em zeólitas são a inserção de metais, a desaluminização e a inserção de óxidos metálicos, óxidos metálicos sulfatados, óxidos de terras raras, como, por exemplo, óxidos de cério e lantânio puros ou sulfatados. Exemplos da aplicação das zeólitas modificadas são no

craqueamento catalítico, na despoluição ambiental e na produção de biodiesel, entre outros (CABRERA-LAFAURIE et al., 2014; ILINOIU et al., 2013; RAHIMI; KARIMZADEH, 2011).

O óxido de lantânio sulfatado suportado em HZSM-5 tem apresentado grande potencial para a reação de esterificação. De acordo com Vieira (2014) e Vieira et al. (2013), a impregnação de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  sobre HZSM-5 foi capaz de promover um aumento significativo da conversão do ácido oléico em relação a HZSM-5. Nestes trabalhos, os autores atribuíram este aumento da atividade catalítica à presença de uma maior quantidade de sítios ácidos externos que contribuíram significativamente para o aumento da conversão. No entanto, neste estudo, a influência da quantidade de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  sobre a superfície da HZSM-5 não foi verificada.

Dessa forma, a busca por catalisadores eficientes e ambientalmente amigáveis, para a produção de biodiesel, se faz necessária. Com base nesta problemática, o presente trabalho foi realizado com o objetivo geral de avaliar a influência que a quantidade de óxido de lantânio sulfatado ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) suportado sobre a zeólita HZSM-5 pode ocasionar sobre as propriedades ácidas, texturais e catalíticas do catalisador final obtido. Para este estudo foi escolhida a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, pela simplicidade desta reação para a separação dos produtos. Escolheu-se o álcool metílico, pois, apesar de sua toxicidade, sua reação com o ácido graxo é garantida. Dentre os ácidos graxos, foi escolhido o ácido oleico, pois a reação de esterificação deste ácido com o metanol produz o oleato de metila, que é um dos produtos existentes no biodiesel. Entre os objetivos específicos do trabalho destacam-se:

- a) preparar catalisadores à base de óxido de lantânio e HZSM-5;
- b) avaliar a influência da quantidade de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  (2%, 5%, 10%, 15% e 20% m/m) na estrutura da HZSM-5 e nas propriedades texturais, ácidas e catalíticas;

- c) realizar caracterizações químicas e estruturais dos catalisadores;
- d) avaliar a influência dos parâmetros: razão molar de ácido oleico e metanol ( $n_{\text{ác.oleico}}/n_{\text{metanol}}$ ) e quantidade de catalisador (% com relação à massa de ácido oleico) na conversão do ácido oleico a oleato de metila.



## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Produção do biodiesel no Brasil e no mundo**

Na década de 1970, devido à grande crise do petróleo, a pesquisa em energias renováveis ganhou força. O Brasil se viu pressionado a buscar soluções, pois, naquele ano, o país importou cerca de 80% do petróleo consumido. A partir de então, diversos institutos de pesquisa deram início às pesquisas envolvendo os biocombustíveis. Porém, com o fim da crise e a diminuição dos preços do diesel, as pesquisas foram parcialmente abandonadas. No entanto, a partir do ano 2000, com o advento dos tratados internacionais, como o Protocolo de Quioto, o Brasil voltou a criar um programa específico de incentivo à produção e ao uso do biodiesel por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) (BERGMANN et al., 2013).

O biodiesel tem características que o tornam ambientalmente correto e muito menos nocivo ao meio ambiente, com relação ao diesel, já que em sua queima emite 40% menos CO<sub>2</sub>, 50% menos hidrocarbonetos e 35% menos de particulados, além de conter baixíssimo conteúdo de enxofre, não havendo praticamente emissões de SO<sub>x</sub> (CORONADO et al., 2009; FRANCO; NGUYEN, 2011; GUARIEIRO et al., 2009; REDEL-MACÍAS et al., 2012).

Atualmente, os cinco países que mais produzem biodiesel são Alemanha, França, Argentina, Estados Unidos e Brasil, representando cerca de 85% do total produzido em todo mundo. A contribuição de cada um destes países pode ser vista na Figura 1. No Brasil, o governo federal, com o PNPB, sancionou, em 13 de janeiro de 2005, a Lei nº 11.097, que estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel no óleo diesel comercializado, em qualquer parte do território nacional. O governo federal autorizou o aumento na mistura obrigatória de biodiesel no óleo diesel num

percentual de 2%, em 2008 e, em 1º de janeiro de 2010, passou a ser obrigatória a adição de 5% de biodiesel em todo óleo diesel consumido no Brasil, exceto óleo diesel marítimo (MENDONÇA, 2010). Em 2014, o ministro de Minas e Energia, Edison Lobão, sancionou a Lei nº 13.033, de 24.09.2014 - DOU de 25.09.2014, que aumentou o percentual de biodiesel no diesel de 6% (percentual este estipulado a partir de julho de 2014) para 7%, a partir de 1º de novembro de 2014. De acordo com os dados apresentados pelo governo brasileiro e pelo ministério de Minas e Energia, a elevação da mistura de combustíveis renováveis nos fósseis reduzirá a capacidade ociosa das usinas de 60% para 45% e poderá fazer do Brasil o segundo maior produtor mundial de biodiesel.

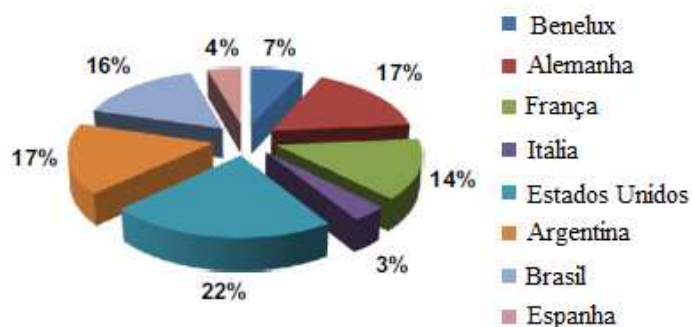


Figura 1 Produção mundial de biodiesel, 2011. Adaptado dos dados da OECD (BERGMANN et al., 2013)

## 2.2 Biodiesel

O biodiesel teve início no fim do século XIX, quando Rudolph Diesel realizou pesquisas utilizando óleo de amendoim em motores com ignição por compressão, e demonstrou que seu motor poderia ser alimentado diretamente com óleos vegetais (HELWANI et al., 2009). No entanto, o uso direto dos óleos vegetais em motores pode causar uma série de problemas, tais como redução da

eficiência e da vida útil do motor, entupimento, combustão incompleta com produção de acroleína, além da formação de depósitos e a ineficiência na lubrificação. Esses problemas são acarretados devido à alta viscosidade dos óleos vegetais em relação ao óleo diesel (cerca de 11 a 17 vezes maior) e à baixa volatilidade apresentada, tornando inadequado o uso direto na maioria dos motores de ciclo a diesel (FREITAS et al., 2014; MURUGESAN et al., 2009; VEDHARAJ et al., 2013).

Como maneira de aproveitar o potencial e a disponibilidade dos óleos vegetais, era necessário que mudanças químicas fossem realizadas de maneira que suas propriedades se tornassem mais adequadas, viabilizando a utilização do óleo como combustível. A primeira modificação bem sucedida surgiu nos anos 1970, com o processo conhecido como transesterificação, que foi capaz de melhorar a qualidade de ignição e diminuir a densidade específica e a viscosidade do óleo (RAMACHANDRAN et al., 2013).

Atualmente, o biodiesel é definido, pela Agência Nacional do Petróleo - ANP (2015), como um combustível renovável e biodegradável originado de gorduras animais e óleos vegetais, para o uso em motores por compressão ou combustão, que possam substituir parcial ou completamente os combustíveis de óleo diesel de origem fóssil (MELLO et al., 2011; YAAKOB et al., 2014). No Brasil, a principal fonte para a produção do biodiesel é o óleo de soja. No entanto, outras fontes, tais como girassol, pinhão-manso, mamona, amendoim, algodão, dendê e coco-de-babaçu, entre outras, também são utilizadas (CONCEIÇÃO et al., 2005; PINTO et al., 2005).

Dentre as principais tecnologias para a produção de biodiesel podem-se destacar a transesterificação, a esterificação, a microemulsão e a pirólise. No entanto, as duas técnicas mais difundidas atualmente incluem a transesterificação e a esterificação (ARANSIOLA et al., 2014; TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHARI, 2013).

Quimicamente, o biodiesel é constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos, que podem ser obtidos por meio da transesterificação de triglicérides ou da esterificação de ácido graxos em contato com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, ambos na presença de um catalisador, sendo que, para a transesterificação, tanto catalisadores ácidos como básicos podem ser utilizados e, para a esterificação, apenas catalisadores ácidos (BERGMANN et al., 2013).

### 2.2.1 Transesterificação

No setor energético, a transesterificação ganhou destaque devido à sua capacidade de converter triglicérides, que reagem com alcoóis de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador, gerando, como principal produto, ésteres monoalquílicos ou biodiesel e glicerol como subproduto (RAMACHANDRAN et al., 2013). Na Figura 2 apresenta-se um esquema desta reação.

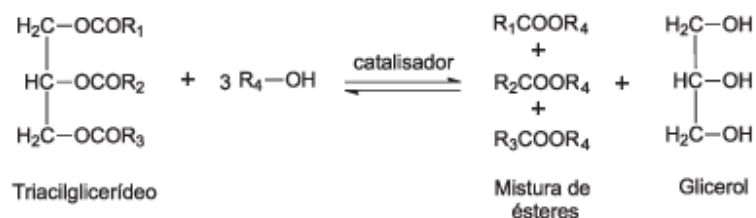


Figura 2 Esquema geral da reação de transesterificação. Adaptado de Fan et al. (2013)

Esta reação é uma das principais rotas utilizadas na síntese do biodiesel, devido, principalmente, ao fato de os óleos vegetais serem constituídos majoritariamente de triglicérides (VIOLA et al., 2012).

A grande dificuldade da utilização da reação de transesterificação está no fato de que muitas das matérias-primas apresentam grande quantidade de

ácidos graxos livres em sua composição. Uma vez que o processo de transesterificação ocorre, geralmente, na presença de catalisadores básicos, estes ácidos graxos livres acabam por reagir com o catalisador (geralmente NaOH ou KOH), levando à produção de sabão e água pela reação de saponificação. Devido à formação de sabão, o processo tem sua eficiência de conversão reduzida por causa, principalmente, da dificuldade de separação dos produtos (FAROOQ; RAMLI; SUBBARAO, 2013; NURFITRI et al., 2013; THLIVEROS; UÇKUN KIRAN; WEBB, 2014; VIOLA et al., 2012).

Como forma de contornar essa dificuldade, uma boa alternativa é a produção de biodiesel via reação de esterificação, pois esta rota não tem o inconveniente de gerar sabão (SANTACESARIA et al., 2012).

### **2.2.2 Esterificação**

A esterificação de ácidos carboxílicos é uma importante rota de síntese na química orgânica, produzindo vários produtos de alto valor comercial e grande importância industrial. Os ésteres obtidos são utilizados, por exemplo, na síntese de medicamentos, conservantes de alimentos, solventes e cosméticos. Recentemente, a reação de esterificação tem despertado grande interesse, pois os ésteres por ela produzidos podem ser utilizados como combustíveis, ou melhor, biocombustíveis (TAKAGAKI et al., 2006).

O processo de esterificação se dá, normalmente, com o uso de alcoóis de baixo peso molar, como o metanol e o etanol, que são os mais utilizados. A reação é catalisada por ácidos e é também reversível, por isso o ácido catalisa tanto a reação direta como a reação inversa. Os ácidos graxos livres são a matéria-prima para a reação de esterificação. Na primeira etapa da reação, o ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta; em seguida, são formados ésteres por meio da substituição de um grupo hidroxila (-OH) do ácido por um

radical alcoxila (-OR); por último, há a liberação de água como subproduto da reação. O esquema geral está exemplificado na Figura 3 (MOHAMMAD FAUZI; AMIN; MAT, 2014).

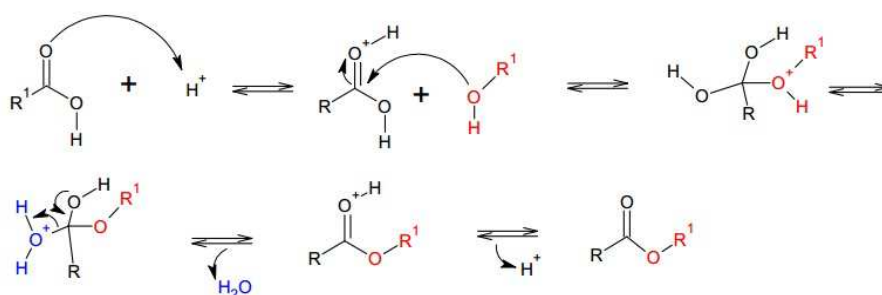


Figura 3 Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted (LEÃO, 2009)

A reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier. Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização de todas as variáveis, como temperatura, concentração do catalisador, seu caráter ácido e a quantidade de reagentes (SOLOMONS; FRYHLE; JOHNSON, 2012).

Cada etapa do processo é reversível e, na presença de excesso de álcool, leva à formação do éster. Entretanto, na presença de água, que é um forte doador de elétrons, a formação do intermediário não é favorecida e a reação de esterificação não se processa completamente. Logo, para se obter um rendimento satisfatório na reação de esterificação deve-se evitar a presença de água no meio reacional (SOLOMONS; FRYHLE; JOHNSON, 2012).

A reação de esterificação, geralmente, é de primeira ordem em relação ao ácido oleico e vários fatores podem afetar a velocidade da reação, tais como

temperatura reacional, pureza dos reagentes (ausência de água), razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (OLIVEIRA et al., 2010).

Os catalisadores homogêneos, usualmente ácidos minerais fortes, apresentam excelentes rendimentos reacionais, mas estão associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificultarem a separação dos produtos. Já os catalisadores heterogêneos apresentam menores rendimentos devido a problemas de transferência de fase dos reagentes. Dessa forma, o desafio tecnológico para o desenvolvimento do processo de obtenção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos é o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos que apresentem alta atividade catalítica, fácil separação dos produtos e que não causem corrosividade nos equipamentos (VIEIRA, 2014).

### **2.3 Processos catalíticos**

A aplicação de métodos catalíticos em química orgânica tornou-se, atualmente, umas das áreas onde são realizadas as mais intensas pesquisas. Quase 90% dos produtos químicos produzidos comercialmente utilizam catalisadores em alguma parte da produção, incluindo processamento de alimentos, química fina, produtos químicos a granel e processamento de energia e meio ambiente (JULKAPLI; BAGHERI, 2015). Segundo o relatório publicado pela empresa de consultoria SRI Consulting (IHS Inc.), estes processos desempenham papel vital na economia do planeta, gerando em torno de US\$13 bilhões por ano (INFORMATION HANDLING SERVICES - IHS, 2015).

Catalisadores são espécies que, mesmo presentes em pequenas quantidades no meio reacional, são capazes de acelerar reações, participando das mesmas sem alterar o equilíbrio e sendo regenerados ao final. O fato de o

catalisador ser regenerado permite que a mesma espécie possa ser utilizada diversas vezes (RAMÔA RIBEIRO et al., 1995).

Quando um catalisador é adicionado, os reagentes se ligam espontaneamente a ele, diminuindo a energia de ativação necessária à reação, tornando-a mais rápida e estável, facilitando, assim, a formação dos produtos. Por meio desses mecanismos os catalisadores são capazes de tornar possível o processamento de reações em condições mais brandas, em relação à reação sem a sua presença (ATKINS; PAULA, 2006).

Os catalisadores são classificados, quanto à sua natureza físico-química, em homogêneos e heterogêneos. A catálise é dita homogênea se o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase. Ao contrário, quando um catalisador constitui uma fase distinta dos reagentes, a catálise é chamada heterogênea. Neste tipo de catálise a reação ocorre na interface entre as fases.

### **2.3.1 Catalisadores homogêneos**

Os catalisadores homogêneos, bases e ácidos de Brønsted-Lowry, geralmente utilizados na produção de biodiesel, são bases solúveis como hidróxido de sódio ou de potássio, alcóxidos de metais alcalinos ou ácidos minerais fortes, tais como ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHARI, 2013).

O emprego desses catalisadores homogêneos em processos catalíticos industriais para a produção do biodiesel apresenta excelentes rendimentos reacionais em condições brandas de reação (geralmente com temperaturas que variam de 40 a 65 °C e pressões atmosféricas) (AGHABARARI et al., 2014; FAROOQ; RAMLI; SUBBARAO, 2013). No entanto, seu uso está associado a grandes problemas de corrosão de equipamentos, além, também, de ser necessária uma etapa pós-produção para o tratamento dos efluentes gerados, já



que não podem ser descartados diretamente na natureza, o que acarreta em um aumento nos custos finais de produção (BANKOVIĆ-ILIĆ et al., 2014; SANTACESARIA et al., 2012; SU; GUO, 2014).

Assim, buscando uma solução para esses problemas, iniciou-se uma busca por catalisadores que pudessem ser mais facilmente separados dos produtos e que evitassem a etapa de lavagem. Todas estas características podem ser encontradas nos catalisadores heterogêneos. Devido ao fato de estes catalisadores estarem em uma fase diferente dos reagentes, o uso desses sólidos facilitam a separação do produto da reação e a obtenção de produtos com alto grau de pureza. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo (ZHANG et al., 2013), o que os caracteriza como ambientalmente “amigáveis” ou “corretos” (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006).

### **2.3.2 Catalisadores heterogêneos**

A catálise heterogênea ocorre quando catalisador e reagentes estão em diferentes fases, sendo que, geralmente, o catalisador está na forma sólida e os reagentes, na fase líquida ou gasosa. Dessa forma, a reação se processa na interface destas duas fases e o fator mais preponderante na velocidade da reação é a superfície de contato (JULKAPLI; BAGHERI, 2015).

A primeira etapa da catálise heterogênea é governada pela adsorção. Existem dois tipos de adsorção, a física, que se trata de um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas, tipo Van Der Waals em que não há alteração química das moléculas adsorvidas e a adsorção química, que envolve a formação de ligações químicas (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 1984).

A adsorção química é a primeira etapa de uma reação catalítica, isto porque permite o enfraquecimento das ligações das moléculas reagentes, facilitando assim a sua conversão em produtos, diminuindo a energia necessária para que a reação se processe (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 1984). Na Figura 4 se observa o mecanismo de ação de um catalisador heterogêneo na esterificação do ácido acético.

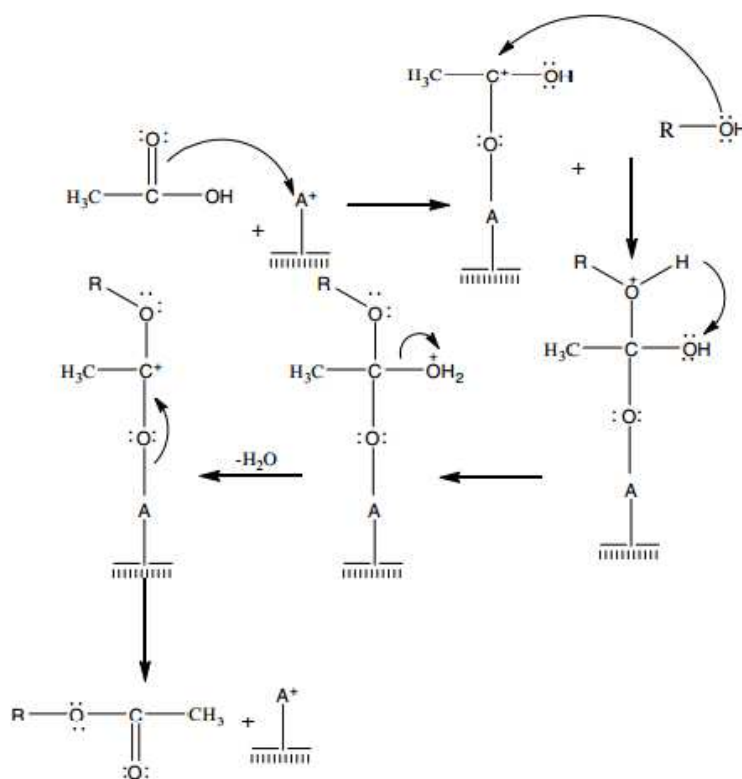


Figura 4 Mecanismo para a esterificação de ácidos graxos, catalisado por sítios de Lewis em óxidos metálicos (KHDER et al., 2008)

Catalisadores heterogêneos têm ganhado destaque e sido apontados como materiais capazes de solucionar os principais problemas relacionados aos catalisadores homogêneos, isto porque podem ser mais facilmente separados dos

produtos, por meio de técnicas simples, como filtração e centrifugação. Outro aspecto interessante é o fato de catalisadores heterogêneos não produzirem sabão, garantindo, dessa forma, um produto livre de impurezas, possibilitando o uso de fontes mais baratas, com qualquer nível de ácidos graxos livres, podendo reduzir custos com matéria-prima e purificação do produto (CHOUDHURY; CHAKMA; MOHOLKAR, 2014; LIU et al., 2014).

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

#### **2.4 Catalisadores ácidos heterogêneos**

O desenvolvimento de materiais sólidos ácidos se deu, sobretudo, por meio da necessidade da indústria petroquímica que utiliza a catálise ácida em diversas reações. Catalisadores ácidos são empregados hoje em vários segmentos da indústria, como na hidratação, na alquilação, na isomerização, na polimerização e na esterificação (ALAYA; RABAH, 2014). A atividade catalítica dos catalisadores sólidos ácidos deve-se a dois tipos distintos de acidez presentes no material, acidez de Brønsted e de Lewis (KHDER et al., 2008).

Na prática, em se tratando de catalisadores sólidos, sítios ácidos de Brønsted são grupos hidroxila altamente polarizados na superfície do catalisador que servem como doador de  $H^+$ , enquanto sítios ácidos de Lewis são sítios catiônicos coordenativamente insaturados que deixam o metal  $M^+$  exposto para

interagir como aceptor de par de elétrons de moléculas hospedeiras (SU; GUO, 2014).

O desenvolvimento de materiais ácidos sólidos tem sido muito grande. Hoje existem materiais com força acida maior que ácidos líquidos como o ácido sulfúrico. Estes sólidos são chamados de superácidos (MORENO et al., 2011). A definição de superácido foi estabelecida de forma arbitrária por Gillespie, segundo o qual um superácido é qualquer sistema ácido mais forte que o ácido sulfúrico 100%, o que corresponde a uma acidez de Hammett de  $H_0 \leq -12$  (FAN et al., 2009; NODA, 1996).

Um superácido pode ser obtido por meio da conjugação de dois ácidos, podendo ser ambos de Brønsted, em que se adiciona a um sistema contendo um ácido forte de Brønsted um outro ácido ainda mais forte, aumentando ainda mais o poder de ionização do primeiro. Outra maneira é por meio da conjugação de um ácido forte de Brønsted com um ácido forte de Lewis, em que o ácido de Lewis irá aumentar a autoprotólise do ácido de Brønsted por meio da formação do contra íon do ácido de Brønsted (NODA, 1996). Geralmente, os superácidos são obtidos por meio do segundo caso e é devido justamente à presença de acidez de Lewis e de Brønsted e da coordenação entre elas que diversos sólidos ácidos são considerados superácidos.

#### **2.4.1 Óxidos sulfatados**

Devido à sua superacidez, os óxidos sulfatados têm potencial para realizar diversas reações que necessitam de condições ácidas extremas, como é o caso da transesterificação e da esterificação (VIEIRA et al., 2013).

A superacidez destes materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos a sítios ácidos de Lewis e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desses catalisadores. 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 água, como pode ser observado na Figura 5.

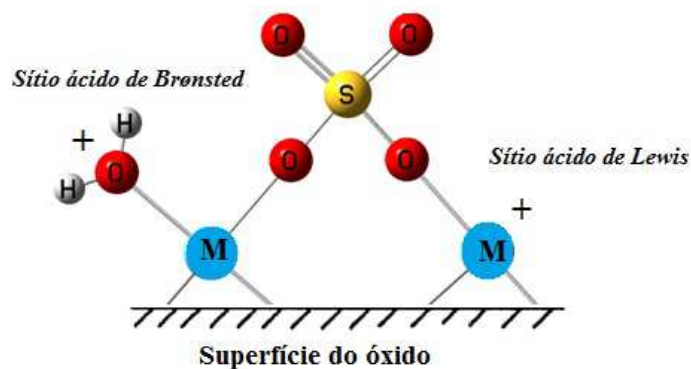


Figura 5 Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxidos metálicos sulfatados. Adaptado de Noda et al. (2005)

Existem diversos óxidos que, promovidos por íons sulfato, foram capazes de desenvolver características superácidas. Alguns exemplos são óxido de estanho, titânio, alumínio, ferro, bismuto e zircônia, sendo este último o mais frequentemente utilizado na indústria e estudado devido à sua forte acidez e facilidade de preparação (ARATA et al., 2003; YU et al., 2009).

A maneira como os óxidos metálicos são preparados influencia diretamente o seu comportamento catalítico, isto porque tanto as propriedades ácidas quanto as texturais são fortemente influenciadas pelo método empregado. Geralmente, dois métodos são empregados na síntese de óxidos sulfatados. Um deles utiliza géis precursores do óxido do metal amorfo que são tratados com agentes sulfatantes, por exposição com ácido sulfúrico ou impregnação com sulfato de amônia, seguido de calcinação da amostra a altas temperaturas (MORENO et al., 2011). O outro método é, talvez, o mais empregado,

consistindo em, primeiramente, preparar o óxido metálico e, logo em seguida, sulfatar e calcinar o material (AHMED et al., 2008).

De acordo com Yang et al. (2003) e Yang, Lu e Wang (2003), a atividade catalítica destes materiais depende fortemente do teor de enxofre presente na estrutura do óxido. Segundo estes autores, a curva correlacionando a atividade com o teor de enxofre apresenta um máximo, mas os desvios observados para alguns pontos indicam que outros fatores também podem desempenhar papel importante na acidez destes sólidos. Alguns estudos já comprovaram que as propriedades catalíticas destes sólidos dependem do óxido de partida, do agente sulfatante e do tratamento térmico empregado. Por isso, novas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de gerar sólidos com propriedades superácidas que tenham boa estabilidade (NODA et al., 2005). Outro aspecto que deve ser mencionado é que a sulfatação pode alterar as propriedades texturais (área superficial, volume e diâmetro de poros), a acidez e a atividade catalítica destes sólidos, cuja intensidade depende da porcentagem de grupos  $\text{SO}_4^{2-}$ , da temperatura de calcinação e do método de preparação (ALAYA; RABAH, 2014).

## **2.5 Suportes catalíticos**

Os catalisadores heterogêneos podem ser classificados em mássicos ou suportados. Catalisadores mássicos são aqueles em que toda a sua massa é constituída por sítios ativos. Já catalisadores suportados são matrizes sólidas em que diversos componentes podem ser dispersos. Existem, basicamente, dois tipos de suportes catalíticos, aqueles em que oferecem apenas sua estrutura e contribuem com suas propriedades mecânicas e os suportes que atuam no processo catalítico juntamente com a fase dispersa. Esses catalisadores

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

Nos suportes catalíticos, componentes cataliticamente ativos são ligados à estrutura de um suporte inerte ou não, com grande área superficial, como, por exemplo, alumina, sílica, zeólitas e diversos outros materiais. Os objetivos são a dispersão e a estabilização dos componentes ativos (metais nobres, nanopartículas, terras raras, etc.). Esta técnica diminui custos e aproveita as vantagens mecânicas, estruturais e morfológicas contidas no suporte (JULKAPLI; BAGHERI, 2015). As propriedades e o desempenho catalítico dos catalisadores suportados dependem, sobretudo, da dispersão do óxido metálico sobre o suporte, bem como da estrutura da superfície do suporte (DONG; YAO; CHEN, 2013; YAO; GAO; DONG, 2013).

Um dos materiais de maior aplicação em catálise ácida são as zeólitas, material à base de silício e alumínio com grande área superficial e altamente poroso. Estes materiais são utilizados tanto como catalisadores propriamente ditos como suportes. Sua vasta aplicação é resultado do dinamismo de suas características químicas e físicas (FEYZI; KHAJAVI, 2014; MOTTEKI et al., 2011).

## 2.6 Zeólitas

As zeólitas são constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ga, Fe$ , entre outros) unidos entre si por meio de átomos de oxigênio compartilhados. A fórmula geral da composição da zeólita é  $M_{x/n}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot nH_2O$ , sendo  $n$  a carga do cátion metálico  $M$ , o termo em colchetes corresponde à célula unitária e  $(x + y)$  é o número de tetraedros por célula (WEITKAMP, 2000).

Nas zeólitas, os tetraedros  $\text{TO}_4$  se ligam formando uma estrutura com canais e cavidades uniformes com ângstrons de dimensão. Os átomos de alumínio ou silício estão localizados no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. Devido ao fato de esses átomos serem compartilhados com os chamados átomos T (Al ou Si) vizinhos, a estrutura do mineral acaba por conter duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos T. O alumínio é trivalente, o que acarreta um desbalanceamento de carga que é ser compensado por outros cátions (GIANETTO, 1990; GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004). Devido à carga negativa em sua estrutura, a zeólita é capaz de abrigar uma grande variedade de íons, tais como sódio, potássio, cálcio e magnésio (CHOUHAN; SARMA, 2011; ERTEN-KAYA; CAKICIOGLU-OZKAN, 2012). Na Figura 6 apresenta-se a estrutura de uma zeólita.

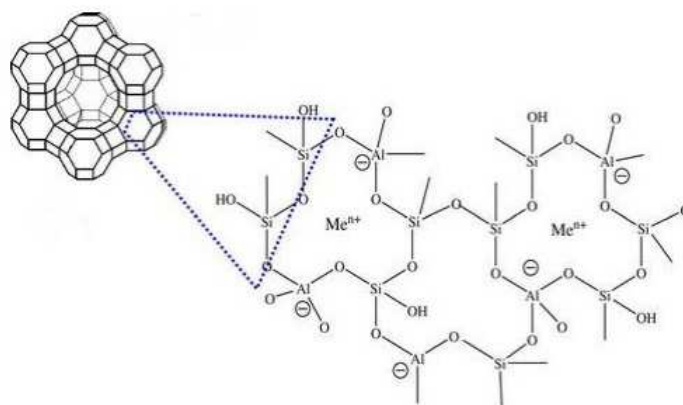


Figura 6 Representação tri e bidimensional da estrutura da zeólita (VALDÉS; PÉREZ-CORDOVES; DÍAZ-GARCÍA, 2006)

A proporção de Al na rede é, portanto, uma propriedade extremamente importante, pois afeta a distribuição de densidade de carga negativa da rede cristalina que, por consequência, afeta a capacidade de troca iônica e a força dos sítios ácidos de Brønsted, como também a estabilidade térmica, a



hidrofilicidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa e as dimensões da cela unitária (GIANETTO, 1990; GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004).

A acidez é, talvez, a propriedade mais importante das zeólitas e o conhecimento dos seus centros ácidos que vão promover as reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir relacionar as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas. A acidez pode ser bastante variável e é principalmente influenciada pela razão silício e alumínio (CORMA, 1995).

A força ácida de sítios de Brønsted vai depender da composição química e da estrutura da zeólita e sua formação vai depender da criação de grupos hidroxilas na estrutura porosa da zeólita. Normalmente, estas hidroxilas são formadas pelo grupo amônio ou por troca de cátions polivalentes seguida por uma etapa de calcinação. Um exemplo é quando cátions compensadores ( $M^+$ ) são trocados por  $H^+$ . Esse material pode ser facilmente obtido pela troca do íon  $Na^+$  por um íon  $NH_4^+$ , os quais, por aquecimento, se decompõem em  $NH_3$  e  $H^+$  (GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004).

Estes prótons são bastante móveis e, em temperaturas próximas a 550 °C, são perdidos na forma de moléculas de água. Os sítios de Brønsted são então degradados, pela desidratação, com a concomitante formação de sítios ácidos de Lewis, como apresentado na Figura 7.

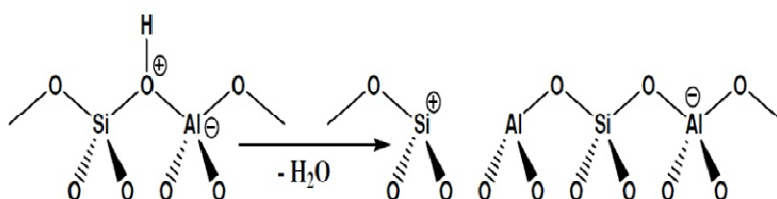


Figura 7 Formação dos sítios ácidos de Lewis em aluminossilicatos (GONÇALVES, 2006)

Sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas e estão associados aos alumínio extrarrede. Nesse caso, são conhecidas como espécies EFAL (do inglês “extra framework aluminium”) e podem assumir diferentes formas, como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Devido à formação dessas espécies, a influência de EFAL no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa, podendo aumentar ou diminuir a força de sítios ácidos de Brønsted, polarizar moléculas, aumentando sua reatividade química e catalisar uma transformação química (GUISNET; RAMÔA RIBEIRO, 2004; RAMÔA RIBEIRO et al., 1995).

A HZSM-5 tem sido uma das zeólitas mais representativas da classe, visto que tem papel fundamental em reações de grande interesse industrial. Ela é empregada na indústria petroquímica e sua principal utilização é na octanagem da gasolina (ZHUANG et al., 2004).

Este material foi sintetizado pela primeira vez pela empresa Mobil Oil Company, entre 1967-1969, e, desde então, o volume de estudos e aplicações deste material teve um crescimento expressivo. A estrutura zeolítica da ZSM-5 consiste de dois conjuntos de canais, sendo um deles reto, com seção transversal elíptica de  $5,4\text{Å} \times 5,6\text{Å}$  e o outro constituído de canais sinusoidais com seção circular de cerca de  $5,1\text{Å} \times 5,4\text{Å}$ , como exemplificado pela Figura 8. Dentre as várias propriedades desta zeólita, a estrutura física e a forma dos seus canais conferem a ela uma de suas funcionalidades mais úteis e marcantes, a seletividade de forma (FAN et al., 2006).

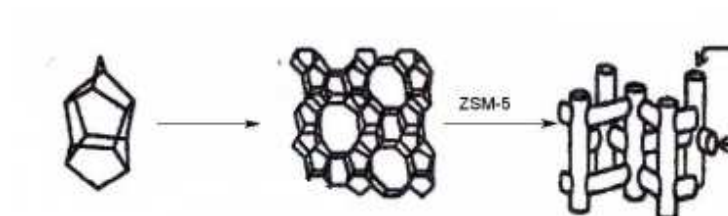


Figura 8 Estrutura da unidade da zeólita ZSM-5 (WEITKAMP, 2000)

A microporosidade única da HZSM-5 lhe confere papel crucial na sua seletividade de forma, o que a torna preferível em diversas reações, devido à capacidade de gerar, preferencialmente, um produto em detrimento do outro. Porém, essa seletividade pode representar seu maior inconveniente, pois, moléculas com diâmetros maiores que a abertura de seus poros têm sua entrada restrita e acabam por não se aproximarem dos sítios ativos internos, impedindo a conversão dos reagentes (RAC et al., 2013).

A HZSM-5 é um material de acidez moderada. Esta característica, aliada com o tamanho de seus poros, tem imposto algumas restrições para determinadas reações. Assim, a busca de modificações capazes de aproveitar seus inúmeros potenciais catalíticos, atenuando e minimizando suas propriedades indesejáveis, se faz necessária (FEYZI; KHAJAVI, 2014; ZHUANG et al., 2004).

Em relação à produção do biodiesel, a HZSM-5 não tem apresentado rendimentos tão significativos para a conversão do óleo vegetal em ésteres. Isto se deve ao fato de as moléculas dos ácidos graxos e dos triglicerídeos, na maioria dos casos, não conseguirem chegar até os sítios ativos presentes no interior dos poros deste material, muitas das vezes inviabilizando o seu uso (SU; GUO, 2014). Dessa forma, modificações desta estrutura se tornam necessárias. A literatura tem reportado que certas modificações são capazes de melhorar as propriedades destes materiais.

As zeólitas são materiais que podem ser submetidas a diversos tipos de tratamento. A transformação de uma zeólita sintetizada ao estado que constitui um catalisador ideal requer, geralmente, diversas operações e as modificações feitas após sua síntese servem para ajustar as propriedades físicas e químicas necessárias e desejadas ao material, como acidez, porosidade, estabilidade, etc. Entre estes processos de modificação podem-se citar modificações por troca iônica, desaluminização, dessilicação e dopagem (GIANNETTO, 1990).

## **2.7 Lantânio**

Chama-se de terras raras o conjunto dos elementos da série do lantânio (La) com números atômicos de 57 a 71, mais o ítrio (Y) e o escândio (Sc). Outra terminologia também muito aplicada para os elementos de terras raras é o termo “lantanídeos” (ou série dos lantanídeos), segundo recomendação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). As terras raras são elementos que têm grandes aplicações tecnológicas. Atualmente, esses elementos são de grande importância no desenvolvimento tecnológico e industrial, com aplicações em diversas áreas das engenharias química, metalúrgica e de materiais, nas áreas nuclear, aeronáutica e eletrônica (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Uma das diversas áreas em que os elementos de terras raras estão inseridos é a catálise. Eles participam na estabilização de suportes contra sinterização térmica e aumentam a performance dos catalisadores, reduzindo a energia de ativação das reações (DALLA COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014; MU et al., 2008).

Terras raras na forma de óxidos, nitratos ou cloretos são adicionadas a zeólitas para melhorar a sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  atuam como contraíons, compensando a carga eletrônica proporcionando estabilidade estrutural à zeólita. Além disso, aumentam a acidez do sistema por

meio da dissociação protônica das moléculas de água coordenadas ao íon no interior das cavidades zeolíticas, evitando, assim, a desaluminização da zeólita e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica (BAUGIS et al., 2001). O lantânio, por exemplo, pode melhorar o potencial catalítico de zeólitas em reações que requerem alta acidez e isso se dá devido à capacidade de interação deste íon com a estrutura zeolítica, que é capaz de gerar novos sítios ácidos sobre esta superfície, além também de ser capaz de aumentar a força dos já existentes (THOMAS, 2011).

Um exemplo deste comportamento é a interação da água com o íon lantânio. Durante essa interação, a água de solvatação do íon sofre hidrólise gerando um próton  $H^+$ , ou seja, novos sítios ácidos de Brønsted. A força e a distribuição destes sítios de Brønsted ficam alteradas e a acidez será influenciada pela grande densidade de carga do íon lantânio, que polariza os grupos hidroxila e causa o efeito indutivo (DALLA COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014).

Dessa forma, devido à capacidade de estes átomos poderem gerar acidez, torna-se importante verificar a sua capacidade de produzir sítios superácidos sobre os óxidos deste elemento por meio da sulfatação, o que melhoraria a sua já conhecida capacidade de promover acidez. Assim, a impregnação do óxido de lantânio sulfatado, suportado sobre a estrutura de zeólita (material com conhecida potencialidade catalítica para reações que necessitam de sítios ácidos), poderia melhorar as propriedades do composto resultante, garantindo propriedades ácidas, catalíticas e estruturais melhoradas.

## **2.8 Catalisadores heterogêneos ácidos para a produção de biodiesel**

Devido ao enorme potencial de aplicação de catalisadores sólidos ácidos, inúmeras pesquisas têm sido realizadas com diversos tipos de materiais,

a fim de conhecer suas funcionalidades e avaliar a influência de cada variável no processo.

Patel, Brahmkhatri e Singh (2013) avaliaram a capacidade de conversão de ácido oleico em oleato de metila, usando como catalisador o  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ . Os catalisadores foram modificados com ácido sulfúrico nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,15 e 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Estes materiais foram empregados para a produção de biodiesel, utilizando como reação modelo a esterificação do ácido oleico com metanol. Os resultados mostraram que o catalisador modificado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  apresentou o melhor desempenho para a produção de biodiesel por esterificação de ácido oleico (razão molar óleo/ metanol de 1:40, por 12 horas, a 60 °C, com a massa de 0,5 g de catalisador para 100 mL da mistura reacional (ácido oleico e metanol), com rendimento máximo de 90% de oleato de metila. Este catalisador foi o que apresentou o maior percentual de  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre o  $\text{ZrO}_2$ . O resultado de área específica mostrou que a sulfatação do  $\text{ZrO}_2$  reduziu a área de superfície do óxido (170,0 para 128,8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ). Além disso, os autores também observaram que a calcinação do  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  diminuiu ainda mais a área do sólido, que passou de 128,8 para 46,03  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . No entanto, foi observado que a acidez medida a partir da adsorção da n-butilamina aumentou para o sólido sulfatado e calcinado, o que pode ser devido à formação de fase tetragonal, bem como o aumento na acidez de Lewis de zircônio devido à calcinação, o que pode ter ajudado a melhorar a atividade do catalisador frente à reação estudada.

Park et al. (2010) avaliaram óxido de zircônia sulfatada e o óxido de zircônia e tungstênio como catalisadores para a conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). O  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  foi preparado pela desidratação do  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e o  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  foi produzido por meio da impregnação de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  com uma solução de metatungstato de amônio. Os experimentos catalíticos foram realizados a 75 °C, com um tempo de reação de 2 horas, razão molar óleo/metanol de 1:9 e 0,29 g de catalisador por mL de óleo usado. Os

resultados mostraram que, para todos os catalisadores, as conversões obtidas foram de, aproximadamente, 93%. O catalisador 10% em peso de  $\text{WO}_3$  sobre  $\text{ZrO}_2$  foi o que mostrou a menor conversão (78% de conversão). A conversão máxima (93%) foi obtida utilizando o catalisador 20% em peso de  $\text{WO}_3$ ; o catalisador com 30% em peso de  $\text{WO}_3$  reduziu a conversão para 89%. A caracterização por DRX dos catalisadores com diferentes quantidade de  $\text{WO}_3$  mostrou que a presença de maiores quantidade de  $\text{WO}_3$  sobre a estrutura do  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  pode afetar a atividade catalítica dos materiais, frente à reação estudada. A análise por BET mostrou que a área superficial dos catalisadores está diretamente relacionada com a quantidade de  $\text{WO}_3$  presente na estrutura. A área superficial do  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  aumentou a partir da adição do  $\text{WO}_3$ . Segundo os autores, este efeito ocorreu porque o  $\text{WO}_3$  impediu a sinterização do material.

Li et al. (2010) prepararam o  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$  utilizando os métodos de precipitação e impregnação do  $\text{La}^{3+}$  sobre a estrutura do material sulfatado e o testaram em reações de esterificação. As influências das condições de preparação do catalisador (quantidade de  $\text{La}^{3+}$ : 0-0,25%; concentração da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0,1-3 molL<sup>-1</sup> e temperatura de calcinação: 400°-700 °C) foram estudadas. Os resultados mostraram que a melhor quantidade de  $\text{La}^{3+}$  foi de 0,1%, a melhor concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para a impregnação foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup> e a temperatura de calcinação de 550 °C. Além disso, os efeitos dos parâmetros de reação também foram estudados. Os autores avaliaram a quantidade de catalisador (1%-6%), a quantidade de metanol (0,5-2,2 mL de metanol/g de ácidos graxos) e a temperatura de reação (40 °C-90 °C). Com uma quantidade de 5% de catalisador, na relação de 1 mL de metanol/g de ácido graxos, por um período de 5 horas a 60 °C, a reação atingiu conversões acima de 95%.

Zeólitas do tipo HUSY e Ce/HUSY foram utilizadas como catalisadores para a produção de biodiesel por Borges et al. (2013). Todos os parâmetros de superfície foram reduzidos após a impregnação com cério. Os autores

constatarem também que as espécies de cério foram depositadas sobre os microporos e sobre a superfície externa da zeólita. Já os dados de acidez destes sólidos mostraram que a zeólita HUSY exibe dois locais com fortes sítios ácidos de Brønsted e que as espécies de cério interagiram com esses sítios, gerando novos sítios ácidos de Lewis. Foi observado que a impregnação de cério em HUSY causou uma redução da acidez total deste material, devido a uma interação das partículas de  $\text{CeO}_2$  ou de íons Ce com os sítios de Brønsted.

O uso de zeólita HBEA pura e impregnada com o íon lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) na transesterificação do óleo de soja foi avaliado por Shu et al. (2007). O catalisador foi preparado pelo método da troca iônica e  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  foi utilizado como precursor de troca iônica para incorporar íons  $\text{La}^{3+}$  na HBEA. Para as reações, foram avaliadas a quantidade de metanol (35-80 mL), a temperatura (45 °C-70°C) e a quantidade de catalisador (0,5-1,5 g). Os autores observaram que a conversão em ésteres metílicos elevou-se à medida que aumentaram os valores de todos os parâmetros do processo. A zeólita modificada com  $\text{La}^{3+}$  (10% em peso) se mostrou mais efetiva devido à presença do  $\text{La}^{3+}$ , alcançando 49% de rendimento dos triglicerídeos, com 1,1% de catalisador, com razão molar de 14,5 (álcool/óleo), em 4 horas de reação. Os autores também concluíram que, como o acesso dos triglicerídeos ao interior da HBEA é restrito devido ao seu tamanho, a troca iônica com o  $\text{La}^{3+}$  provavelmente ocorreu na superfície externa da HBEA, devido ao grande tamanho do  $\text{La}^{3+}$  que, possivelmente, aumentou os sítios ácidos superficiais exteriores da HBEA. Assim, a HBEA/ $\text{La}^{3+}$  tem maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted externos disponíveis para a reação.

Vieira et al. (2013) avaliaram as atividades dos catalisadores óxido de lantânio (LO), óxido de lantânio sulfatado (SLO), zeólita HZSM-5 e HZSM-5 impregnada com óxido de lantânio sulfatado (SLO/HZSM-5) em reações de esterificação do ácido oleico em meio metílico para a produção de oleato de metila. Estes autores estudaram a influência dos parâmetros relação mássica



ácido oleico/metanol (1:5, 1:10 e 1:20), % de catalisador (5%, 10% e 20%), temperatura (50 °C, 75 °C e 100 °C) e tempo de reação (1, 3, 5 e 7 horas) na conversão de ácido oleico a oleato de metila. Eles verificaram que o processo de sulfatação diminuiu a área superficial dos catalisadores SLO e SLO/HZSM-5. FTIR-piridina indicou a presença de sítios ácidos de Brønsted fortes no material sulfatado. As melhores condições de reação encontradas foram: 10% de catalisador, temperatura de 100 °C e  $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$  de 1:20 para a HZSM-5, e 1:5 para os demais catalisadores. Nestas condições, as conversões foram de: 67%, 96%, 80% e 100%, para o  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ , HZSM-5 e  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ , respectivamente. A análise da reação por 24 horas indicou que as amostras não sulfatadas (LO e HZSM-5) sofreram um processo de desativação significativo, enquanto as amostras sulfatadas (SLO e SLO/HZSM-5) não foram desativadas, indicando que a sulfatação estabiliza os sítios ácidos destes materiais.

Vieira (2014) estudou a utilização de zeólitas HZSM-5 e HZSM-5 desaluminizada com ácido cítrico puras e impregnadas com  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  como catalisadores na reação esterificação do ácido oleico e metanol para a produção de oleato de metila. Na preparação da zeólita desaluminizada avaliaram-se o efeito da concentração do ácido cítrico (0,5; 1,0 e 2,0 mol L<sup>-1</sup>) e da temperatura de tratamento (60 e 80 °C), nas amostras impregnadas com  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ , avaliou-se o efeito da temperatura de calcinação (350 e 600 °C). A reação de esterificação foi realizada avaliando-se o efeito da porcentagem de catalisador (2%, 5% e 10%), da razão molar ácido oleico/álcool (1:10, 1:20 e 1:45) e da temperatura (50 °C, 75 °C e 100 °C). O ácido cítrico causou uma ligeira desaluminização da HZSM-5, melhorando a conversão da reação de esterificação de ácido oleico a oleato de metila. As amostras tratadas com ácido cítrico apresentaram um ligeiro aumento das superfícies externas e uma redução de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. As amostras tratadas a 60 °C apresentam as

propriedades mais apropriadas, em termos de acidez e acessibilidade para promover a conversão do ácido oleico, que parece ser regido, principalmente, pela melhoria das propriedades da superfície externa da HZSM-5. Os resultados também mostraram que, qualquer que seja a razão molar ácido oleico/metanol utilizada, um aumento da conversão do ácido oleico a oleato de metila foi observado, usando-se zeólitas desaluminizadas, quando comparado com a zeólita de partida. A autora verificou que, para as amostras modificadas com  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ , a melhor temperatura para a calcinação destes catalisadores foi 350 °C. Verificou-se, também, que esses catalisadores foram eficientes para a conversão de ácido oleico a oleato de metila e que a desaluminização da zeólita antes da impregnação com  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  produziu catalisadores com melhores propriedades estruturais. Os catalisadores sulfatados foram mais eficientes que a zeólita de partida na conversão do ácido oleico a oleato de metila. Os rendimentos obtidos para estes sólidos foram próximos a 100% na razão molar de 1:45 e próximos a 90% para a razão molar de 1:20, nas temperaturas de 75 °C e 100 °C. O aumento da atividade catalítica desses sólidos foi atribuído ao aumento da acidez externa.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparação dos catalisadores

##### 3.1.1 Preparação do óxido de lantânio

O óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) foi obtido por meio do método de Pechini, reportado, na literatura, como sendo capaz de fornecer um produto com alta cristalinidade e homogeneidade estrutural (OMORI et al., 2014; SURESH KUMAR et al., 2015). Para a síntese do material, soluções de nitrato de lantânio hexa-hidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Vetec, 99%) foram preparadas e adicionadas a uma solução de ácido cítrico (Vetec, 99,5%), na relação de 1 mol de cátions de lantânio para 3 mols de ácido cítrico. A mistura foi agitada e aquecida, a 60 °C, por 1 hora. Posteriormente, adicionou-se etilenoglicol (Vetec, 99,5%) na proporção mássica de 2:3 com relação ao ácido cítrico, sob agitação e, desta vez, por aquecimento, a 100 °C, por 2 horas. Após evaporação do solvente e liberação de vapores de  $\text{NO}_x$ , a resina formada (complexo polimerizado) foi levada à estufa, a 100 °C, para secagem, por uma noite. O material obtido foi triturado e pré-calcinado em mufla sem circulação de ar, a 350 °C, por 3 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . O material obtido foi um polímero pirolisado rico em matéria orgânica. O material foi desaglomerado em almofariz e pistilo e, em seguida, calcinado em reator de quartzo, a 750 °C, por 5 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  e fluxo de ar sintético de 75 mL  $\text{min}^{-1}$ . O produto obtido foi, finalmente, o  $\text{La}_2\text{O}_3$  (GARRIDO PEDROSA et al., 2004). A preparação dos catalisadores foi realizada no Laboratório de Catálise e Biocombustível da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

### 3.1.2 Preparação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ suportado em HZSM-5

Foram sintetizados cinco tipos de materiais, que se distinguem entre si apenas pela quantidade de  $\text{La}_2\text{O}_3$  suportado em HZSM-5. As quantidades utilizadas foram de 2%, 5%, 10%, 15% e 20% (m/m) de  $\text{La}_2\text{O}_3$  com relação à zeólita. A zeólita HZSM-5 de partida utilizada neste trabalho foi doada pela empresa Zeochem (lote nº V1148.4) e apresentava razão Si/Al de 14.

Pesadas as quantidades adequadas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (previamente sintetizado pelo método Pechini) e de HZSM-5, o material foi tratado com ácido sulfúrico (Vetec, 98%) 3 mol L<sup>-1</sup> na razão de 10 mL de ácido por grama de catalisador. A mistura foi mantida por agitação constante, durante 3 horas, à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi lavada sob filtração a vácuo com água tipo II, até que o pH resultante da última lavagem fosse neutro. O material foi, então, seco em estufa a 100 °C, por 15 horas (VIEIRA et al., 2013). Os catalisadores produzidos foram chamados de HZ/OLS/X%, em que HZ remete à zeólita HZSM-5, OLS se refere ao  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  e X varia de acordo com a porcentagem de  $\text{La}_2\text{O}_3$  utilizada com relação à massa de HZSM-5. Por exemplo, o catalisador no qual a massa de  $\text{La}_2\text{O}_3$  representa 2% da massa de HZSM-5 foi chamado de HZ/OLS/2%. A preparação dos catalisadores foi realizada no Laboratório de Catálise e Biocombustível da UFLA.

## 3.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

### 3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

Os perfis de perda de massa (ATG) dos catalisadores foram obtidos em um equipamento DTG-60H Shimadzu. Os parâmetros utilizados foram taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, faixa de temperatura de 21 °C (temperatura

ambiente) a 1.000 °C e fluxo de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Departamento de Ciências Naturais (DCNAT) da Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ).

### **3.2.2 Difração de raios X (DRX)**

O DRX é capaz de fornecer informações acerca da influência dos tratamentos na cristalinidade do material. A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios X (DRX) em um equipamento Rigaku Denki, modelo Ultima IV com radiação Cu-K $\alpha$  (1,5406 Å), operando com radiação incidente de 40 kV e 30 mA. Os padrões de difração foram obtidos num intervalo de 5 a 65° (2 $\theta$ ), com passo de varredura de 0,05 e espaço de tempo de 3 segundos. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas (Unifal).

### **3.2.3 Medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>**

As análises relativas à adsorção/dessorção física de N<sub>2</sub>, a 196 °C, foram realizadas por meio de um analisador Micromeritics modelo ASAP 2010. As amostras foram previamente degaseificadas a 350 °C, por um período de 4 horas. O volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e a área de superfície externa ( $S_{\text{ext}}$ ) foram determinados pelo método t-plot. O volume total de poros ( $V_{\text{total}}$ ) foi determinado a partir do volume adsorvido de N<sub>2</sub> para a pressão P/Po de 0,97. As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

### 3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Os materiais foram submetidos a análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foi utilizado um equipamento Bruker Vertex 70V, com faixa espectral compreendida entre 400 e 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 scans. Para a realização das análises foram preparadas pastilhas contendo 200 mg de KBr e 2 mg da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

### 3.2.5 Testes catalíticos de esterificação

Para se avaliar a eficiência dos catalisadores frente à reação de esterificação, os experimentos foram realizados em batelada, em reator cilíndrico com volume de 20 mL, massas de catalisador referentes às percentagens de 2%, 5% e 10% com relação à massa de ácido oleico e três diferentes razões molares de ácido oleico/metanol (1:10, 1:20 e 1:45). As reações foram realizadas sob a mesma quantidade de metanol, 5 mL; as diferentes razões molares foram obtidas variando-se o volume de ácido oleico 4; 2 e 0,9 mL de ácido oleico para as razões molares de 1:10, 1:20 e 1:45, respectivamente. As reações foram realizadas em sistema fechado com agitação, pressão endógena, temperatura de 100 °C. O aquecimento foi realizado por meio de banho de óleo. O tempo reacional utilizado para a determinação das melhores condições foi fixado em 4 horas.

No tempo determinado, retirou-se um alíquota de 10  $\mu\text{L}$  da amostra, diluiu-se em 1 mL de hexano (Synth, 98,5%) e adicionaram-se à mistura 50  $\mu\text{L}$  de padrão interno tricaprilina (Sigma Aldrich, 99%). As amostras foram, então, analisadas por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID). Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de

Catálise e Biocombustíveis (LCAB), no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (DQI/UFLA).

A quantificação do éster obtido foi realizada por meio de um aparelho Agilent Technology 7890 A. Foi utilizada uma coluna capilar modelo HP-5 Agilent, com fase polar 5% fenil metil siloxano, comprimento de 30 m, diâmetro de 0,320 mm e diâmetro de partícula de 0,25  $\mu\text{m}$ . As condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 80  $^{\circ}\text{C}$ , seguida de aquecimento até 250  $^{\circ}\text{C}$ , taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , permanecendo nesta temperatura por 1 minuto. O tempo total de corrida foi de 28,71 minutos, a temperatura do injetor de 250  $^{\circ}\text{C}$ , a temperatura do detector FID de 375 $^{\circ}\text{C}$ , o gás de arraste foi o hélio com fluxo de 1,1 mL min $^{-1}$ , a taxa de split de 1:20 e o volume injetado de 1  $\mu\text{L}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA. Um cromatograma típico é mostrado no Anexo I

A conversão do ácido oleico em éster foi calculada por meio do somatório das áreas dos picos formados durante as reações nas diferentes condições propostas. O rendimento reacional foi avaliado por meio do cálculo de conversão, de acordo com a equação 1.

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

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

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

#### 4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

Na Figura 11 apresenta-se o perfil de perda de massa dos materiais estudados neste trabalho.

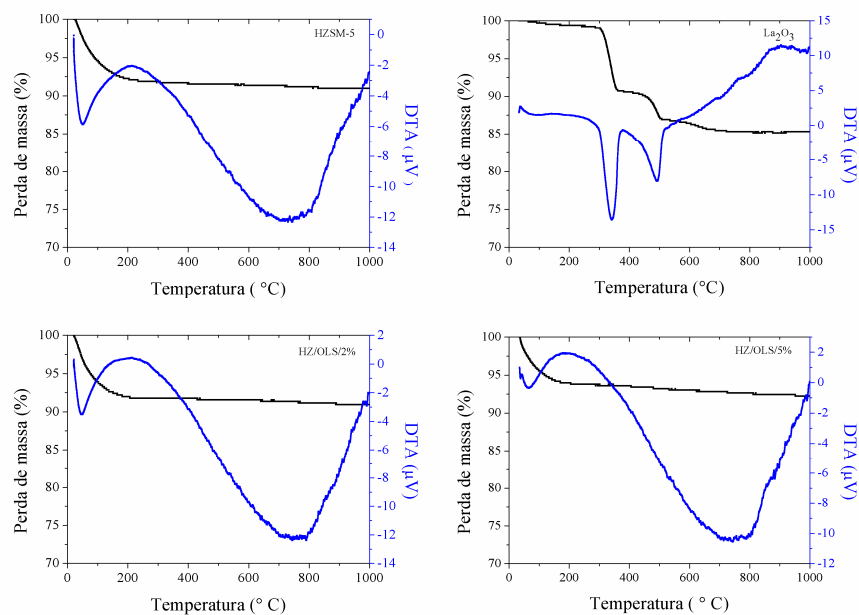
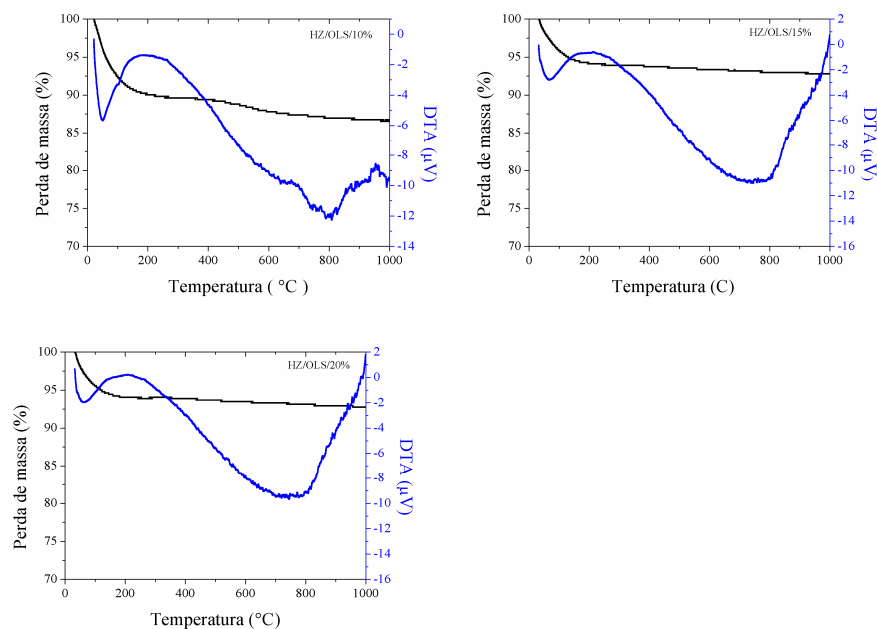


Figura 9 Curvas de TGA/DTA dos catalisadores

(...continua...)





Análises termogravimétricas são importantes técnicas que fornecem suporte para que diversas características do material estudado sejam elucidadas, sendo em catálise indispensável para o conhecimento acerca da estabilidade do material para que se possa determinar, por exemplo, a temperatura máxima a que este pode ser submetido no meio reacional, sem que haja perdas estruturais e consequente diminuição de atividade.

A HZSM-5 apresentou um termograma estável, com pequena perda de massa com um pico endotérmico na faixa entre 25 e 100 °C, referente à perda de água fisisorvida presente nas cavidades destes materiais.

O  $\text{La}_2\text{O}_3$  apresentou dois intervalos de perda de massa: entre 260 °C a 370 °C e 380 °C a 470 °C, provavelmente devido à perda de moléculas de água e  $\text{CO}_2$  e impurezas que estavam retidas sobre a superfície do material.

A diferença entre as porcentagens de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre a estrutura da HZSM-5 não provocou mudanças no perfil dos termogramas apresentados. A análise do

DTA das amostras sulfatadas não mostrou picos de eliminação de grupos sulfatos. Isso, provavelmente, ocorreu porque as análises foram feitas até 1.000 °C e, muito provavelmente, estes picos seriam vistos acima desta temperatura.

#### **4.1.2 Difração de raios X**

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

Na Figura 10 apresenta-se o difratograma de raios X do  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Observam-se fases destes materiais devido à presença de um sinal muito forte em  $2\theta$  igual a  $30^\circ$ , que é relativo às fases de óxidos de terras raras (L -  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) (GARRIDO PEDROSA et al., 2004). De acordo com estes autores, os óxidos de terras raras no estado de oxidação +3, como o La ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), têm uma estrutura cristalina cúbica. A análise desta amostra foi realizada no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, em um equipamento difratômetro Bruker modelo AXS Advance D8, com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  (1,5406 Å).

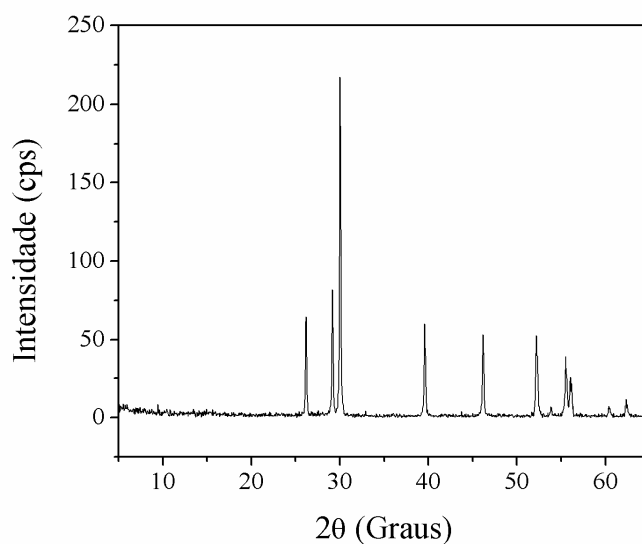


Figura 10 Difratoograma da amostra de óxido de lantânio

A HZSM-5 é um material cristalino que apresenta picos característicos quando submetido à análise por difração de raios X. Estes picos apresentam valores de  $2\theta$  igual a 7,9; 8,8; 23; 23,9 graus (COLLECTION..., 1986; PROSCANU et al., 2014; TREACY; HIGGINS; HIGGINS, 2001). Na Figura 11 apresentam-se os difratogramas da HZSM-5 de partida e dos catalisadores modificados com  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ . Observam-se valores de picos de difração característicos da HZSM-5. Observa-se, também, que os catalisadores modificados, assim como a HZSM-5 de partida, apresentaram elevada pureza e cristalinidade, indicando que o tratamento realizado não afetou significativamente a estrutura da HZSM-5.

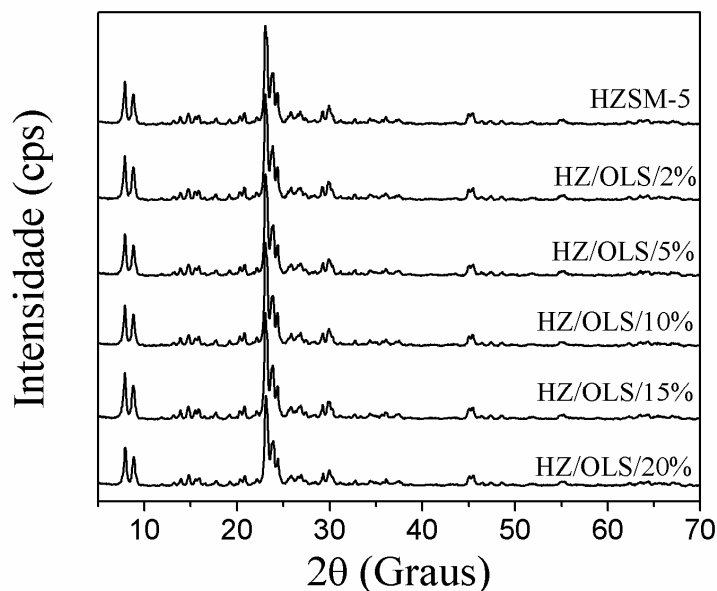


Figura 11 Difratoograma das amostras sintetizadas e estudadas

Os picos característicos do óxido de lantânio não puderam ser encontrados nos difratogramas para as amostras impregnadas com o mesmo, no entanto, este comportamento tem sido identificado por alguns autores. Proscanu et al. (2014) sintetizaram a HZSM-5 inserindo lantânio na forma de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  na mistura original de síntese e, ainda assim, não observaram picos característicos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou, até mesmo, a formação de demais formas cristalinas do lantânio.

Resultados similares foram encontrados por Du et al. (2013). Os autores impregnaram lantânio na estrutura da zeólita Y, misturando uma certa quantidade  $\text{LaCl}_3$  na zeólita NaY, sob agitação a 80 °C, por 2 horas. Posteriormente, o material obtido foi lavado e calcinado a 600 °C. Entretanto, nos difratogramas do material obtido, não foram observados picos característicos do lantânio. Segundo os autores, a ausência destes picos pode ser atribuída ao

fato de os cristálitos de óxido de lantânio serem bastante pequenos, podendo estar amorfos, incrustados na estrutura zeólítica e/ou altamente dispersos sobre a superfície.

Moreira et al. (2010) estudaram o comportamento de zeólitas modificadas com lantânio de três diferentes métodos: precipitação, impregnação incipiente e troca iônica. No entanto, não foram detectados picos de difração característicos do óxido de lantânio ou qualquer outra fase cristalina deste metal, em nenhum dos três materiais produzidos. Os autores acreditam que o fato de lantânio estar, provavelmente, bastante disperso pela superfície e a estrutura do zeólita dificulta sua identificação.

A porcentagem de cristalinidade é um cálculo que pode ser realizado utilizando-se a amostra de partida como padrão para estimar o nível de modificação da cristalinidade sofrida por cada uma das amostras modificadas. Como, neste estudo, todos os catalisadores preparados partiram da HZSM-5, esta foi tomada como padrão para o cálculo.

Na avaliação da cristalinidade em zeólitas escolhem-se picos do difratograma, os quais são minimamente influenciados pela água de hidratação. No caso de zeólitas ZSM-5, a recomendação da literatura, para a fonte de DRX utilizada, é considerar os picos localizados na região  $2\theta = 22-25^\circ$  (KULKARNI et al., 1982). Na Tabela 1 apresentam-se os valores calculados

Tabela 1 Cristalinidade (%) dos materiais sintetizados

Catalisador	Cristalinidade (%)
HZSM-5	100
HZ/OLS/2%	102
HZ/OLS/5%	94
HZ/OLS/10%	91
HZ/OLS/15%	89
HZ/OLS/20%	72

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, observa-se que a diminuição de cristalinidade foi proporcional ao aumento da quantidade de óxido de lantânio adicionado no tratamento sobre a zeólita, indicando que, com exceção da amostra HZ/OLS/20%, praticamente não ocorreu alteração do padrão de cristalinidade das amostras em relação à HZSM-5 de partida.

É reportado, na literatura, que, dependendo das condições do tratamento, o ácido sulfúrico pode causar a desaluminização na rede cristalina da zeólita, diminuindo sua cristalinidade. No entanto, a temperatura utilizada (25 °C) neste trabalho não foi suficiente para causar a desaluminização. Wang et al. (2012) também trataram zeólitas com ácido sulfúrico na concentração de 2 mol L<sup>-1</sup> e, assim como os resultados obtidos neste trabalho, não foram percebidas perdas de cristalinidade no material.

Neste caso, a diminuição da cristalinidade foi devido ao aumento da porcentagem de óxido de lantânio impregnado na superfície da zeólita. Sabe-se que a inclusão de metais na estrutura da zeólita pode afetar suas medidas de cristalinidade, diminuindo os picos característicos da HZSM-5. No entanto, no presente estudo, pelas condições utilizadas no tratamento, acredita-se que o lantânio não foi capaz de se inserir-se na estrutura do material, substituindo, por exemplo, o alumínio. Assim, a diminuição dos picos foi resultado apenas da presença do óxido de lantânio que diminuiu a intensidade dos picos característicos da zeólita, pois, estando presente na superfície do material, impede que os raios x incididos atinjam os átomos que compõem a estrutura zeolítica. Este comportamento foi observado por Moreira et al. (2010) que estudaram a inserção de lantânio sobre HUSY e observaram que o aumento da quantidade de lantânio diminuiu os picos característicos da HUSY. Segundo estes autores, o fenômeno observado está associado à absorção dos raios x pela espécie de lantânio. Esse comportamento também foi observado por Lee et al. (2013) e Sun et al. (2012).

### 4.1.3 Adsorção/dessorção de $N_2$

Na Figura 12 apresentam-se as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para os catalisadores estudados neste trabalho.

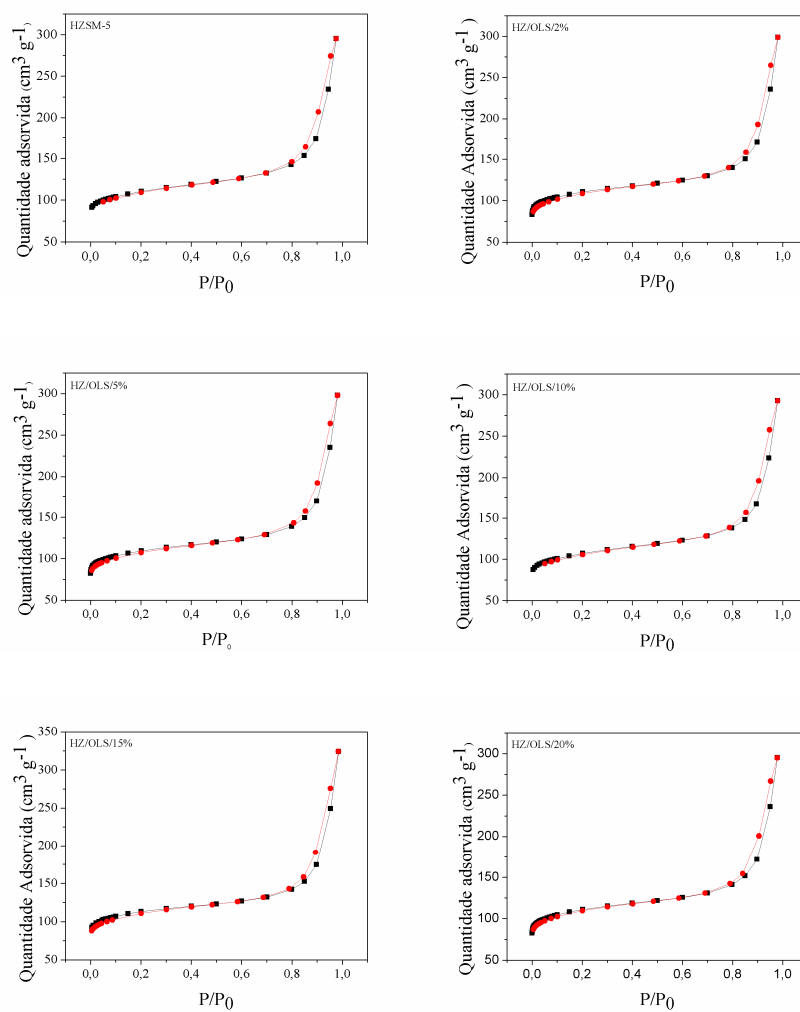


Figura 12 Isotherma de adsorção/dessorção de  $N_2$  dos catalisadores. -□- isoterma de adsorção e -○- isoterma de dessorção

A adsorção/dessorção de  $N_2$  é uma técnica muito usada em catálise para a determinação de propriedades texturais de sólidos. As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  relacionam o volume de gás adsorvido com a pressão do sistema à temperatura constante. Esta técnica constitui uma importante ferramenta em catálise heterogênea devido à necessidade de se conhecer vastamente as propriedades texturais do objeto em estudo; a isoterma fornece informações relevantes que, combinadas a outras técnicas, são capazes de prever e explicar o comportamento do catalisador em determinadas reações.

O perfil das isotermas apresentadas na Figura 12 se mostrou referente à isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H3, segundo a classificação da IUPAC (1976), na faixa de aproximadamente 0,8 a 0,95 (BOHSTOM; HOLMBERG, 2013; FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 1984). Guisnet e Ramôa Ribeiro (2004) atribuem este tipo de isoterma à presença de mesoporos interpartícula, criados pela aglomeração de pequenos cristalitos, e a superfície desses mesoporos (superfície externa dos cristalitos) pode conter centros ativos. Observa-se, também, a presença de microporos devido à quantidade de  $N_2$  adsorvido em baixas pressões relativas. Com base na similaridade apresentada pelo material de partida (HZSM-5) e os materiais modificados é possível inferir que os diferentes tratamentos não causaram grandes modificações na estrutura,

Com base nos dados obtidos por meio das isotermas de adsorção/dessorção foram calculados os valores de área externa ( $S_{ext}$ ), o volume de microporos ( $V_{micro}$ ) e o volume total de poros ( $V_{total}$ ). Todos esses parâmetros foram obtidos por meio do método t-plot, proposto por Lippens, Linsen e Boer (1964) e estão listados na Tabela 2.



Tabela 2 Parâmetros texturais dos catalisadores

Catalisador	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
HZSM-5	0,14	0,45	69
HZ/OLS/2%	0,14	0,46	65
HZ/OLS/5%	0,14	0,46	66
HZ/OLS/10%	0,14	0,45	74
HZ/OLS/15%	0,15	0,50	62
HZ/OLS/20%	0,15	0,46	66

De maneira geral, nota-se que não houve alterações nas propriedades texturais dos catalisadores modificados com OLS ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ ), exceto para a amostra HZ/OLS/15%, que apresentou aumento no  $V_{\text{total}}$  e redução na  $S_{\text{ext}}$ . Para a HZSM-5, a contribuição dos mesoporos é estimada em 25% do volume total de poros (GIL; MASSINON; GRANGE, 1995).

Borges et al. (2013) investigaram zeólitas HUSY impregnadas com cério e notaram que não houve modificações significativas nos volumes de microporos e mesoporos. Entretanto, observaram decréscimo nos valores de área externa. Segundo os pesquisadores, esta diminuição pode estar relacionada com o depósito das espécies de cério na superfície do material, assim como Liu et al. (2012) que modificaram a HZSM-5 com cério e cromo e também observaram decréscimo na área externa dos materiais modificados, pelo mesmo motivo.

Sun et al. (2002) suportaram  $\text{ZrO}_2$  sobre MCM-41 em razões que variaram de 2% a 16% e obtiveram um material com menor área externa do que o material de partida. No entanto, observaram apenas leves variações no perfil de porosidade do material produzido.

Embora o processo de tratamento com ácido sulfúrico seja reportado na literatura como sendo capaz de desaluminizar zeólitas, uma vez que este ácido, assim como o HCl, é capaz de lixiviar o Al presentes na estrutura, causando danos à estrutura das zeólitas devido à formação de vacâncias e à consequente

formação de mesoporos (WANG et al., 2012). Verificou-se, no presente, estudo que as condições de tratamento (concentração de ácido sulfúrico de 3 mol L<sup>-1</sup>, em temperatura ambiente por 3 horas) não causaram alterações estruturais e texturais na zeólita.

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

A Figura 13 corresponde aos espectros obtidos por meio da análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi realizada na faixa de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>, em que foi possível identificar grupos estruturais característicos das zeólitas.

A banda larga no espectro de infravermelho na região compreendida entre 3.800 a 3.600 é bastante marcante em todas as amostras e refere-se a estiramento vibracional dos grupos hidroxil (Si(OH)-Al), vibrações da banda de OH presente em grupos silanóis terminais (Si-OH) e também à presença de vibrações do tipo Al-OH que são características de Al de espécies EFAL (ex: Al<sup>3+</sup>, Al(OH)<sup>2+</sup>, AlO<sup>+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, AlO(OH), Al(OH)<sub>3</sub>) (LOEFFLER et al., 1990). Normalmente, espécies de alumínio extrarrede (EFAL) estão associadas aos centros de Lewis. Devido à formação de tais espécies, a influência de EFAL no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa, podendo aumentar a força ácida dos demais centros protônicos (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2004), polarizar moléculas, aumentando sua reatividade química e catalisar uma transformação química.

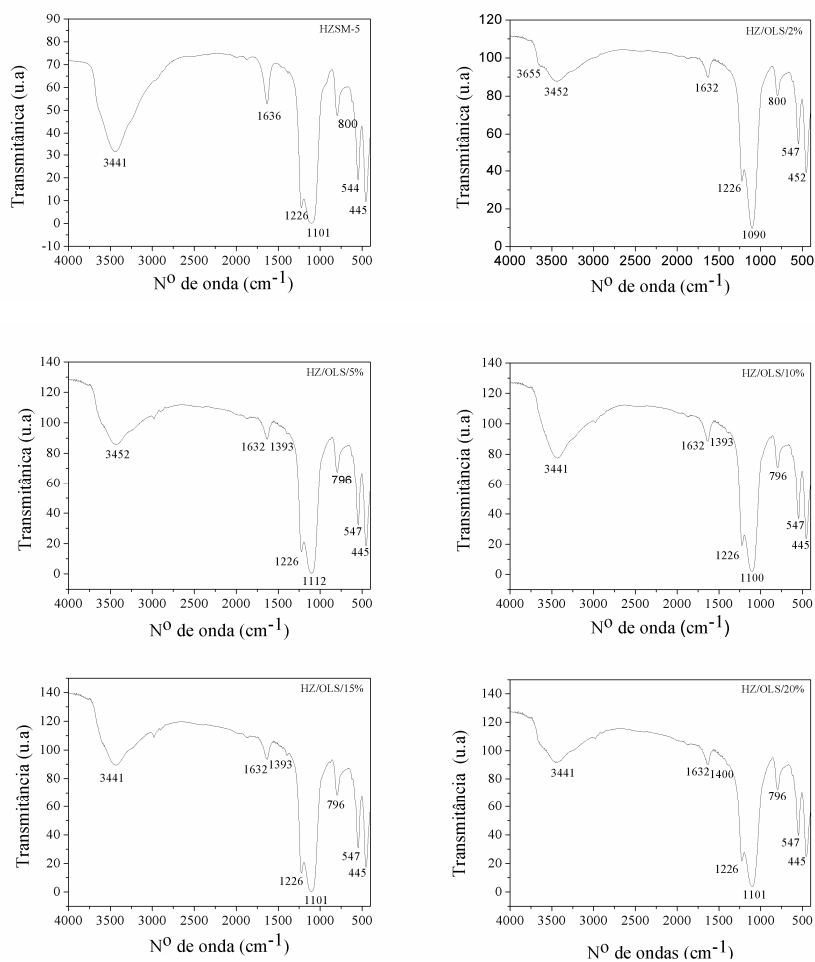


Figura 13 Espectros de FTIR dos catalisadores

As bandas nas regiões de 1.226, 1.101, 798 e 547  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações relacionadas a ligações externas entre os tetraedros. A banda em 798  $\text{cm}^{-1}$ , por exemplo, é oriunda do estiramento simétrico da ligação Si-O-Si (ALI et al., 2014; ALLAHYARI; HAGHIGHI; EBADI, 2014; FLANIGEN, 1976).

A banda de absorção próxima a  $1.218\text{ cm}^{-1}$  relaciona-se ao estiramento assimétrico interno dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e a banda próxima a  $1.100\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento assimétrico que ocorre entre os tetraedros. A banda presente na região de  $798\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si da estrutura de rede da zeólita. A zeólita ZSM-5 tem banda de absorção característica observada na região entre  $500$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  e pode ser atribuída às vibrações dos anéis duplos de cinco membros que compõem a estrutura MFI. Para as amostras estudadas, essa banda foi observada na região de  $547\text{ cm}^{-1}$ . A banda em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação interna das ligações T-O dos tetraedros (FLANIGEN, 1976).

As bandas características de óxidos metálicos sulfatados são encontradas nas regiões de  $1.300$ - $1.440$  e  $900$ - $1.170\text{ cm}^{-1}$ , e são atribuídas às frequências de estiramento S=O ( $\nu\text{S}=\text{O}$ ) e estiramento de S-O, respectivamente (LEI; XU; GAO, 1999; SMIRNOVA et al., 2010; WOLTZ; JENTYS; LERCHER, 2005). As amostras modificadas com  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  apresentaram uma pequena banda na região próxima a  $1.390\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença do  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ .

Os padrões de vibração de infravermelho para as amostras modificadas com  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  são muito semelhantes aos apresentados pela HZSM-5, indicando que modificações desta natureza não trazem mudanças significativas na estrutura desta zeólita. Isso ocorre porque as interações entre os cátions e a estrutura da zeólita são, geralmente, fracas. No entanto, algumas pequenas diferenças nos espectros podem ser observadas, principalmente na simetria ou no deslocamento das bandas.

## **4.2 Teste catalíticos para avaliação do rendimento dos catalisadores frente a reação de esterificação**

A reação modelo utilizada neste estudo foi a esterificação do ácido oleico em meio metílico.

### **4.2.1 Determinação das condições ótimas de reação**

Apesar de a reação de esterificação ocorrer de maneira espontânea, catalisadores são necessários para que se obtenham altos rendimentos em curto intervalo de tempo.

Os testes catalíticos realizados avaliaram a atividade dos catalisadores sintetizados, além da zeólita HZSM-5 que, neste estudo, foi utilizada como suporte catalítico, e de reações sem a presença de catalisadores. Sabe-se que as reações de esterificação são catalisadas por ácidos e, como o ácido oleico pode ser caracterizado como um ácido fraco de Brønsted, é esperado que a reação, ainda que em baixos rendimentos, se processe. Diante disso, as reações sem a presença de catalisadores foram realizadas a fim de se observar se a presença do catalisador provocaria ou não aumento da atividade catalítica (MELLO et al., 2011). As reações sem a presença de catalisadores apresentaram rendimentos de 26%, 28% e 39% nas razões molares ácido oleico/metanol de 1:10, 1:20 e 1:45, respectivamente.

A fim de avaliar a influência da quantidade de catalisador presente no meio reacional e da razão molar na conversão do ácido graxo (ácido oleico), testes foram realizados a 100 °C e por um período de 4 horas. As razões molares de ácido oleico/metanol avaliadas foram de 1:10, 1:20 e 1:45. As massas dos catalisadores estudadas foram de 2%, 5% e 10% m/m em relação à massa de ácido oleico.

Na Tabela 3 apresentam-se as conversões obtidas pelos catalisadores nas condições reacionais estudadas; nas Figuras 16, 17 e 18 estão representados os resultados de conversões obtidas para os catalisadores testados em cada razão mássica.

Tabela 3 Conversão obtida pelos catalisadores em todas as condições estudadas

Catalisador	1:10			1:20			1:45		
	2%	5%	10%	2%	5%	10%	2%	5%	10%
HZSM-5	34	34	35	52	53	47	44	56	55
HZ/OLS/2%	79	82	95	87	80	79	68	64	65
HZ/OLS/5%	75	93	85	66	60	54	60	64	73
HZ/OLS/10%	79	100	100	76	85	100	94	91	100
HZ/OLS/15%	93	100	100	79	75	83	56	73	84
HZ/OLS/20%	61	56	51	58	69	65	57	47	42

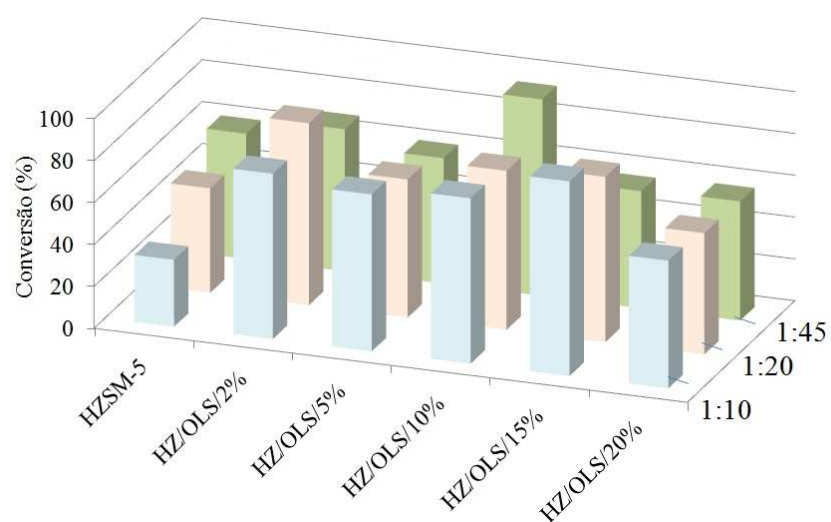


Figura 14 Avaliação do desempenho dos catalisadores utilizando 2% de catalisador

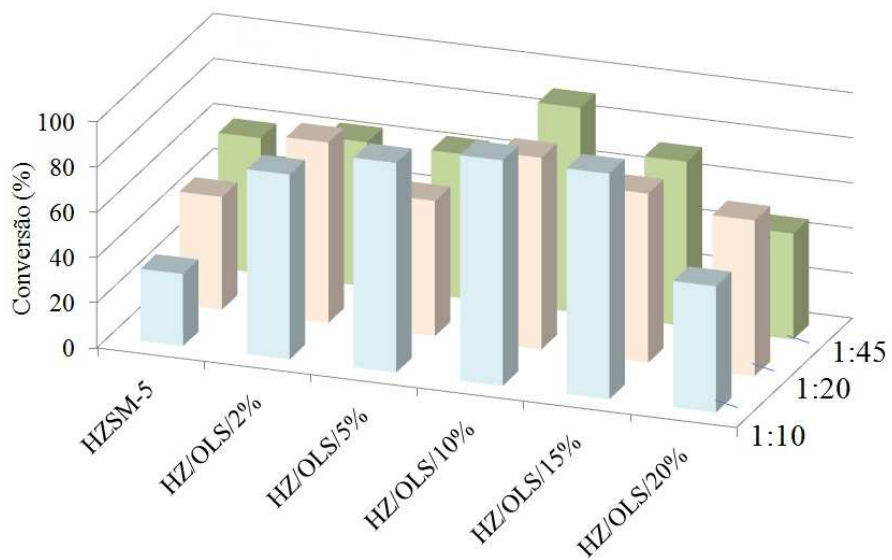


Figura 15 Avaliação do desempenho dos catalisadores utilizando 5% de catalisador

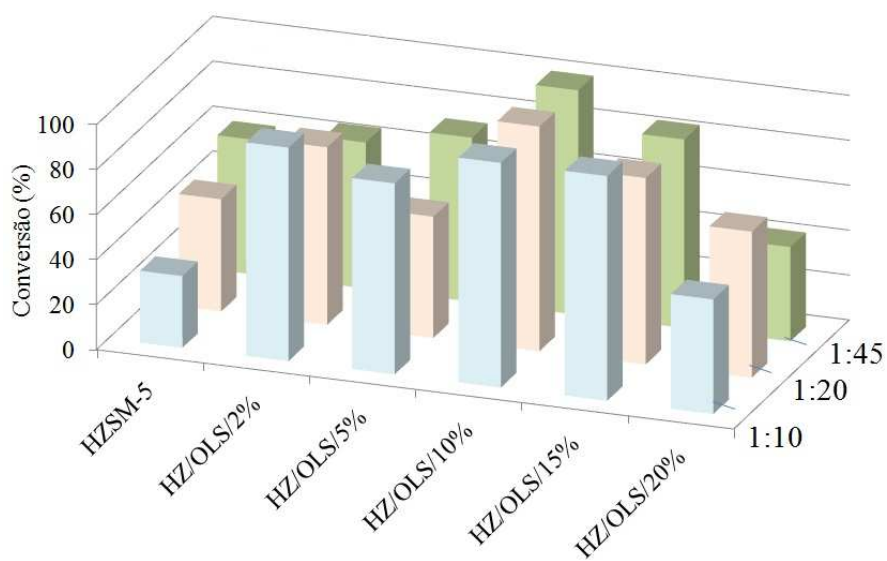


Figura 16 Avaliação do desempenho dos catalisadores utilizando 10% de catalisador

Com base na Tabela 3 e nas Figuras 14, 15 e 16 é possível observar que as menores conversões foram obtidas trabalhando-se com 2% de catalisador, em todas as razões molares estudadas. A partir dos dados obtidos foi possível observar que a incorporação de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  sobre a HZSM-5 melhorou a atividade catalítica deste sólido. Analisando-se os resultados de conversão é possível verificar que o catalisador HZ/OLS/20% foi o menos eficiente para a conversão em relação aos demais materiais obtidos a partir da zeólita HZSM-5.

Para a HZSM-5 de partida, as conversões com 2% de catalisador foram de 34%, 52% e 44%, para as razões molares de 1:10, 1:20 e 1:45, respectivamente. Para todos os catalisadores modificados, as conversões foram iguais ou superiores a 60%. Isto pode ser explicado por um princípio básico, visto que uma menor quantidade de catalisador apresentará, automaticamente, menor quantidade disponível de sítios ativos para que a reação ocorra (ILGEN, 2014).

Já quando se aumentou a quantidade de catalisador para 5%, houve um aumento significativo de rendimento para todos os materiais estudados em relação à razão mássica de 2%. No entanto, para alguns catalisadores, com acréscimo de massa de 5% para 10% não houve aumento significativo no rendimento. Dessa forma, é possível observar que existe um limite em que o aumento da quantidade de catalisador exerce influência sobre a conversão do ácido graxo. Nota-se que, a partir de uma determinada quantidade, não são mais observados ganhos no rendimento. Este efeito também tem sido notado por outros pesquisadores (DENG et al., 2011; ILGEN, 2014; SRILATHA et al., 2012).

Tal fenômeno pode estar relacionado com o fato de uma quantidade excessiva de catalisador poder levar à protonação das moléculas de metanol, formando o sal oxônio, que prejudica o ataque das moléculas de álcool ao ácido graxo (EZEBOUR et al., 2014). Outro fator bastante apontado como causa deste



fenômeno é o fato de o excesso de catalisador causar o aumento da viscosidade do meio, restringindo, assim, mecanismos de transferência de massa, o que interfere na mistura reacional (EZEBOR et al., 2014; FEYZI; KHAJAVI, 2014).

Analisando-se os resultados obtidos em função do aumento da razão molar, observa-se que este parâmetro apresentou influências sobre a conversão do ácido graxo. A reação de esterificação apresenta estequiometria de 1:1 (Figura 17), ou seja, a cada mol de produto obtido, é necessário 1 mol de cada reagente. Pelo fato de esta reação ser reversível, nas investigações acerca desta reação, é usado um excesso de álcool com relação ao ácido, cujo objetivo é deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos de acordo com o princípio de Le Chatelier. Outra vantagem de se usar excesso de álcool é o aumento da miscibilidade dos ácidos graxos em metanol (EZEBOR et al., 2014; FEYZI; KHAJAVI, 2014).

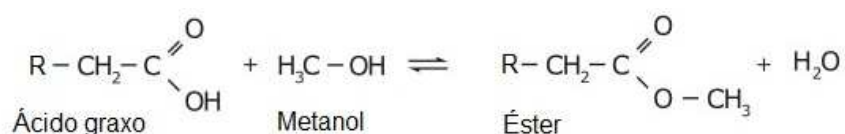


Figura 17 Reação de esterificação de um ácido graxo na presença de metanol. Adaptado de Mello et al. (2011)

Neste estudo foi proposta a investigação de três diferentes razões molares, correspondentes a 1:10, 1:20 e 1:45. De acordo com os dados apresentados nas Figuras 16, 17 e 18 e na Tabela 5, é possível notar que, para a razão molar de 1:45, os níveis de conversão foram os menores obtidos dentre os catalisadores estudados, exceto para a HZSM-5, a qual apresentou seu melhor resultado nesta razão molar.

Este comportamento pode ter sido influenciado pelas propriedades ácidas dos catalisadores. A inserção de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  sobre a superfície da zeólita

é capaz de promover um aumento da acidez, bem como o surgimento de novos sítios. Dentre todos os materiais, a HZSM-5 foi o único não modificado. Dessa forma, é possível inferir que a diferença observada entre a influência das razões molares ácido oleico/metanol nos rendimentos da zeólita, quando comparada aos demais catalisadores, está associada às modificações realizadas nestes catalisadores. Assim, acredita-se que os demais catalisadores, de forma geral, tenham uma quantidade maior de sítios ácidos disponíveis e, com isso, este excesso de metanol poderia adsorver-se mais facilmente sobre os sítios catalíticos, bloqueando a adsorção das moléculas do ácido graxo e, conseqüentemente, levando à redução da conversão (EZEBOB et al., 2014; ILGEN, 2014; KHDER et al., 2008).

Analisando-se os dados obtidos para as conversões com 5% de catalisador (Figura 15) é possível observar que os catalisadores que apresentaram os melhores resultados de conversão foram: HZ/OLS/10%, com resultados de 100%, 85% e 91% e HZ/OLS/15%, com conversões de 100%, 75% e 73%, para as razões molares de 1:10, 1:20 e 1:45, respectivamente. Para a HZSM-5, esses dados foram de 34%, 53% e 64%. O catalisador HZ/OLS/20% foi o material que apresentou a menor porcentagem de conversão, sendo seus valores de 56%, 69% e 47%, respectivamente 1:10, 1:20 e 1:45.

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

poderia justificar a redução da atividade dos catalisadores, em função do aumento da razão molar.

Diante dos dados apresentados foi possível observar que a melhor razão molar para se trabalhar com catalisadores do tipo zeólita/óxido sulfatado poderia ser a 1:10. Em relação à quantidade de catalisador presente no meio reacional, foi observado que 5% são suficientes para se obter resultados de conversão satisfatórios.

#### **4.2.2 Avaliação da influência da quantidade de óxido de lantânio sulfatado na atividade dos catalisadores**

Neste trabalho foi avaliada a influência da quantidade de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  sobre a estrutura da HZSM-5 para a reação catalítica de esterificação. Os resultados obtidos para a razão molar de 1:10 com 5% de catalisador estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Valores de conversão para os catalisadores estudados, na razão molar 1:10 e com 5% de catalisador

Catalisador	Conversão (%)
HZSM-5	34
HZ/OLS/2%	82
HZ/OLS/5%	93
HZ/OLS/10%	100
HZ/OLS/15%	100
HZ/OLS/20%	56

Os resultados apresentados mostram que os tratamentos, de maneira geral, foram eficientes, com a conversão aumentando com o aumento da quantidade de óxido de lantânio sulfatado (OLS) impregnado até 10% onde se

obteve a conversão máxima (100%). O aumento da quantidade de OLS de 10% para 15% não causou mudança na conversão. Já aumentando-se a quantidade OLS de 15% para 20%, ocasionou uma redução da conversão.

Sabe-se que as características texturais e ácidas dos catalisadores influenciam diretamente as propriedades catalíticas. Sabe-se também que as reações de esterificação são catalisadas por ácidos, os quais podem ser de Brønsted ou de Lewis. Neste contexto, pode-se afirmar que o resultado da eficiência de um catalisador heterogêneo frente a esta reação deve ser explicado levando-se em consideração as características texturais e ácidas.

A zeólita é um material caracterizado por apresentar sítios ácidos, sendo estes apontados como os grandes responsáveis por sua eficiência em diversas aplicações catalíticas. Entretanto, para se obter altas conversões com este material, por vezes é necessário modificá-la como forma de potencializar sua atividade, melhorando, dentre outras características, principalmente a sua acidez (PROSCANU et al., 2014).

As terras raras são metais capazes de elevar a acidez das zeólitas e, dessa forma, o aumento da atividade catalítica dos catalisadores modificados com OLS pode estar relacionado tanto com a presença do  $\text{La}_2\text{O}_3$  como do  $\text{SO}_4^{2-}$  e, por essa razão, a quantidade deste óxido sobre a superfície da HZSM-5 influenciou a conversão do ácido graxo em éster. Nota-se que houve aumento nas porcentagens de conversão quando se aumentou a quantidade de  $\text{La}_2\text{O}_3$  suportado na HZSM-5 de 2% para 5% e a tendência foi acompanhada até 10% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . O aumento da quantidade de óxido lantânio sobre a superfície dos catalisadores, de maneira geral, aumentou as conversões até atingirem um máximo (em 10% e 15% de óxido) e acima destas quantidades houve uma redução na conversão.

A inclusão de lantânio sobre as zeólitas é reportada, na literatura, como sendo capaz de elevar consideravelmente a acidez do material. Isto é possível

devido ao fato de o lantânio apresentar elevada carga, que acaba por polarizar os grupos OH e poder, ainda, exercer efeito indutivo sobre os mesmos (DALLA COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014).

Outro aspecto relevante no comportamento do lantânio suportado sobre HZSM-5 é o papel que ele pode desempenhar sobre a estabilidade das moléculas quando em contato com o catalisador. Segundo Schrezer e Ritter (1978), os íons de terras raras podem causar polarização das moléculas adsorvidas e, com isso, facilitar o ataque a estas moléculas, desencadeando mais facilmente a reação. Como é bastante frequente em química orgânica, a polarização das moléculas faz com que sejam criados “pontos fracos” em sua estrutura, o que facilita o ataque e diminui a energia necessária para que a reação ocorra.

O efeito do lantânio sobre a estrutura do material pode ser ainda potencializado, quando um metal é sulfatado, ocorrendo, assim, um aumento da sua força ácida. Isto ocorre porque, quando os grupos sulfatos interagem com o metal, seu caráter covalente faz com que o metal se torneceptor de elétrons. Além disso, se estes sítios de Lewis forem vizinhos de sítios de Brønsted, estes últimos têm sua acidez aumentada, criando, assim, sítios superácidos (ARATA et al., 2003; VIEIRA, 2014).

Em seu trabalho, Vieira (2014) sugere que o aumento da acidez externa pode ser o principal fator para a alta atividade catalítica de catalisadores de óxido de lantânio sulfatado impregnado em zeólita HZSM-5 e que, na estrutura de óxidos metálicos sulfatados, a acidez de Brønsted está relacionada à presença de uma molécula de água (Figura 18).

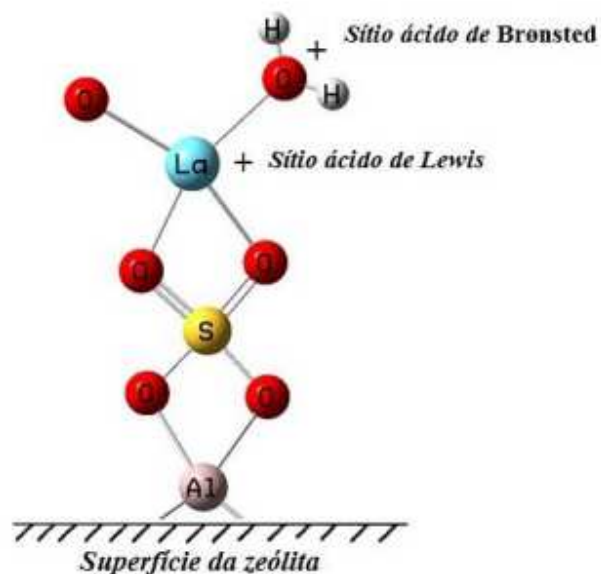


Figura 18 Sítios ácidos vizinhos de Brønsted e Lewis, o efeito da sulfatação (VIEIRA, 2014)

Vieira et al. (2013) observaram, por meio de análises de FTIR de piridina, que, de fato, amostras HZSM-5 tiveram sua acidez tanto de Brønsted como de Lewis aumentada, a partir do tratamento com óxido de lantânio sulfatado. Isto mostra que o tratamento é capaz de aumentar a acidez do material e promover aumento de conversões.

No entanto, o tratamento com ácido sulfúrico não afeta apenas o comportamento do lantânio. É possível que sejam gerados sítios fortes de Lewis também nos alumínios extrarrede. É importante, ainda, salientar que estes alumínios podem ter sido lixiviados da rede da zeólita por ação do ácido sulfúrico. Vieira et al. (2013) realizaram tratamentos com ácidos sulfúrico e  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre a HZSM-5 e constataram, por meio da análises de microscopia

eletrônica de varredura (SEM), que as amostras podem, de fato, conter alumínio extrarrede e  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  em sua estrutura. Dessa forma, nota-se a importância de ambos os tratamentos para o preparo destes catalisadores.

O catalisador HZ/OLS/15% teve atividade semelhante à do HZ/OLS/10%, havendo poucas diferenças entre ambos nas razões molares de 1/20 e 1/45. Já o catalisador HZ/OLS/20% teve seu rendimento reduzido quando comparado com o dos demais catalisadores modificados. Uma hipótese para explicar este comportamento seria a formação de sítios básicos sobre a superfície do material. Segundo Lee et al. (2013), a basicidade do material aumenta em função do aumento da quantidade de lantânio presente na estrutura. Acredita-se que o excesso de terras raras sobre a superfície da zeólita pode fazer com que os efeitos sinérgicos supracitados do lantânio com a estrutura zeolítica, que são responsáveis pelo aumento da acidez do material, não ocorram e o lantânio permaneça, em grande parte, na forma de óxido. Sabe-se que os óxidos de terras raras são básicos e a formação de basicidade no material é o oposto do que a reação de esterificação necessita. Isto explicaria o pior rendimento observado do HZ/OLS/20% (Tabela 4).

Outro aspecto interessante a respeito da atividade catalítica é a influência das propriedades texturais do catalisador sobre as propriedades catalíticas, conforme verificado em diversas pesquisas que buscam sintetizar materiais de maneira a obter grande porosidade.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2, é possível verificar que tanto o  $V_{\text{micro}}$  quanto o  $V_{\text{total}}$  dos catalisadores modificados com OLS não foram influenciados pelos tratamentos. Dessa forma, muito dificilmente estes parâmetros estão influenciando a conversão. Em relação à área externa, observa-se que apenas a amostra HZ/OLS/10% apresentou um aumento deste parâmetro em relação à HZSM-5 de partida. A amostra HZ/OLS/15% apresentou redução da  $S_{\text{ext}}$ . No entanto, essas duas amostras apresentaram conversões para o ácido

oleico de 100%, o que pode indicar que a conversão pode estar diretamente relacionada com as propriedades ácidas destes materiais, conforme sugerido por Vieira (2014).

De acordo com Vieira (2014), a molécula de ácido oleico apresenta um diâmetro cinético (5,5 Å) que é muito próximo do tamanho da abertura de poros da HZSM-5 (5,4 x 5,6 Å - 5,1 x 5,4 Å), conforme mostrado na Figura 19. Isto significa que a maior parte das moléculas de ácido oleico não é capaz de entrar e se difundir no interior dos canais da HZSM-5, ainda mais a baixas temperaturas de reação. Assim, a reação deve ocorrer, principalmente, na superfície exterior destes catalisadores. Chung e Park (2009), ao avaliarem diferentes zeólitas (HMFI, HMOR, HFAU e HBEA) na esterificação do ácido oleico, concluíram que a quantidade de sítios ácidos afeta significativamente a atividade catalítica. Já Chung, Chang e Park (2008) observaram também que nem só a acidez é importante para o processo, pois existem outros fatores importantes que também precisam ser avaliados, como, por exemplo, a estrutura de poros.

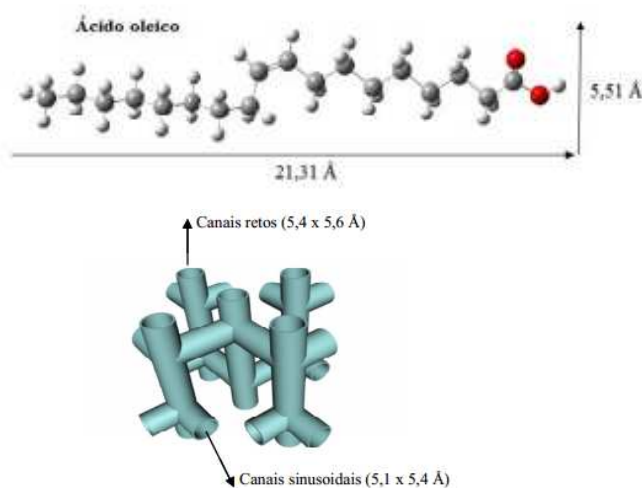


Figura 19 Diâmetro das moléculas de ácido oleico e da HZSM-5 (VIEIRA, 2014)



## 5 CONCLUSÕES

Os catalisadores sintetizados e avaliados neste trabalho se mostraram eficientes para a conversão de ácidos graxos em ésteres. Observou-se que as modificações propostas produziram catalisadores mais eficientes que o material de partida. Os catalisadores, de forma geral, apresentaram bons rendimentos até mesmo nas condições mais adversas de reação. A razão molar que proporcionou o melhor rendimento foi a de 1:10. Esta razão molar é mais vantajosa, do ponto de vista econômico, uma vez que é mais próxima da estequiometria da reação.

O catalisador que apresentou a maior conversão do ácido graxo ao éster foi o HZ/OLS/10%. O catalisador produzido com 20% de OLS suportado sobre a HZSM-5 apresentou um baixo rendimento, quando comparado com os demais e, principalmente, com o HZ/OLS/10%. De acordo com os resultados apresentados, é possível inferir que existe uma quantidade ótima de OLS a ser suportado sobre a HZSM-5, para se obter um catalisador com propriedades catalíticas favoráveis para a conversão de ácidos graxos a ésteres por meio da reação de esterificação.

Foi constatado, por meio das análises de caracterização, que o material de partida não sofreu mudanças em sua estrutura. As análises de DRX mostraram picos na mesma região característica da HZSM-5 para todos os materiais. As análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> mostraram que não ocorreram modificações nos volumes dos poros, bem como da área externa. O perfil de perda mássica observado por meio da análise termogravimétrica foi similar ao de todos os materiais.

Acredita-se que os catalisadores estudados apresentem potencial de aplicabilidade para a reação de produção do biodiesel a partir da esterificação, no entanto, novos estudos são necessários para que se conheçam as propriedades ácidas destes sólidos.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Disponível em:  
<<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 1 fev. 2015.

AGHABARARI, B. et al. Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taipei, v. 45, n. 2, p. 431-435, Mar. 2014.

AHMED, A. I. et al. Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 317, n. 1/3, p. 62-70, 2008.

ALAYA, M. N.; RABAH, M. A. Some physico-chemical properties and catalytic activity of sulfate ion supported on WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> catalyst. **Arabian Journal of Chemistry**, Riad, 2014. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521200233X>>. Acesso em: 10 nov. 2014.

ALI, I. O. et al. Synthesis and characterization of metal oxides loaded-HZSM-5 and their implication for selective conversion of isopropanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 197, n. 1, p. 48-57, Oct. 2014.

ALLAHYARI, S.; HAGHIGHI, M.; EBADI, A. Direct conversion of syngas to DME as a green fuel in a high pressure microreactor: influence of slurry solid content on characteristics and reactivity of washcoated CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 nanocatalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Lausanne, v. 86, n. 1, p. 53-63, Dec. 2014.

ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 61, n. 1, p. 276-297, Feb. 2014.

ARATA, K. et al. Synthesis of solid superacids and their activities for reactions of alkanes. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 81, n. 1, p. 17-30, Jan. 2003.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical chemistry**. 8<sup>th</sup> ed. New York: Oxford Press, 2006. 1051 p.

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B. et al. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 32, n. 1, p. 238-254, Apr. 2014.

BAUGIS, G. L. et al. The luminescent behavior of the steamed EuY zeolite incorporated with vanadium and rare earth passivators. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 49, n. 1/3, p. 179-187, 2001.

BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 21, n. 1, p. 411-420, May 2013.

BOHSTRÖM, Z.; HOLMBERG, K. Friedel–Crafts acylation of 2-methylindole with acetic anhydride using mesoporous HZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 366, n. 1, p. 64-73, Jan. 2013.

BORGES, L. D. et al. Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce/HUSY zeolites: Influence of structural and acidity parameters. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 450, n. 1, p. 114-119, 2013.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, June 2012.

CABRERA-LAFAURIE, W. A. et al. Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: equilibrium and fixed-bed adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, New York, v. 2, n. 2, p. 899-906, June 2014.

CARRERO, A. et al. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 167, n. 1, p. 148-153, Oct. 2011.

CHOUDHURY, H. A.; CHAKMA, S.; MOHOLKAR, V. S. Mechanistic insight into sonochemical biodiesel synthesis using heterogeneous base catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 21, n. 1, p. 169-181, Jan. 2014.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 15, n. 9, p. 4378-4399, Dec. 2011.

- CHUNG, K. H.; CHANG, D. R.; PARK, B. G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 16, p. 7438-7443, Nov. 2008.
- CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 15, n. 3, p. 388-392, 2009.
- COLLECTION of simulated XRD powder patterns for zeolites. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 21, n. 2, p. 388-389, 1986.
- CONCEIÇÃO, M. M. et al. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy and Fuels**, Washington, v. 19, p. 2185-2188, 2005.
- CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 3, p. 559-614, May 1995
- CORONADO, C. R. et al. Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: the use of biodiesel. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 29, n. 10, p. 1887-1892, 2009.
- DALLA COSTA, B. O.; PERALTA, M. A.; QUERINI, C. A. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 472, n. 1, p. 53-63, Jan. 2014.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: a solution to pollution problems. **Applied Energy**, London, v. 88, n. 10, p. 3541-3547, Oct. 2011.
- DENG, X. et al. Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. **Energy**, Oxford, v. 36, p. 777-784, 2011.
- DONG, L.; YAO, X.; CHEN, Y. Interactions among supported copper-based catalyst components and their effects on performance: a review. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 34, n. 5, p. 851-864, May 2013.
- DU, X. et al. Cation location and migration in lanthanum-exchanged NaY zeolite. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 34, n. 8, p. 1599-1607, Aug. 2013.

- EPELDE, E. et al. Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 251, n. 1, p. 80-91, Jan. 2014.
- ERTEN-KAYA, Y.; CAKICIOGLU-OZKAN, F. Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 19, n. 3, p. 701-706, May 2012.
- EZEBOR, F. et al. Oil palm trunk and sugarcane bagasse derived heterogeneous acid catalysts for production of fatty acid methyl esters. **Energy**, Oxford, v. 70, n. 1, p. 493-503, Jan. 2014.
- FAN, G. et al. Preparation, characterization and catalytic properties of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> solid superacid catalyst. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 27, n. 3, p. 437-442, June 2009.
- FAN, M. et al. Biodiesel production by transesterification catalyzed by an efficient choline ionic liquid catalyst. **Applied Energy**, London, v. 108, n. 1, p. 333-339, 2013.
- FAN, Y. et al. Acidity adjustment of HZSM-5 zeolites by dealumination and realumination with steaming and citric acid treatments. **Journal of Physical Chemistry B**, Uppsala, v. 110, n. 31, p. 15411-15416, Aug. 2006.
- FAROOQ, M.; RAMLI, A.; SUBBARAO, D. Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 59, n. 1, p. 131-140, 2013.
- FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. **Industrial Crops and Products**, London, v. 58, n. 1, p. 298-304, July 2014.
- FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984. 350 p.
- FLANIGEN, E. M. Structural analysis by infrared spectroscopy. In: RABO, J. A. (Ed.). **Zeolite chemistry and catalysis**. Washington: American Chemical Society, 1976. p. 80-117. (ACS Monograph, 171).
- FRANCO, Z.; NGUYEN, Q. D. Flow properties of vegetable oil-diesel fuel blends. **Fuel**, London, v. 90, n. 2, p. 838-843, Feb. 2011.

FREITAS, S. V. D. et al. Measurement and prediction of high-pressure viscosities of biodiesel fuels. **Fuel**, London, v. 122, n. 1, p. 223-228, 2014.

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

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

GIL, A.; MASSINON, A.; GRANGE, P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays. **Microporous Materials**, New York, v. 4, n. 5, p. 369-378, Aug. 1995.

GONÇALVES, V. L. D. C. **Acidez de Brönsted de sólidos ácidos**: um estudo de correlação linear de energia livre para troca H/D. 2006. 126 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GUARIEIRO, L. L. N. et al. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO<sub>2</sub>, and NO<sub>x</sub> emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, n. 17, p. 2754-2761, June 2009.

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

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.

HONG, J. Uncertainty propagation in life cycle assessment of biodiesel versus diesel: global warming and non-renewable energy. **Bioresource Technology**, Essex, v. 113, n. 1, p. 3-7, June 2012.

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

ILINOIU, E. C. et al. Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye. **Journal of the**

**Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taipei, v. 44, n. 2, p. 270-278, Mar. 2013.

INFORMATION HANDLING SERVICES. Disponível em:  
<<https://www.ihs.com/>>. Acesso em: 13 fev. 2015.

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

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.

KIM, G. et al. Experimental investigation on combustion and emission characteristics of a premixed flame in a gas-turbine combustor with a vortex generator. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 77, n. 1, p. 57-64, 2015.

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

KULKARNI, S. B. et al. Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. **Zeolites**, London, v. 2, n. 4, p. 313-318, 1982.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico**. 2009. 85 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LEE, J. et al. Catalytic cracking of C5 raffinate to light olefins over lanthanum-containing phosphorous-modified porous ZSM-5: effect of lanthanum content. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 109, n. 1, p. 189-195, May 2013.

LEI, T.; XU, J. S.; GAO, Z. Acidity enhancement of H-mordenite by sulfation. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 60, n. 2, p. 177-181, 1999.

LI, Y. et al. Fatty acid methyl ester synthesis catalyzed by solid superacid catalyst /ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/La<sup>3+</sup>. **Applied Energy**, London, v. 87, p. 156-159, 2010.

LIPPENS, B. C.; LINSEN, B. G.; BOER, J. H. D. Studies on pore systems in catalysts I: the adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. **Journal of Catalysis**, New York, v. 3, p. 32-37, 1964.

- LIU, D. et al. Constructed wetlands as biofuel production systems. **Nature Climate Change**, London, v. 2, n. 3, p. 190-194, Mar. 2012.
- LIU, W. et al. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 82, n. 1, p. 83-91, June 2014.
- LOEFFLER, E. et al. Study of different states of nonframework aluminum in hydrothermally dealuminated HZSM-5 zeolites using diffuse reflectance i.r. spectroscopy. **Zeolites**, London, v. 10, n. 4, p. 266-271, Apr. 1990.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, jan./fev. 2005.
- 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.
- MENDONÇA, S. de J. R. **Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel**. 2010. 89 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2010.
- MILAZZO, M. F. et al. Soy biodiesel pathways: global prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 26, n. 1, p. 579-624, Oct. 2013.
- MOHAMMAD FAUZI, A. H.; AMIN, N. A. S.; MAT, R. Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: multi-objective optimization and kinetic study. **Applied Energy**, London, v. 114, n. 1, p. 809-818, Feb. 2014.
- MOREIRA, C. R. et al. HUSY zeolite modified by lanthanum: effect of lanthanum introduction as a vanadium trap. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 133, n. 1/3, p. 75-81, Sept. 2010.
- MORENO, J. I. et al. Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acids. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 172, n. 1, p. 34-40, Aug. 2011.
- MOTEKI, T. et al. Zeolite surface as a catalyst support material for synthesis of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 115, n. 49, p. 24231-24237, Dec. 2011.



- MU, Z. et al. Direct synthesis of lanthanide-containing SBA-15 under weak acidic conditions and its catalytic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 113, n. 1/3, p. 72-80, Jan. 2008.
- MURUGESAN, A. et al. Subramanian, and N. Neduzchezain, 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.
- NODA, L. K. Superácidos: uma breve revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 135-147, 1996.
- NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 225, n. 1, p. 39-46, Apr. 2005.
- NURFITRI, I. et al. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: a review. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 74, p. 395-402, Oct. 2013.
- OLIVEIRA, J. F. G. et al. Biodiesel production from waste coconutoil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 2581-2584, Nov. 2010.
- OMORI, Y. et al. Fabrication of dispersible calcium phosphate nanocrystals via a modified Pechini method under non-stoichiometric conditions. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 42, n. 1, p. 562-568, Jan. 2014.
- PARK, Y. M. et al. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. S59-S61, 2010. Supplement.
- PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, Oxford, v. 51, n. 1, p. 227-233, 2013. Supplement.
- PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, Nov./Dec. 2005.
- PROSCANU, R. et al. Effect of introduction of lanthanum cations in ZSM-5 crystallization step on ethanol conversion to hydrocarbons. **Revista de Chimie**, Bucuresti, v. 65, n. 12, p. 1517-1520, 2014.

- RAC, V. et al. Influence of the desilication process on the acidity of HZSM-5 zeolite. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 567, p. 73-78, Sept. 2013.
- RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: a review. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 398, n. 1/2, p. 1-17, 2011.
- RAMACHANDRAN, K. et al. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 22, n. 1, p. 410-418, June 2013.
- RAMÔA RIBEIRO, F. R. et al. Structure-activity relationship in zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 96, n. 3, p. 245-270, Mar. 1995.
- REDEL-MACÍAS, M. D. et al. Biodiesel from saturated and monounsaturated fatty acid methyl esters and their influence over noise and air pollution. **Fuel**, London, v. 97, n. 1, p. 751-756, July 2012.
- SANTACESARIA, E. et al. MAIN technologies in biodiesel production: state of the art and future challenges. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 195, n. 1, p. 2-13, 2012.
- SCHERZER, J.; RITTER, R. E. Ion-exchanged ultrastable Y-Zeolites: 3., gas oil cracking over rare earth exchanged ultrastable Y-Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, Washington, v. 17, n. 3, p. 219-223, 1978.
- SHU, Q. et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup>. **Catalysis Communications**, New York, v. 8, p. 2159-2165, 2007.
- SINGH, D. et al. Synthesis of biodiesel from vegetable oil using supported metal oxide catalysts. **Energy & Fuels**, Washington, v. 28, n. 4, p. 2743-2753, Apr. 2014.
- SMIRNOVA, M. Y. et al. Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: catalysis, acidity, and surface sulfate species. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 152, n. 1/4, p. 17-23, 2010.

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

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

SU, F.; GUO, Y. H. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 16, n. 6, p. 2934-2957, 2014.

SUEBSIRI, J.; WILSON, M. A model of carbon capture and storage with demonstration of global warming potential and fossil fuel resource use efficiency. **Energy Procedia**, New York, v. 4, n. 1, p. 2465-2469, 2011.

SUN, L. P et al. Ethylation of coking benzene with ethanol over nano-sized ZSM-5 zeolites: effects of rare earth oxides on catalyst stability. **Catalysis Communications**, New York, v. 25, p. 18-21, Aug. 2012.

SUN, Y. et al. Sulfated zirconia supported in mesoporous materials. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 237, n. 1/2, p. 21-31, 2002.

SURESH KUMAR, A. et al. Influence of calcination temperature on the luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> doped CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> phosphor prepared by Pechini method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, London, v. 134, n. 1, p. 283-287, May 2015.

TAKAGAKI, A. et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 116, n. 2, p. 157-161, Aug. 2006.

TALEBIAN-KIAKALAEI, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, London, v. 104, p. 683-710, 2013.

THLIVEROS, P.; UÇKUN KIRAN, E.; WEBB, C. Microbial biodiesel production by direct methanolysis of oleaginous biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 157, n. 1, p. 181-187, Apr. 2014.

THOMAS, J. M. The principles of solid state chemistry hold the key to the successful design of heterogeneous catalysts for environmentally responsible processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 1/3, p. 3-10, Dec. 2011.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B.; HIGGINS, J. B. Beta, Polymorph A SiO<sub>2</sub> framework. In: \_\_\_\_\_. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. p. 78-79.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 25, n. 1, p. 24-30, Jan. 2006.

VEDHARAJ, S. et al. Experimental investigation of kapok (Ceiba pentandra) oil biodiesel as an alternate fuel for diesel engine. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 75, n. 1, p. 773-779, Nov. 2013.

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

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

VIOLA, E. et al. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 179, n. 1, p. 185-190, Jan. 2012.

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

WANG, X. et al. The effect of zeolite treatment by acids on sodium adsorption ratio of coal seam gas water. **Water Research**, New York, v. 46, n. 16, p. 5247-5254, 2012.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 131, n. 1/2, p. 175-188, June 2000.

WOLTZ, C.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Characterization of acidic properties of sulfated zeolite Beta. In: CEJKA, J. et al. (Ed.). **Molecular sieves: from basic research to industrial applications**, Pts a and B. Amsterdam: Elsevier Science B, 2005. p. 1763-1770. (Studies in Surface Science and Catalysis, 158).

YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 35, n. 1, p. 136-153, July 2014.

YANG, H. et al. Sulfated binary oxide solid superacids. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 80, n. 1, p. 68-72, Apr. 2003.

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

YAO, X.; GAO, F.; DONG, L. The application of incorporation model in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported single and dual metal oxide catalysts: a review. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 34, n. 11, p. 1975-1985, Nov. 2013.

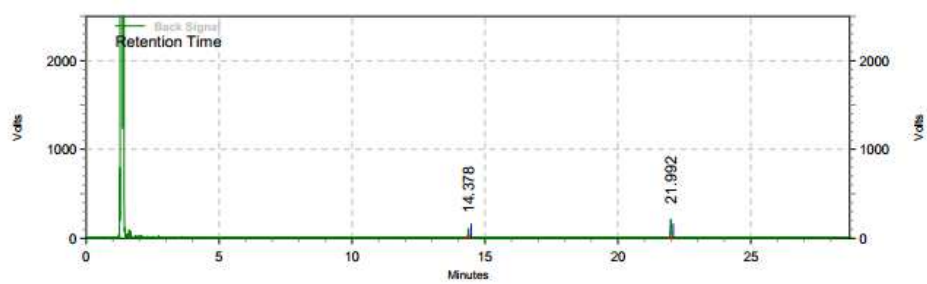
YU, H. G. et al. Acidity of sulfated tin oxide and sulfated zirconia: a view from solid-state NMR spectroscopy. **Catalysis Communications**, New York, v. 10, n. 6, p. 920-924, Feb. 2009.

ZHANG, Y. et al. One-step production of biodiesel from rice bran oil catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia via simultaneous esterification and transesterification. **Bioresource Technology**, Essex, v. 147, p. 59-64, 2013.

ZHUANG, J. Q. et al. Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking. **Journal of Catalysis**, New York, v. 228, n. 1, p. 234-242, Nov. 2004.

## ANEXOS

## ANEXO I



Cromatograma da curva analítica de oleato de metila (concentração  $0,0084 \text{ mol L}^{-1}$ ) com o padrão interno tricaprilina