



**SABRINA MESQUITA COELHO**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES  
À BASE DE ÓXIDOS DE CÉRIO, TUNGSTÊNIO  
E HZSM-5 PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

**LAVRAS – MG**

**2016**

**SABRINA MESQUITA COELHO**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE  
ÓXIDOS DE CÉRIO, TUNGSTÊNIO E HZSM-5 PARA A  
PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

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

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

**LAVRAS – MG**

**2016**

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

Coelho, Sabrina Mesquita.

Síntese e aplicação de catalisadores à base de óxidos de cério, tungstênio e HZSM-5 para a produção do biodiesel / Sabrina Mesquita Coelho. – Lavras : UFLA, 2016.  
150 p.

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

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Óxidos mistos. 2. Esterificação. 3. Sulfatação. 4. Catalisadores heterogêneos. 5. Ácido oleico. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**SABRINA MESQUITA COELHO**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE  
ÓXIDOS DE CÉRIO, TUNGSTÊNIO E HZSM-5 PARA A  
PRODUÇÃO DO BODIESEL**

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

APROVADA em 19 de abril de 2016.

Dra. Adelir Aparecida Saczk

DQI/ UF

Dra. Josefina Aparecida de Souza

DQI/UFLA

Dr. Juliano Elvis Oliveira

DEG/UFLA

Dra. Renata Carolina Zanetti Lofrano

DEQUE /UFSJ

Prof(a). Dra. Zuy Maria Magriotis

Orientadora

**LAVRAS – MG**

**2016**

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

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

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

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

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

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter me dado forças o suficiente para concluir mais uma etapa, por todas as graças a mim concedidas.

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

Aos meus pais, Marisa e Carlos, que com palavras de ânimo e conforto, sempre me deram colo nos períodos difíceis. A eles, a minha gratidão e amor... com a certeza de que retribuir tamanho sentimento é quase impossível.

Meu agradecimento mais profundo só poderia ser dedicado a uma pessoa: Meu esposo. O tempo todo ao meu lado incondicionalmente. Agradeço por me compreender nos momentos difíceis, me fazendo acreditar que chegaria ao final desta difícil, porém gratificante etapa. Sou grata imensamente por cada gesto carinhoso, cada sorriso e principalmente pela paciência. Cada dia que passa tenho a certeza que te amo mais Rogério.

Aos meus irmãos, Bianca, Thiago e Rodrigo por tanto carinho, apoio, amor e até mesmo pelas brigas. Vocês são tudo em minha vida.

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

A professora Josefina e o professor Juliano por ter aceito o convite em participar da banca e estarem disponíveis quando precisamos.

A professora Renata por ter aceito o convite em participar da banca, muitíssimo obrigada.

Ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos, em especial ao Éder e Hélvia pelo auxílio na realização dos testes de cromatografia e análises de FTIR.

Ao professor Hudson da USP pela realização das análises de Fluorescência de Raio X.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras pela grande contribuição na minha formação científica.

À minha querida vó Marília (em memória), a quem amo muito e amarei sempre, obrigada por tudo. Como faz falta a tua presença.

Aos amigos do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis: João Paulo, Clara, Ana Cláudia e Marcus, que tanto se dedicaram no desenvolvimento deste e outros trabalhos. MUITO OBRIGADA pelo apoio.

Aos amigos da pós graduação Nadiene e Ricardo pela ajuda, companheirismo, discussões científicas, momentos de diversão e viagens inesquecíveis.

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

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade.

À Capes, pelo apoio financeiro, sendo de extrema importância para a realização e conclusão deste trabalho.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, a minha mais profunda gratidão!

*Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço que a vida é a maior empresa do mundo.  
E posso evitar que ela vá a falência.  
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios.  
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e tornar-se autor da própria história.  
É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da alma.  
É agradecer a DEUS a cada manhã pelo milagre da vida.  
Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.  
É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um “não”.  
É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta.  
Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo.  
(Fernando Pessoa).*

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a produção do biodiesel por meio da reação de esterificação da ácido oleico com metanol utilizando reator em batelada, empregando diferentes catalisadores baseados em  $\text{CeO}_2$  e  $\text{WO}_3$  e HZSM-5. Foi realizado tratamentos ácidos a fim de aumentar a atividade catalítica. Diferentes técnicas de caracterização foram realizadas, dentre elas análise termogravimétrica (TG/DTA), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região no infravermelho com transformada de Fourier (IV) e fluorescência de raios X (FRX). Por meio de planejamento fatorial completo  $2^3$  avaliaram-se os efeitos das variáveis independentes: temperatura, razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador e suas interações sobre a variável dependente (conversão do ácido oleico ao éster correspondente). De forma geral, através dos resultados obtidos nas caracterizações foi possível observar que os tratamentos realizados foram eficientes, no entanto a técnica FRX, indicou que poderia estar ocorrendo a lixiviação do óxido de tungstênio durante o preparo dos materiais. Os tratamentos realizados na HZSM-5 não causaram modificações significativas na estrutura, indicando que a zeólita foi bastante resistente aos tratamentos realizados. Para os catalisadores investigados, as melhores condições reacionais foram obtidas quando se utilizou níveis mais altos das variáveis independentes temperatura e quantidade de catalisador. No entanto, para a variável razão molar o nível mais baixo apresentou rendimentos significativos para a maioria dos catalisadores sintetizados, obtendo conversões máximas para o OC de (67,97%), OW (74,37%), HZSM-5 (61,16%) OC-OW 1 (75,93%), OC-OW 2 (82,57%), OC-OW 3 (79,15%), S/OC-OW 1 (86,90%), S/OC-OW 2 (91,04%), S/OC-OW 3 (88,60%), S/OC-OW/H 1 (92,34%), S/OC-OW/H 2 (100%) e S/OC-OW/H 3 (98,16%). De acordo com o planejamento experimental, a temperatura foi a variável de maior influência na reação para todos os catalisadores sintetizados. Entre os catalisadores investigados os S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/H 3 se mostraram mais eficazes. Os testes de reuso mostraram que os catalisadores sofreram uma pequena diminuição na atividade após cada ciclo, indicando que o processo de regeneração foi efetivo. O teste de lixiviação indicou que os catalisadores apresentaram heterogeneidade na faixa operacional avaliada. Os catalisadores investigados se mostraram promissores para a produção do biodiesel.

**Palavras chave:** Óxidos mistos. Esterificação. Sulfatação. Catalisadores heterogêneos. Ácido oleico.

## ABSTRACT

This work presents a study on the production of biodiesel by esterification reaction of oleic acid with methanol using batch reactor and different catalysts based on  $\text{CeO}_2$  and  $\text{WO}_3$  and HZSM-5. Acid treatment was performed in order to increase the catalytic activity. Different characterization techniques were performed, among them X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis TGA/DTA, Spectroscopy in the Region in Fourier Transform Infrared (FTIR) and X-ray fluorescence (XRF). The effects of independent variables: temperature, molar ratio of oil: alcohol and the amount of catalyst and their interactions on the dependent variable (conversion of oleic acid to the corresponding ester). Overall, through the results obtained in the characterization was observed that the applied treatments were efficient, however the XRF technique, indicated that tungsten oxide leaching could occur during the preparation of the materials. The treatments performed on HZSM-5 caused no significant changes in the structure indicating that the zeolite was quite resistant to the treatments used. It was evaluated using complete  $2^3$  factorial design. For the catalysts investigated, the best reaction conditions were obtained when using higher levels of the independent variables temperature and amount of catalyst. However, for the variable molar ratio the lowest level showed significant yields for most of the synthesized catalyst, obtaining maximum conversion to the OC (67.97%), OW (74.37%), HZSM-5 (61.16%) OC-OW 1 (75.93%), OC-OW 2 (82.57%), OC-OW 3 (79.15%), S/OC-OW 1 (86.90%), S/OC-OW 2 (91.04%), S/OC-OW 3 (88.60%), S/OC-OW/H 1 (92.34%), S/OC-OW/H 2 (100%) and S/OC-OW/H 3 (98.16%). According to the experimental design, the temperature has the biggest influence on the reaction variable for all the synthesized catalysts. Among the catalysts investigated S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/H 3 were more effective. Reuse tests showed that the catalyst activity decreased after each cycle, indicating that the regeneration process was effective. The leaching test indicated that the catalysts are heterogeneous in the evaluated operating range. The catalysts investigated showed themselves promising for the production of biodiesel.

Keywords: mixed oxides, cerium, tungsten, HZSM-5 esterification, biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| Figura 1  | Mecanismo para a transesterificação alcalina de triglicerídeos.....  | 25  |
| Figura 2  | Mecanismo da transesterificação de triacilglicerídeos em meio ácido.....   | 26  |
| Figura 3  | Mecanismo de uma reação de esterificação envolvendo catálise ácida.....  | 30  |
| Figura 4  | (a), (b) e (c) Unidade de construção da ZSM-5.....   | 37  |
| Figura 5  | Centros ácidos das zeólitas (a) Lewis, (b) Brønsted.....   | 38  |
| Figura 6  | Representação esquemática da estrutura fluorita.....   | 40  |
| Figura 7  | Representação esquemática de sítios ácidos em aluminossilicatos (A) Brønsted e (B) Lewis.....  | 45  |
| Figura 8  | Superfície do óxido metálico sulfatado.....  | 47  |
| Figura 9  | Análises termogravimétricas dos catalisadores de partida antes de calcinar (A) OC, (B) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{XH}_2\text{O}$ e (C) HZSM-5..... | 73  |
| Figura 10 | Difratograma dos materiais de partida.....   | 76  |
| Figura 11 | Difratogramas dos catalisadores investigados.....  | 78  |
| Figura 12 | IV dos catalisadores sintetizados.....   | 81  |
| Figura 13 | IV para o catalisador OC.....  | 83  |
| Figura 14 | Estruturas dos grupos sulfatos (A) sulfato livre, (B) coordenado (quelato), (C) coordenado (ponte).....  | 85  |
| Figura 15 | Reação de esterificação autocatalisada.....  | 89  |
| Figura 16 | Gráfico de Pareto gerado pelo planejamento fatorial completo sobre o efeito das condições da reação de esterificação.....  | 93  |
| Figura 17 | Superfície de resposta do rendimento mássico do oleato de metila em função da temperatura e % de catalisador.....  | 104 |

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| Figura 18 | Superfície de resposta do rendimento mássico de oleato de metila em função da temperatura e razão molar óleo:álcool.....   | 108 |
| Figura 19 | Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo de um ácido graxo (A) com metanol (B), produzindo água (W) e o respectivo monoéster (E), “L” representa o sítio ácido e “R” o radical do ácido graxo..... | 109 |
| Figura 20 | Superfície de resposta do rendimento mássico de oleato de metila em função da quantidade de catalisador e razão molar óleo:álcool sobre o rendimento reacional.....                                      | 111 |
| Figura 21 | Teste de lixiviação para os catalisadores investigados...  | 117 |
| Figura 22 | Teste de reuso para os catalisadores, realizado nas melhores condições reacionais.....   | 118 |

## LISTA DE TABELAS

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| Tabela 1  | Classificação de algumas zeólitas comuns de acordo com o tamanho dos poros.....   | 35  |
| Tabela 2  | Principais características dos óxidos de tungstênio.....  | 42  |
| Tabela 3  | Reagentes utilizados nos experimentos.....  | 60  |
| Tabela 4  | Equipamentos utilizados para a realização dos testes catalíticos.....   | 61  |
| Tabela 5  | Descrição das variáveis independentes estudadas na reação de esterificação do ácido oleico com metanol pelo Planejamento Fatorial Completo e o intervalo codificado.. | 66  |
| Tabela 6  | Matriz experimental para o planejamento fatorial completo.....  | 67  |
| Tabela 7  | Cristalinidade dos catalisadores contendo HZSM-5.....   | 80  |
| Tabela 8  | Análise química por fluorescência de Raios-X dos catalisadores em estudo.....   | 86  |
| Tabela 9  | Matriz contendo os resultados de esterificação metílica referente à reação não catalisada.....  | 88  |
| Tabela 10 | Planejamento Fatorial Completo para avaliação das condições da esterificação do ácido oleico com as respostas para os ensaios.....                                    | 90  |
| Tabela 11 | Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação.....   | 97  |
| Tabela 12 | Condições otimizadas para os catalisadores propostos....  | 113 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|           |   |
|-----------|---|
| CA        | Catalisador   |
| CG-FID    | Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização em chama       |
| DRX       | Difração de raios X   |
| FRX       | Fluorescência de raios X  |
| IV        | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier |
| RM        | Razão molar ácido oleico/metanol                                      |
| OC        | Óxido de cério  |
| OW        | Óxido de tungstênio   |
| OC-OW 1   | 75% de Óxido de cério-25% de óxido de tungstênio                      |
| OC-OW 2   | 50% de Óxido de cério-50% de óxido de tungstênio                      |
| OC-OW 3   | 75% de Óxido de cério-25% de óxido de tungstênio                      |
| S/OC-OW 1 | 75% de Óxido de cério-25% de óxido de tungstênio sulfatados           |
| S/OC-OW 2 | 50% de Óxido de cério-50% de óxido de tungstênio sulfatados           |
| S/OC-OW 3 | 25% de Óxido de cério-75% de óxido de tungstênio sulfatados           |
| TE        | Temperatura   |
| TG/DTA    | Análise termogravimétrica   |

## SUMÁRIO

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1       | Introdução.....   | 17 |
| 2       | Referencial Teórico.....  | 21 |
| 2.1     | Biodiesel.....  | 21 |
| 2.2     | Métodos de transformação de óleos vegetais em biodiesel.....                                      | 23 |
| 2.2.1   | Transesterificação.....   | 23 |
| 2.2.2   | Esterificação.....  | 28 |
| 2.3     | Catalisadores heterogêneos.....   | 32 |
| 2.4     | Zeólitas HZSM-5.....  | 33 |
| 2.5     | Os lantanídeos - Cério.....   | 38 |
| 2.6     | Estruturas e propriedades dos óxidos de tungstênio.....   | 41 |
| 2.7     | Acidez em sólidos.....  | 43 |
| 2.8     | Óxidos sulfatados.....  | 45 |
| 2.9     | Produção de biodiesel- Reações de esterificação e o uso de catalisadores heterogêneos ácidos..... | 47 |
| 2.10    | Otimização do processo de esterificação.....  | 56 |
| 2.10.1  | Planejamento fatorial.....  | 57 |
| 3       | MATERIAIS .....   | 60 |
| 3.1     | Reagentes de consumo.....   | 60 |
| 3.2     | Equipamentos.....   | 60 |
| 3.3     | Procedimento Experimental.....  | 61 |
| 3.3.1   | Síntese dos catalisadores.....  | 61 |
| 3.3.1.1 | Síntese do óxido de cério.....  | 61 |
| 3.3.1.2 | Síntese do óxido de tungstênio.....   | 62 |
| 3.3.1.3 | Síntese dos óxidos mistos de cério e tungstênio.....  | 62 |
| 3.3.1.4 | Síntese dos óxidos sulfatados.....  | 63 |
| 3.3.1.5 | Síntese dos óxidos sulfatados suportados em HZSM-5... ..  | 63 |
| 3.4     | Caracterização físico química dos catalisadores.....  | 64 |
| 3.4.1   | Difração de Raios-X (DRX).....  | 64 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.4.2 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV).....  | 64  |
| 3.4.3 | Fluorescência de Raios-X (FRX).....  | 65  |
| 3.4.4 | Análise Termogravimétrica (TG/DTA) .....   | 65  |
| 3.5   | Métodos experimentais e análise estatística.....   | 65  |
| 3.5.1 | Otimização multivariada do processo de produção do biodiesel pela rota de esterificação do ácido oleico com metanol..... | 65  |
| 3.6   | Obtenção do biodiesel- Testes catalíticos.....   | 68  |
| 3.7   | Análises cromatográficas.....  | 69  |
| 3.8   | Avaliação da lixiviação dos catalisadores.....   | 70  |
| 3.9   | Reciclagem dos catalisadores.....  | 71  |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....   | 72  |
| 4.1   | Caracterização dos catalisadores.....  | 72  |
| 4.1.1 | Análises termogravimétricas.....   | 72  |
| 4.1.2 | Difração de Raios-X (DRX).....   | 75  |
| 4.1.3 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV).....  | 80  |
| 4.1.4 | Espectroscopia de fluorescência de Raios- X (FRX).....   | 86  |
| 4.2   | Testes catalíticos.....  | 87  |
| 4.2.1 | Efeito das variáveis estimado pelo gráfico de Pareto.....  | 91  |
| 4.2.2 | Análise dos resultados por superfície de resposta.....   | 101 |
| 4.2.3 | Otimização através do planejamento fatorial completo na reação de esterificação.....                                     | 112 |
| 4.3   | Influência da razão OC:OW na conversão aos ésteres correspondentes.....  | 114 |
| 4.4   | Teste de lixiviação.....   | 115 |
| 4.5   | Testes de reuso nas melhores condições reacionais.....   | 118 |
| 5     | Conclusão.....   | 121 |
| 6     | Perspectivas Futuras.....  | 124 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| Referências..... | 125 |
| Apêndice.....    | 144 |

## 1 Introdução

As mudanças climáticas e a preocupação com os problemas ambientais têm sido alvo de intensas discussões entre governos e pesquisadores e remete a medidas relacionadas em potencializar o uso de fontes alternativas de energias em substituição aos combustíveis derivados do petróleo. Neste contexto, uma alternativa que ganhou muita força e vem desempenhando um papel importante na matriz energética atual são os biocombustíveis.

Dentre estes, o biodiesel vem se destacando por ser considerado um substituto parcial ou integral ao diesel de petróleo e por se tratar de um biocombustível que possui grande adaptabilidade em motores a combustão interna (SANTOS, 2010).

O biodiesel pode ser produzido por meio de diferentes rotas. No entanto, os dois principais processos para sua produção incluem a transesterificação de triglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos a partir de gorduras animais, vegetais e rejeitos originados de processos industriais.

Atualmente a produção de biodiesel vem aumentando gradativamente. Em virtude disso, a tecnologia também deve acompanhar essa perspectiva. Um aspecto de grande relevância é a catálise e um fator de suma importância é o tipo de catalisador utilizado, uma vez que influencia diretamente na qualidade e nos rendimentos obtidos (BIODIESEL, 2012).

A obtenção de biodiesel, de forma mais usual na indústria, é a partir da transesterificação de óleos vegetais ou de gorduras animais via catálise homogênea alcalina, baseada em hidróxido de sódio ou de potássio, oferecendo uma reação rápida, com alta conversão, baixo custo e condições reacionais brandas. Porém, na presença de ácidos graxos, estes reagem com o catalisador,

dificultando a separação do produto, reduzindo o rendimento reacional devido à reação de saponificação. Como consequência, aumentam os custos de produção devido a necessidade de purificação da matéria prima (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; DI SERIO et al., 2008; CORDEIRO et al., 2011).

A reação de esterificação é uma rota alternativa, indicada quando o teor de ácidos graxos livres na matéria prima é superior a 1% (GAN et al., 2010; BANKOVIC-ILIC; STARNENKOVIC; VELJKOVIC, 2012). Tradicionalmente essas reações são catalisadas em fase homogênea, empregando como catalisador o ácido sulfúrico e o clorídrico concentrados. Entretanto estes catalisadores apresentam como desvantagens a alta corrosividade, além disso, seus resíduos devem ser neutralizados após a reação para evitar danos ambientais.

Uma maneira de minimizar os custos e os problemas presentes na catálise homogênea é fazer o uso de catalisadores que atuem em meio heterogêneo, uma vez que proporciona fácil separação e reutilização dos mesmos, redução na quantidade de efluentes gerados, tornando o processo sustentável (PARK et al., 2010; ALHASSAN et al., 2013).

Catalisadores heterogêneos que representam uma boa alternativa são os sólidos ácidos. A natureza dos sítios ácidos desses catalisadores aliada ao grande potencial os tornam economicamente atrativos e rentáveis, uma vez que é possível modificar suas propriedades químicas, a fim de adequá-los a aplicação que se destina. As reações catalisadas por sólidos ácidos compreendem uma grande área de atuação da catálise heterogênea e, dentre os catalisadores sólidos heterogêneos mais utilizados, destacam-se as zeólitas (Feyzi; khajavi, 2014), os óxidos mistos e sulfatados (Smirnova et al., 2010; Shao et al., 2013; Thiruvengadaravi et al., 2012) e heteropoliácidos (SHEIKH et al., 2013).

Dentre os vários tipos de zeólitas existentes, a HZSM-5 apresenta características interessantes entre elas: 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).

As modificações mais comuns realizadas em zeólitas incluem: a inserção de metais, a desaluminização, a inserção de óxidos mistos, óxidos metálicos sulfatados, óxidos de terras raras, como, por exemplo, óxidos de cério e lantânio puros ou sulfatados. (RAHIMI; KARIMZADEH, 2011; ILINOIU et al., 2013; CABRERA-LAFAURIE et al., 2014).

Os óxidos de cério e tungstênio tem apresentado potencial para serem aplicados como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação (Jiménez-morales et al., 2010; Coelho, 2013). A combinação de ambos em diferentes proporções suportados sobre a HZSM-5 pode favorecer ainda mais o rendimento da reação.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver diferentes catalisadores heterogêneos ácidos à base de óxido de cério e óxido de tungstênio suportados em HZSM-5 para serem aplicados em reações de esterificação do ácido oleico com metanol, visando uma maior conversão ao oleato de metila.

Entre os objetivos específicos do trabalho destacam-se:

- a) Preparar os catalisadores;
- b) Caracterizar os materiais por técnicas instrumentais variadas no intuito de conhecer as suas composições e estruturas;
- c) Otimizar as condições das reações de esterificação, baseando-se em planejamentos experimentais, do tipo fatorial completo, tendo como variáveis:

temperatura, quantidade de catalisador e razão molar (óleo:álcool) utilizando o ácido oleico e metanol como reagentes;

d) Determinar as condições ideais do processo aplicando a metodologia de superfície respostas;

e) Investigar as possibilidades de reutilização dos catalisadores;

f) Investigar se os catalisadores estão sendo lixiviados para o meio reacional.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo produzido a partir de recursos renováveis, como óleos vegetais e gordura animal. O histórico do biodiesel nos motores ciclo diesel teve início no século XX, quando em 1911, Rudolf Diesel apresentou um motor baseado na compressão-ignição para o qual não existia um combustível específico, utilizando o óleo de amendoim, demonstrando que este motor poderia ser alimentado diretamente com óleos vegetais (MA; HANNA, 1999, HELWANI et al., 2009).

Com o passar dos anos foi percebido que a utilização dos óleos vegetais *in natura* como combustíveis em motores a combustão interna causava sérios problemas. A alta viscosidade (11-17 vezes maior que a do diesel convencional) causa dificuldades de atomização do combustível na câmara de combustão do motor resultando em problemas de operação, a baixa volatilidade faz com que a combustão não seja completa e gere depósitos de carbono em partes internas do motor, além de problemas de corrosão devido a presença de ácidos graxos livres. Diante dessas premissas, foi verificado que a utilização prolongada dos óleos vegetais resultava em eventual falha no motor. A fim de solucionar estes problemas, algumas modificações nos óleos vegetais foram investigadas (HELWANI et al., 2009; PINZI et al., 2009; AZAKUMA et al., 2009).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da lei 11.097 de janeiro de 2005 definiu biocombustível como sendo “Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou conforme regulamento, para a geração de outro tipo de energia que

possa substituir parcialmente ou totalmente combustível de origem fóssil” (ANP, 2004).

O biodiesel é um combustível renovável que pode ser utilizado em motores já existentes, puro ou misturado em qualquer proporção com o combustível de origem fóssil. Foi adotada de forma generalizada a nomenclatura BX para a identificação da concentração de biodiesel na mistura, onde X expressa a porcentagem em volume de biodiesel (B) na mistura ao diesel de petróleo. Assim B100 refere-se o biodiesel 100%, B2 2%.

A mistura de biodiesel/diesel teve início em 6 de dezembro de 2004, em que foi lançado oficialmente pelo Programa Nacional de Produção do Biodiesel. Em janeiro de 2008 entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória estabelecendo 2% (B2) de biodiesel ao diesel, em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro esse percentual foi ampliado sucessivamente até atingir 7% (B7) em 1º de novembro de 2014, antecipando a meta estabelecida pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (ANP, 2015).

Atualmente o Brasil é o país com maior potencial para a produção de biodiesel, pois possui abundância em terras cultiváveis. O Brasil é o 2º maior consumidor mundial de biodiesel, atrás somente dos Estados Unidos, com uma capacidade de produção estimada em cerca de 3,4 bilhões de litros por ano (ANP, 2015).

O biodiesel destaca-se por apresentar muitas vantagens se comparado ao diesel convencional, dentre elas: ser renovável, biodegradável, não tóxico, contém quantidades de enxofre insignificantes, baixa emissão de monóxido de carbono e materiais particulados, o que contribui para a redução do aquecimento global. Sua utilização acarreta em benefícios econômicos e sociais, pois a produção e cultivo

das matérias primas contribuem para a criação de empregos, além de apresentar excelentes propriedades lubrificantes, podendo ser utilizado nos motores já existentes sem nenhuma modificação. Os gases de combustão do biodiesel puro apresentam uma redução média de 35% dos hidrocarbonetos não pesados, 55% dos materiais particulados (causadores de problemas respiratórios), 78% dos gases do efeito estufa e 100% dos compostos sulfurados e aromáticos (LAPUERTA; ARMAS; FERNÁNDEZ 2008; LI et al., 2009).

A utilização de biodiesel como combustível apresenta um potencial promissor no mundo, devido principalmente, aos fatores mencionados, fazendo com que ocorra uma redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental. No entanto, a produção de biodiesel ainda é mais cara que a do diesel derivado de petróleo, devido ao elevado custo da matéria prima e dos processos de conversões utilizados. Este fato mostra que há uma necessidade de pesquisas em torno do biodiesel que resultem em um produto com preços mais competitivos (HELWANI, et. al, 2009).

## **2.2 Métodos de transformação de óleos vegetais em biodiesel**

A aplicação direta dos óleos vegetais como combustível é limitada por algumas propriedades físicas apresentadas pelos mesmos. Visando reduzir os problemas gerados, diferentes alternativas têm sido consideradas, dentre elas merecem destaque, o craqueamento térmico (pirólise), a transesterificação e a esterificação, sendo estes dois últimos, os métodos de produção mais investigados atualmente em substituição ao óleo diesel (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

### 2.2.1 Transesterificação

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, é o processo de produção de biodiesel mais empregado atualmente. Consiste na reação entre triglicerídeos com um álcool, na presença de um catalisador (enzimático, ácido ou básico).

No mecanismo básico mais aceito, a espécie ativa é um alcóxido (a), formado pela reação do álcool com a base (b), conforme a reação mostrada na Figura 1. Uma carbonila de um triacilglicerídeo sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, formando um intermediário tetraédrico (c). A partir de uma reação de eliminação formam-se o éster e o ânion, a base é regenerada para a produção do diacilglicerídeo (d). Reações similares irão ocorrer com os diacilglicerídeos formados, produzindo monoacilglicerídeos, que finalmente formarão a glicerina (e) (SUAREZ et al., 2007).

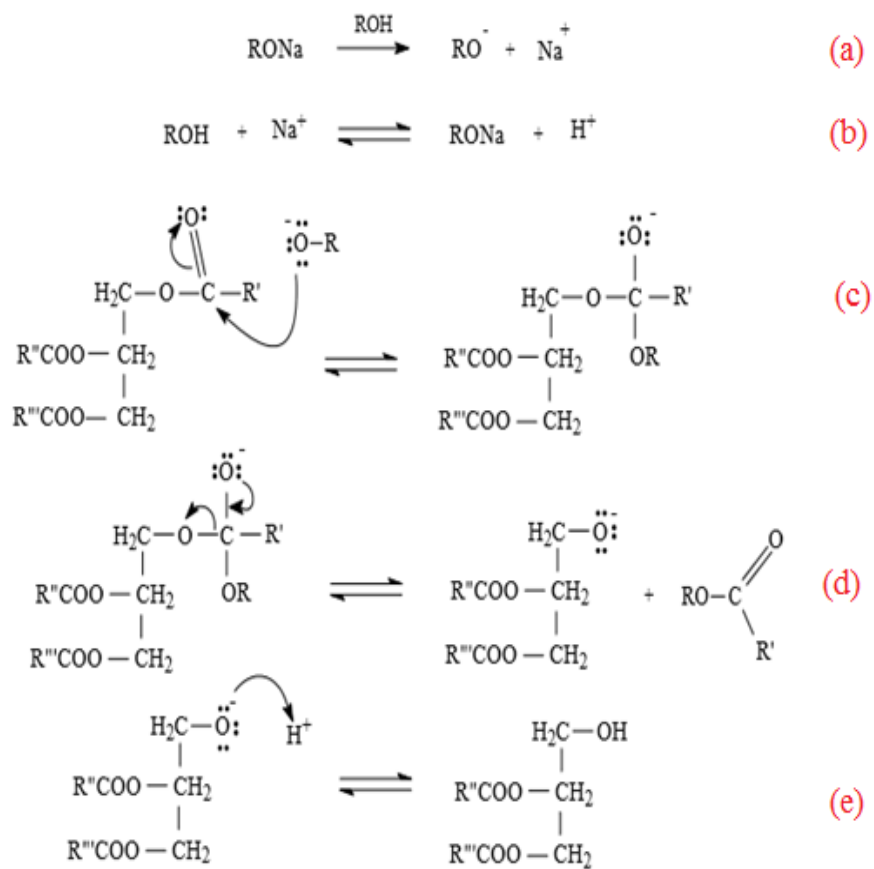


Figura 1 Mecanismo para a transesterificação alcalina de triglicerídeos

Fonte VALLE, 2009

No mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triglicerídeos com álcoois catalisada por ácidos de Brønsted, uma carbonila de um triglicerídeo sofre um ataque ácido, conforme apresentado na Figura 2, formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma

molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico, então ocorre a formação de um diacilglicerídeo e um éster, juntamente com a regeneração da espécie  $H^+$ , por meio de processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e a glicerina (SUAREZ et al., 2007).

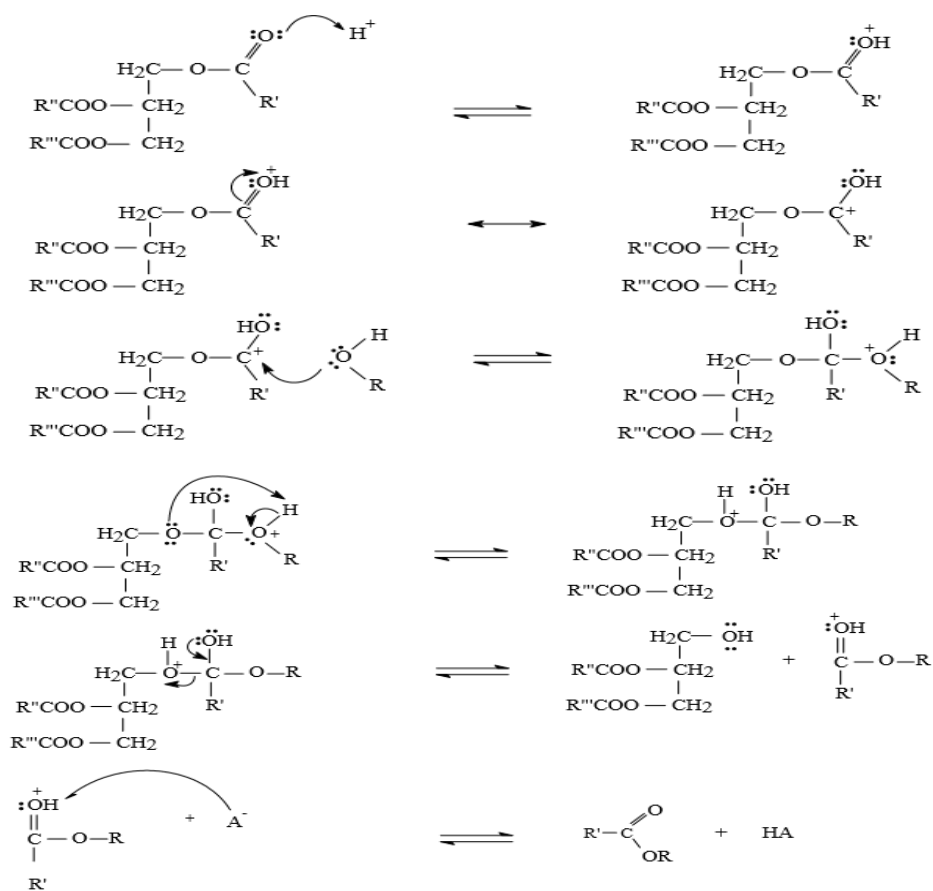


Figura 2 Mecanismo da transesterificação de triacilglicerídeos em meio ácido.

Fonte VALLE 2009

A reação estequiométrica exige 1 mol de um triacilglicerol e 3 mols do álcool, resultando na produção de 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerol. Entretanto, um excesso do álcool é utilizado para aumentar os rendimentos dos ésteres. Diversos aspectos incluindo o tipo de catalisador, razão molar entre álcool:óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente índice de água) e de ácidos graxos afetam o rendimento da reação (SCHUCHARDT et al., 1998).

Os tipos de álcoois que podem ser usados nesta reação incluem os de cadeia curta, cadeia longa e álcoois cíclicos, no entanto, metanol e etanol são mais amplamente utilizados. O metanol destaca-se por apresentar menor custo, além de possuir propriedades químicas como alta polaridade e menor tamanho da cadeia carbônica em relação ao etanol. Essas características proporcionam maior velocidade de reação, separação espontânea dos ésteres da glicerina e menor tendência para formação de emulsões, mas em contrapartida é um álcool tóxico (ATADASHI, et al., 2013).

Industrialmente, no processo de produção de biodiesel se faz uso de catalisadores homogêneos alcalinos, entre os mais empregados incluem, o hidróxido de sódio e de potássio, em brandas condições reacionais. A reação geralmente ocorre a pressão ambiente em temperaturas situadas entre 25-70°C e as conversões nos produtos de interesse são relativamente elevadas, além de fácil disponibilidade dos catalisadores. Quando comparada à transesterificação em que faz uso de catalisadores heterogêneos ácidos, a catálise alcalina é aproximadamente 4.000 vezes mais rápida, por esse motivo o hidróxido de sódio e de potássio são os mais comumente utilizados (MACEDO et al., 2006, ARANDA et al., 2008; AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Embora a transesterificação empregando catálise alcalina resulte em altas taxas de conversão, quando se leva em consideração os custos e o tempo reacional,

existem alguns inconvenientes e desvantagens, fazendo necessário a utilização de matérias primas com baixo teor de ácidos graxos. Quando em quantidades superiores a 1%, podem ocasionar vários problemas como a formação de sabões, gerando grandes quantidades de águas residuais pelo processo de lavagem, reduzindo o rendimento dos ésteres formados. Além disso, o precursor do catalisador permanece na mistura reacional, tornando mais complicada a separação e purificação, além de não ser reutilizado. Estas desvantagens aumentam o número de operações durante o processo de produção, elevando o custo final do processo, tornando-o desfavorável (ARANDA et al., 2008; HELWANI et al., 2009; SORIANO JR; VENDITTI; ARGYROPOULOS, 2009; HE et al., 2013; MALINS et al., 2015).

A catálise ácida homogênea é geralmente muito mais lenta, se comparada a catálise alcalina, além disso, necessita de temperaturas mais elevadas, apresenta maior potencial corrosivo e os resíduos gerados são mais perigosos. A principal vantagem é que o catalisador não é afetado pela presença de ácidos graxos, permitindo o uso de matéria prima de baixo valor agregado sem ocorrer a formação de sabões durante a reação, resultando em menores custos de separação. Além disso, é possível realizar simultaneamente esterificação e transesterificação, acarretando em maiores rendimentos reacionais (SOLDI et al., 2009; FERNANDES et al., 2012).

### **2.2.2 Esterificação**

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em ácidos graxos com elevada acidez. A utilização destas matérias primas reduz

o custo e aumenta a sustentabilidade da sua produção, minimizando o consumo de recursos naturais (MARCHETTI; ERRAZU, 2008; CARMO et al., 2009; CHAI et al., 2014).

As reações de esterificação são reversíveis, termodinamicamente limitadas e geralmente catalisadas por ácidos inorgânicos, responsáveis por catalisar tanto a reação direta (esterificação) como a inversa (hidrólise). Conversões próximas a 100%, são difíceis de serem atingidas. Vários métodos estão disponíveis para forçar a reação no sentido da produção dos ésteres. Um deles é o uso de excesso de álcool e o outro é a remoção contínua da água (coproduto da reação). A utilização de catalisadores eficientes também pode contribuir para elevar o rendimento reacional para menores tempos de reação (; HÁJEC et al., 2012; BORGES; DÍAZ, 2012). Outra vantagem, é que a reação de esterificação também pode ser utilizada como uma etapa de pré tratamento de matérias primas com elevada acidez, reduzindo o teor de ácidos graxos no meio, de forma a viabilizar uma subsequente etapa de transesterificação, potencializando a sua utilização na produção do biodiesel (CHAI et al., 2014; CORRO et al., 2014).

A reação de esterificação ocorre entre um ácido carboxílico e um álcool, produzindo éster e água como subproduto (Figura 3). O mecanismo mostra que a protonação do grupo carbonila do ácido graxo leva a formação de um carbocátion, o qual sofre um ataque nucleofílico pelo álcool, levando a formação de intermediário tetraédrico que elimina água e conduz a formação do éster, seguida da regeneração do catalisador  $H^+$  (SMITH, 2007; FERNANDES et al., 2012).

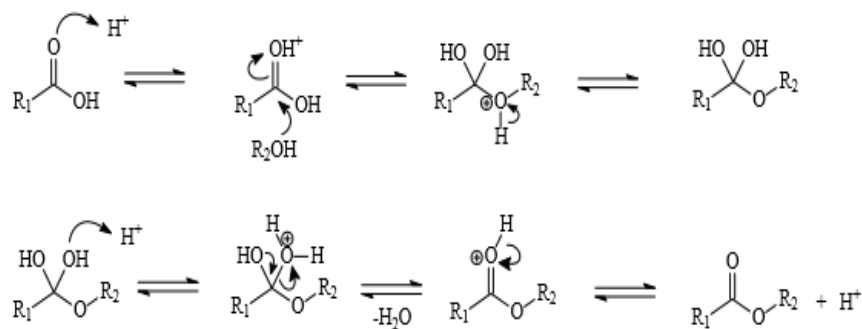


Figura 3 Mecanismo de uma reação de esterificação envolvendo catálise ácida

Muitos autores relatam que a reação de esterificação de ácidos graxos é mais rápida que o processo de transesterificação dos triglicerídeos. Isso se deve ao fato de que, a esterificação é um tipo de reação realizada em uma única etapa, enquanto a transesterificação consiste em três etapas nas quais são formados os intermediários tri, di e monogliceróis. Outro fator importante, que faz com que a esterificação aconteça de maneira mais rápida, é a maior solubilidade de ácidos graxos em álcoois de cadeia curta (WARABI; KUSDIANA; SAKA, 2004; ARANDA et al., 2008).

Reações de esterificação podem ser realizadas sem catalisador, entretanto, a reação é consideravelmente lenta, uma vez que, a taxa de conversão depende da ativação ou protólise do ácido carboxílico. Além disso, este processo demanda a utilização de temperaturas elevadas. A utilização de catalisadores básicos na reação de esterificação não é possível, devido a formação de sabões decorrentes da neutralização dos ácidos graxos presentes no meio, dado que, a matéria prima utilizada contém elevado índice de acidez. Geralmente os ésteres são produzidos

e comercializados utilizando catalisadores ácidos homogêneos, tais como clorídrico e sulfúrico. Embora esses catalisadores sejam eficazes, os mesmos levam a grandes problemas de contaminação, devido a elevada miscibilidade com o meio reacional, tornando difícil a separação, eliminação e manuseio, resultando em custo de produção mais elevado, uma vez que necessita altas demandas de energia (PAPPU et al., 2013; PATEL; BRAHMKHATRI, 2013).

Sendo assim, os catalisadores heterogêneos se tornam uma alternativa atraente devido a várias razões, incluindo, facilidade de separação dos produtos, redução nos custos do processo, maior tolerância aos ácidos graxos, elevada estabilidade térmica, permitem a utilização de tecnologias que reduzem as quantidades de efluentes químicos gerados, podendo ser regenerados e reutilizados, sendo então considerados ambientalmente corretos e amigáveis (DI SÉRIO et al., 2005; LAPUERTA; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ; OLIVA, 2010; MALLINS et al., 2015).

Apesar das vantagens dos catalisadores heterogêneos, estes, apresentam atividade inferior aos catalisadores homogêneos, necessitam de maiores temperaturas reacionais, bem como razão molar óleo:álcool mais elevada e maior tempo reacional. Portanto, o principal desafio é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos para o processo de esterificação em condições reacionais brandas que combine uma elevada atividade, boa seletividade e fácil separação dos produtos (MELLO et al., 2011; LEON et al., 2015).

A fim de combinar as vantagens apresentadas pelos catalisadores homogêneos juntamente com as dos heterogêneos diferentes catalisadores heterogêneos ácidos tem sido proposto na literatura, incluindo óxidos mistos, óxidos metálicos sulfatados, resinas de troca iônica, zeólitas, alumina, heteropoliácidos entre outros na síntese do biodiesel com notórias vantagens

técnicas e ambientais (YAN, SALLEY; SIMON NG, 2009; PAPPU et al., 2013; VIEIRA et al., 2013; PATEL; BRAHMKHATRI, 2013; COELHO, 2013; VIEIRA 2014; RESENDE, 2015; VIEIRA et al., 2015).

### **2.3 Catalisadores heterogêneos**

O catalisador é uma substância que vai aumentar a velocidade de uma reação química significativamente sem ser consumido no processo, tornando mais rápida a obtenção do produto desejado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Além disso, o catalisador não influencia a composição de equilíbrio termodinâmico, após o término da reação (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

De maneira geral, os catalisadores podem ser classificados em homogêneos, quando apresentam-se na mesma fase dos reagentes empregados no processo, devido à solubilidade do catalisador no meio reacional e heterogêneos quando o catalisador encontra-se em uma fase distinta dos demais reagentes, geralmente sólidos em contato com fluidos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Desta forma, a catálise heterogênea é um fenômeno superficial que ocorre entre as moléculas de um determinado reagente e os sítios catalíticos expostos, ou seja, a reação acontece na interface formada entre as fases existentes e a velocidade da reação está relacionada com a área de contato (YAN; SALLEY; SIMON NG, 2009).

A catálise heterogênea tem sido investigada como um componente vital da indústria química, por apresentar vantagens tecnológicas e ambientais em relação a catálise homogênea, sendo capaz de contribuir para uma produção industrial mais limpa, fornecendo melhorias no processo de produção (BLASER, 2000; VÉDRINE, 2014). Existem fatores que devem ser considerados na escolha

de um catalisador adequado para determinadas reações, tais como: seletividade, atividade e estabilidade.

A seletividade é um fator de extrema importância em reações catalíticas, uma vez que a reação principal é acompanhada por reações secundárias, que conduzem a formação de produtos indesejáveis, conseqüentemente diminuem a conversão (LOGLI, 2008). Um catalisador seletivo produz grandes quantidades do produto de interesse e quantidades mínimas de produtos indesejáveis. Outra característica que o catalisador heterogêneo deve apresentar é uma elevada atividade, sendo esta, a relação entre quantidade de produto produzido e volume/massa de catalisador consumido. A estabilidade do catalisador também é um fator de suma importância, na qual este deve resistir a vários ciclos reacionais para ser economicamente viável. Assim, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que apresentem elevada atividade, seletividade, além de serem estáveis em determinadas condições reacionais, faz-se necessário (MEIRELES, 2013).

#### **2.4 Zeólitas HZSM-5**

As zeólitas englobam uma classe de minerais naturais e sintéticos que apresentam como principais propriedades a troca de íons e a dessorção reversível de água, sendo que esta última propriedade deu origem ao nome zeólita, o que deriva das palavras gregas: zeo- que ferve e lithos- pedra, ou seja, pedra que ferve (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

O termo zeólita abrange sólidos aluminossilicatos cristalinos hidratados de estruturas abertas, constituídas por tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  ligados entre si

através de um átomo de oxigênio comum para formar unidades básicas de construção, cuja fórmula molecular pode ser representada por  $xM_{2/n}O_xAl_2O_3.ySiO_2.wH_2O$ , onde M é o cátion de compensação, n é a valência do cátion, x+y número total de tetraedros por célula unitária, w representa a água presente nos canais e nas cavidades das mesmas (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Quimicamente são constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (onde T= Si, Al, e outros), ligadas entre si através de átomos de oxigênio. Se as zeólitas forem compostas apenas de unidades  $SiO_4$  são neutras. Entretanto quando há substituição isomórfica de um átomo de  $Si^{4+}$  por um cátion trivalente (geralmente  $Al^{3+}$ ), a unidade  $AlO_4^-$  gera uma carga negativa na rede. Geralmente essa carga é balanceada por contraíons, como por exemplo,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ , entre outros. Quando o contraíon é o próton, este se liga ao oxigênio, o qual está ligado a uma ponte Si-O-Al, formando grupos hidroxilas que agem como ácidos fortes de Brønsted, pois o oxigênio ligado a essa ponte é mais básico que o oxigênio ligado a dois átomos de silício. A força ácida desse centro depende, entre outros fatores, da composição química da zeólita, do ângulo da ligação Si-(OH)-Al, da proximidade dos centros e da taxa de permuta entre cátions. A composição de cada zeólita depende e varia de acordo com as condições de síntese escolhida. Com um aumento na razão Si/Al, a estabilidade hidrotérmica da zeólita aumenta (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

As zeólitas são muito utilizadas na área de catálise heterogênea devido a um conjunto de propriedades essenciais, as quais podem ser resumidas como: alta área superficial e capacidade de adsorção, amplo espectro de adsorção variando desde substâncias muito hidrofóbicas e altamente hidrofílicas, estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada, uma

forte acidez de Brønsted dos sítios da ligação Si-(OH)-Al gerados pela presença de alumínio dentro da estrutura zeolítica, complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, elevada estabilidade térmica, tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria (LUNA; SCHUCHARDT, 2001);

Atualmente são conhecidos mais de 160 tipos diferentes de estruturas zeolíticas, sendo muitas delas naturais. Porém, para aplicação em catálise apenas um pequeno número de zeólitas sintéticas são utilizadas devido à grande quantidade de impurezas que as zeólitas naturais contêm, tornando suas aplicações catalíticas limitadas.

De modo geral as zeólitas são sólidos microporosos, cujo diâmetro de poro depende do número de tetraedros no anel e são classificados como poros pequenos, médios ou grande conforme representado na Tabela 1 (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Tabela 1 Classificação de algumas zeólitas de acordo com o tamanho dos poros

| Poros   | Átomos de oxigênio na abertura do poro | Tamanho do poro (Å) | Zeólita       |
|---------|--|---------------------|---------------|
| Pequeno | 8                                      | $d < 4,5$           | A             |
| Médio   | 10                                     | $4,5 < d < 6$       | ZSM-5         |
| Grande  | 12                                     | $6 < d < 9$         | X, Y, $\beta$ |

Fonte: GUISNET; RIBEIRO, 2004

As aberturas dos poros são limitadas por átomos de oxigênio dos

tetraedros interligados e o tamanho limite da abertura do canal principal é governado pelo tamanho do anel, que pode envolver 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio (WEITKAMP, 2000).

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

A construção da zeólita ZSM-5 ocorre a partir de unidades de tetraedros (Figura 4a), que se associam para formar as cadeias (Figura 4b), as quais ao combinar-se produzem lâminas características de zeólitas pentasil (Figura 4c). A combinação dessas lâminas dá origem à estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5. Para esta, a combinação das lâminas se forma de tal modo que existe uma relação de inversão por centro de simetria entre todas as lâminas vizinhas. A estrutura resultante é tridimensional, de simetria ortorrômbica (GIANNETTO, 1990).

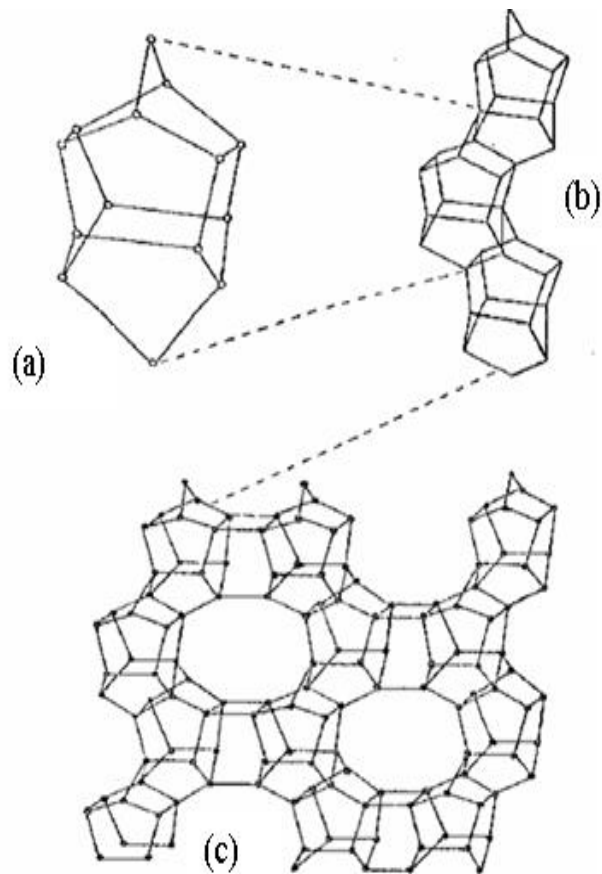


Figura 4 (a), (b) e (c) Unidade de construção da ZSM-5

Fonte: GIANNETTO, 1990

A ZSM-5 é uma zeólita pertencente à classe de poros médios, tendo sistemas de canais de tamanho de poros entre 4,5 a 6,0Å, formados por dois tipos de anéis de oxigênio de 10 membros (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

A estrutura tridimensional das zeólitas produz sólidos com uma elevada área superficial e volume de poros, o que as tornam capazes de adsorver elevadas

quantidades compostos orgânicos. Os centros mais importantes das zeólitas são os ácidos de Brønsted (Figura 5b), os quais consistem em um hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio, que por sua vez, encontram-se ligados a tetraedros de cátions  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  coordenados [O-Al-OH-Si-O]. Estes centros são responsáveis pela forte acidez da zeólita e pelo comportamento catalítico. Por outro lado, os grupos silanóis [O-Si-OH-O] presentes nas zeólitas são centros ácidos de Lewis (Figura 5a), com fraca acidez (BRAGA; MORGAN, 2007; CEJKA et al., 2012).

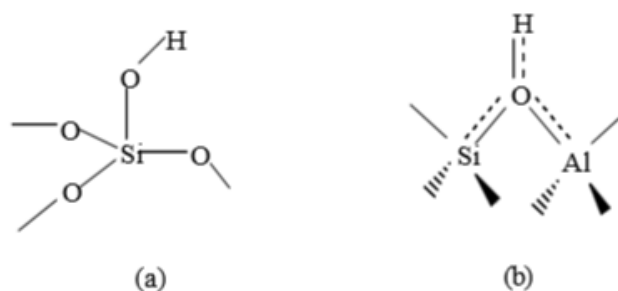


Figura 5 Centros ácidos das zeólitas (a) Lewis, (b) Brønsted

O motivo pelo qual a utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos tornou-se uma tecnologia promissora na produção de biodiesel é proveniente das vantagens que estes catalisadores apresentam em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. Além disso, alguns tipos possuem acidez comparada ao ácido sulfúrico concentrado. Sendo assim, apresentam capacidade para catalisar tanto as reações de transesterificação como esterificação substituindo gradualmente os catalisadores homogêneos e heterogêneos convencionais (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; COSTA et al., 2012; ALI et al., 2014).

## 2.5 Os lantanídeos - Cério

Os lantanídeos que apresentam maior importância industrialmente são o cério e o lantânio, os óxidos destes elementos são na maioria das vezes, utilizados como promotores estruturais e eletrônicos em diversas aplicações da catálise (COLUSSI et al., 2007).

O elemento cério é o mais abundante entre as terras raras, perfazendo aproximadamente 0,0046% da crosta terrestre. O principal atrativo do óxido de cério é o balanço entre a grande estabilidade termodinâmica na sua estrutura cristalina, do tipo fluorita, e o potencial redox do par  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  é cerca de 1,7V. Em condições ambiente, o íon  $Ce^{3+}$  é o mais estável. No entanto, na forma de óxido o número de oxidação predominante é o  $Ce^{4+}$ . Esta aparente contradição é devido a entalpia de formação da estrutura fluorita que se sobrepõe ao potencial de oxidação, levando a coexistência de dois estados de oxidação do cério no óxido. Como resultado, na superfície do óxido há um abaixamento do potencial do par  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  de 1,7V para aproximadamente 1,2 V, o que torna o óxido excelente catalisador principalmente para reações de oxidação (SANTHA et al., 2004; SILVA, 2011).

O óxido de cério possui estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita. Nesta estrutura, o íon cério está coordenado com oito ânions oxigênio no vértice de um cubo. Cada ânion por sua vez coordena-se a quatro  $Ce^{4+}$  nos vértices do tetraedro. A Figura 6 representa esquematicamente uma estrutura cúbica do tipo fluorita (CATALUÑA et al., 2001; CROCHEMORE; SOUZA, 2009).

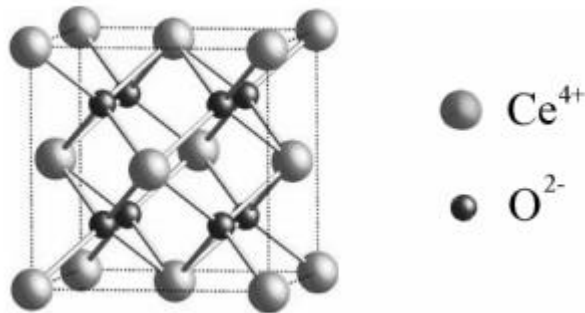


Figura 6 Representação esquemática da estrutura fluorita

O óxido de cério é um material que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por apresentar diversas aplicações, tais como, em polímeros, em sensores de oxigênio em veículos, no controle da razão ar/combustível, diminuindo a emissão de gases poluentes, em células combustíveis como eletrólito sólido, na conversão de energia química em energia elétrica, e principalmente na área catalítica, por apresentar área de superfície relativamente alta se comparado a outros óxidos. Além dessas aplicações, os compostos de cério têm sido amplamente utilizados em muitas reações, dentre elas, as mais investigadas são: reforma (KIM et al., 2013), oxidação (BULFIN et al., 2016) e vem sendo relatados como materiais ativos para reações de esterificação (PAN et al., 2003; COELHO, 2013).

Vários métodos de preparação do óxido de cério foram desenvolvidos ao longo dos anos, como métodos de precipitação, processo sol-gel, microemulsão, dentre outros. A precipitação homogênea é atualmente a técnica mais utilizada para a produção do óxido de cério, uma vez que é economicamente viável, relativamente fácil, além de obter catalisadores com elevadas áreas superficiais,

se comparado às outras técnicas mencionadas. Vários agentes de precipitação são usados tais como: sulfato de amônio, cloreto de amônio e hidróxido de amônio (SILVA et al., 2011).

## 2.6 Óxidos de tungstênio

O elemento tungstênio, representado pelo símbolo W, é um metal de transição do grupo 6 da tabela periódica, considerado o 18º elemento mais abundante da crosta terrestre.

O nome tungstênio origina da palavra “Tungsten” tendo origem nos termos nórdicos tung sten, que significa rocha ou pedra pesada. Este termo era utilizado para designar o minério Scheelita, mais como foi isolado a partir do minério Wolframita ( $\text{FeWO}_4$  e  $\text{MnWO}_4$ ), passou a ser chamado de Wolfram, o que originou a utilização do símbolo W para representá-lo. O nome Wolfram ainda é utilizado na literatura alemã sendo reconhecido pela IUPAC, mas o nome utilizado internacionalmente é o nome Tungstênio (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

O tungstênio apresenta vários estados de oxidação de (-2) a (+6), sendo o +6 o mais estável e mais comum entre os compostos de tungstênio. O alto estado de oxidação (+6) leva a uma elevada relação carga/raio, fazendo com que os compostos de tungstênio apresentem uma elevada acidez de Lewis (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; LEE, 2003).

Os estados de oxidação (-2), (-1) e (+1) são instáveis. Por apresentar vários estados de oxidação, o tungstênio tende a formar diversos óxidos com variadas estequiometrias. O óxido de tungstênio exhibe diferentes fases

termicamente estáveis, dentre elas  $WO_2$ ,  $WO_{2,72}$ ,  $WO_{2,90}$  e  $WO_3$ , onde os estados de oxidação do tungstênio variam de (+4) a (+6) (LEE, 2003. SILVA, 2003; GREGÓRIO et al., 2004). Na tabela 2 estão representadas as características dos principais óxidos de tungstênio.

Tabela 2 Principais características dos óxidos de tungstênio

| Fórmula     | Cor          | Estado de oxidação | Estrutura              |
|-------------|--------------|--------------------|------------------------|
| $WO_3$      | Amarela      | +6                 | Apresenta polimorfismo |
| $WO_{2,90}$ | Azul-púrpura | +5 e +6            | Monoclínica            |
| $WO_{2,72}$ | Violeta      | +4, +5 e +6        | Monoclínica            |
| $WO_2$      | Marron       | +4                 | Monoclínica            |

Fonte: SILVA, 2003; GREGÓRIO et al., 2004

O trióxido de tungstênio é conhecido por apresentar vários compostos polimórficos, passando por várias transições de fase cristalina como a fase monoclínica, ortorrômbica e tetragonal. Esta estrutura é constituída de octaedros  $WO_6$ , em que o átomo de tungstênio está no centro coordenado octaedricamente a seis átomos de oxigênio. No octaedro os átomos de oxigênio são compartilhados formando dessa forma a rede tridimensional (GREENWOOD, 1997; MATCH et al., 2004).

Compostos de tungstênio são reconhecidos por apresentarem atividade catalítica em várias reações como: craqueamento (LI; WERNER; YOU, 2015), esterificação (PARK et al., 2010), transesterificação (XIE; YANG, 2012), isomerização (SOULTANIDIS et al., 2010), oxidação (CIFUENTES; MONGE; PÉREZ, 2012), entre outras. A propriedade catalítica desse material está diretamente relacionada com as propriedades químicas, sendo que a principal

característica deste óxido é a elevada acidez de Lewis, devido seu alto estado de oxidação aliado à presença de orbitais d vazios. É importante mencionar que os óxidos de tungstênio como o  $\text{WO}_3$  quando suportados em outros materiais como alumina e zeólitas podem criar uma acidez adicional a partir da formação de sítios ácidos de Brønsted (MATCH et al., 2004; KIM et al., 2004; SANTOS et al., 2011).

O  $\text{WO}_3$  representa um papel importante na indústria química, pois apresenta propriedades catalíticas de grande interesse comercial, com potencial para substituir líquidos ácidos em processos catalíticos (COSTA et al., 2012). Na literatura pouco se tem relatado sobre a impregnação do  $\text{WO}_3$  em suportes para a utilização nas reações catalíticas (AMIN; PENG, 2006; COSTA et al., 2012). Sendo assim, surge a necessidade de investigar a utilização de  $\text{WO}_3$  suportados em zeólitas, com o intuito de melhorar suas propriedades e aumentar sua acidez, para serem utilizados como catalisadores heterogêneos ácidos na produção de biodiesel.

## 2.7 Acidez em sólidos

Do ponto de vista da acidez de Brønsted, um sólido ácido é aquele que apresenta prótons para serem doados. O grupo doador de prótons é convencionalmente representado de forma simplificada pela espécie ( $\text{H}^+$ ) ligada a um átomo de oxigênio (OH) na superfície de óxidos, sendo esta espécie então definida como sítio ácido de Brønsted (CORMA, 1995; CORMA, 1997)

Do ponto de vista eletrônico, um sólido apresenta acidez de Lewis quando este é capaz de aceitar um par de elétrons. Esta característica é encontrada, por exemplo, em materiais formados pela presença de metais de transição que

apresentam orbitais d incompletos capazes de receber elétrons. Estes orbitais incompletos, ou coordenativamente insaturados, podem ser definidos como sendo os sítios ácidos de Lewis. Desta forma, quando ocorre uma reação catalítica na superfície de um sólido ácido, esta se dá pela interação ácido-base, por meio da transferência de um próton ou pela transferência de um par de elétrons e formação de uma ligação coordenada (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

A geração de acidez em um sólido pode ser visualizada seguindo o modelo sugerido para os sólidos zeolíticos (Figura 7). Sítios ácidos de Brønsted podem ser gerados pela substituição isomórfica de átomos de silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) por átomos de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) na estrutura da zeólita (Figura 7A) levando a um desbalanceamento de cargas devido à presença do alumínio tetraedricamente coordenado aos átomos de oxigênio. Desta forma, a carga negativa residual pode ser compensada por prótons. Os prótons se ligam ao átomo de oxigênio em ponte com o silício e o alumínio (Si-O-Al) que é consideravelmente mais básico que um átomo de oxigênio em um grupo hidroxila terminal (Si-OH) ou ainda a um oxigênio em ponte somente com átomos de silício (Si-O-Si). Este fato pode ser explicado pela maior eletronegatividade na vizinhança da ligação O-H, levando a um aumento no comprimento de ligação O-H, facilitando a desprotonação, levando assim a formação dos sítios ácidos de Brønsted (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Já os sítios de Lewis são criados quando por algum mecanismo, como ação da temperatura, são gerados sítios coordenativamente insaturados capazes de gerarem pares de elétrons (Figura 7B) (GONÇALVES, 2006).

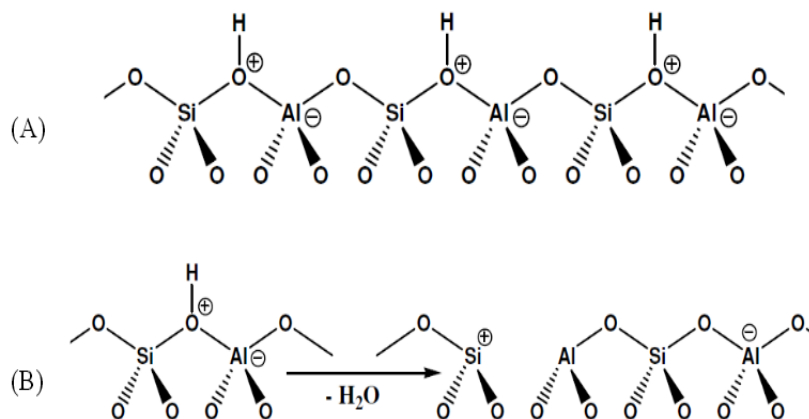


Figura 7 Representação esquemática de sítios ácidos em aluminossilicatos: (A) Brønsted e (B) Lewis (GONÇALVES, 2006)

## 2.8 Óxidos sulfatados

Os óxidos sulfatados têm sido investigados, como catalisadores heterogêneos ácidos para serem aplicados em várias reações entre elas: esterificação (Kaur; Wanchoo; Toor, 2015) eterificação (Furuta; Matsushashi; Arata, 2004), hidrocraqueamento (Alfanasiev; Geantet; Breyse, 2008), alquilação (Zhou et al., 2008) e acilação (Du et al., 2006). Sua elevada força ácida juntamente com a combinação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis estão entre os fatores mais significativos na melhoria da seletividade e atividade, devido a presença de grupos sulfatos na matriz inorgânica do óxido. Esses catalisadores também têm apresentado uma elevada estabilidade térmica nas condições de trabalho, além de poderem ser reutilizados sem perda significativa na eficiência, após cada ciclo, bem como diminuir os problemas associados a corrosão, reduzindo a poluição ambiental e facilitando a separação do meio reacional

(YADAV; NAIR, 1999; LIU et al., 2008; YU et al., 2009).

Diferentes métodos podem ser usados para preparar os óxidos sulfatados e a escolha desse procedimento é um fator importante. Além disso, a estratégia da rota de síntese utilizada, pode conduzir a materiais que apresentem diversas propriedades físicas e químicas, conseqüentemente, diferentes comportamentos catalíticos (LIU et al., 2008).

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

A superacidez desses materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos de sítios ácidos de Lewis e ambos tendem a aumentar a acidez do catalisador. O sítio ácido de Lewis aparece devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Já os sítios ácidos de Brønsted são formados pela presença de água na amostra, como pode ser visualizado na Figura 8 (NODA et al., 2005; VIEIRA et al., 2014). A molécula de sulfato é ligada covalentemente ao centro metálico e essa ligação quando feita pelos dois átomos de oxigênio produz dois modos de coordenação: na forma de quelato ou como ponte (ALMEIDA et al., 2008).

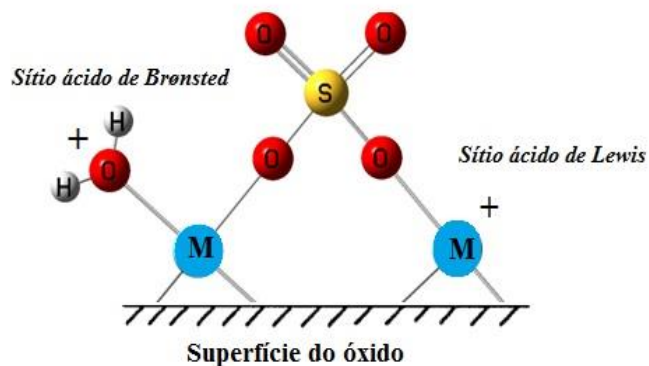


Figura 8 Superfície do óxido metálico sulfatado (VIEIRA, 2014, adaptado de NODA et al. 2005)

Os fatores experimentais que influenciam fortemente na formação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis são o método de preparação, o teor de sulfato e a temperatura de calcinação, fatores estes também responsáveis em alterar as propriedades texturais (área de superfície, volume e diâmetros dos poros) e a acidez (NODA et al., 2005; ALAYA; RABAH, 2012). Alguns autores têm realizado pesquisas com aplicação de óxidos metálicos sulfatados como catalisadores para o processo de produção de biodiesel (VIEIRA et al., 2013; COELHO, 2013).

## 2.9 Produção de biodiesel – Reações de esterificação e o uso de catalisadores heterogêneos ácidos

Recentemente estudos têm se intensificado, visando o desenvolvimento de catalisadores alternativos que minimizem os problemas relativos a etapas de purificação do biodiesel. Neste contexto, um grande número de catalisadores

heterogêneos ácidos foram relatados na literatura, incluindo zeólitas, óxidos, óxidos mistos e sulfatados, alumina, entre outros.

A zircônia sulfatada (SZr) foi sintetizada e descrita em trabalhos de Brum e colaboradores (2011). Neste trabalho, o catalisador foi sintetizado pelo método seco, a partir de uma mistura de 10 g de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  e 24,6 g de  $(NH_4)_2SO_4$ . Os sais foram homogeneizados, durante 20 minutos. A mistura foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 18 horas e, em seguida, calcinada a  $600^\circ C$ , por 5 horas. Em seguida, o catalisador preparado foi testado na reação de esterificação do ácido láurico com metanol. Os ensaios foram realizados na temperatura de  $70$  e  $100^\circ C$ , tempo de contato variando de 0,5-6 horas com quantidade de catalisador de 2-10%. A zircônia sulfatada apresentou bons rendimentos mesmo em condições reacionais brandas. A melhor conversão (98%) foi obtida quando se utilizou massa de catalisador de 10%, temperatura de  $100^\circ C$  e tempo reacional de 2 horas.

Peng e colaboradores (2008) avaliaram a conversão em biodiesel de diversos óleos vegetais, com variadas concentrações de ácidos graxos (18 a 86%) utilizando como catalisador ácido  $SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2$ . Os autores verificaram a eficácia do catalisador nas reações de transesterificação e de esterificação, bem como sua estabilidade catalítica diante testes de reuso. O catalisador se mostrou efetivo para todos os tipos de óleos e não foi influenciado negativamente com o aumento da acidez, pelo contrário, quanto maior a concentração de ácidos graxos, maior a conversão aos ésteres metílicos foram obtidas. As melhores condições operacionais foram realizadas na temperatura de  $200^\circ C$ , com 3% (m/m) de catalisador, razão molar álcool:óleo de 9:1, em 6 horas de reação, obtendo conversões próximas a 95%. Diante testes de reuso, o catalisador se mostrou estável, uma vez que, foi reutilizado por quatro ciclos consecutivos sem perda

significativa de atividade.

Park e colaboradores (2010) avaliaram as atividades catalíticas para a reação de esterificação de ácidos graxos com metanol utilizando como catalisadores os óxidos de  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  com diferentes proporções de  $\text{WO}_3$  (10 a 30%). A conversão dos ácidos graxos foi comparada com os catalisadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  e amberlyst-15 sob condições reacionais otimizadas. De acordo com os resultados, a conversão aumentou de 78 para 93% quando se aumentou a proporção de 10 para 20%, no entanto, ao continuar elevando até 30%, houve uma redução na conversão (89%). Segundo os autores, esse aumento na conversão pode ser atribuído ao aumento de carga de  $\text{WO}_3$ , que proporcionou maior acidez ao catalisador, conseqüentemente maior atividade catalítica. No entanto, existe um máximo a ser adicionado, ao ultrapassar esse limite efeitos reacionais positivos não seriam observados. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: temperatura reacional na faixa de 75-200°C, tempo de reação de 2 horas, razão molar óleo:álcool de 1:9, utilizando 0,29g de catalisador por mL de óleo e velocidade de agitação de 800 rpm. Por meio dos resultados obtidos, os autores observaram que ao elevar a temperatura, houve um aumento no rendimento reacional (de 93 para 98%).

Kaur e Ali (2015) avaliaram o desempenho catalítico de diferentes catalisadores heterogêneos ácidos baseados em  $\text{Ce}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  calcinados a diferentes temperaturas (400-700°C) em reações de esterificação, utilizando diferentes ácidos graxos com metanol e etanol. As condições reacionais em que se obtiveram maiores rendimentos foram: razão molar metanol:ácido graxo de 6:1, quantidade de catalisador 5% e temperatura reacional de 100°C. Segundo os autores, a atividade catalítica depende fortemente dos sítios ácidos de Brønsted, que por sua vez, depende da concentração de cério no suporte. Entre os

catalisadores avaliados o Ce/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calcinado a 600°C apresentou melhor desempenho catalítico. Segundo os autores, não houve perda significativa na atividade durante os cinco primeiros ciclos de reuso, no sexto ciclo, a atividade diminuiu de 99 para 70%. De acordo com os resultados, os catalisadores avaliados apresentaram excelente estabilidade nas condições operacionais pré-estabelecidas, uma vez que, não foram lixiviados para o meio reacional e mantiveram atividade catalítica elevada por cinco ciclos consecutivos.

Yan e colaboradores (2010) sintetizaram o catalisador SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, sendo este, preparado pelo método de precipitação, em seguida, o material resultante foi impregnado com lantânio. Foi investigado o desempenho catalítico de ésteres metílicos a partir de ácidos graxos e metanol. Foram avaliadas as influências nas condições de preparo sobre o desempenho do catalisador, e os resultados ótimos demonstram que a quantidade ideal de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> foi de 0,1% em massa, concentração do agente sulfatante de 0,5% e temperatura de calcinação de 550°C. Além disso, os efeitos dos parâmetros da reação (quantidade de catalisador (1-6%), quantidade de metanol (0,4-2,2 mL g<sup>-1</sup> de ácido graxo), temperatura (40-90°C) e tempo de reação (1-7 horas)) sobre a conversão do ácido graxo também foram investigados. Os melhores resultados foram obtidos, quando se utilizou massa de 5% de catalisador, quantidade de metanol de 1mL/g de ácido graxo, temperatura reacional de 60°C, tempo de reação de 5 horas, obtendo uma conversão superior a 95%. Os catalisadores foram reutilizados sem qualquer tratamento, por cinco ciclos consecutivos e as conversões obtidas foram em torno de 90%.

Moreno e colaboradores (2011) avaliaram o desempenho do catalisador óxido de estanho puro e o mesmo sulfatado na reação de esterificação de ácidos graxos livres com etanol, contendo diferentes teores de sulfato (0,13; 0,3 e 0,45%

(m/m)) a partir do óxido de estanho hidroxilado pelo método de precipitação seguido por troca dos grupos  $\text{OH}^-$  por espécies  $\text{SO}_4^{2-}$  usando solução de ácido sulfúrico. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 400, 500 e 600°C. A atividade catalítica desse material foi testada na razão molar óleo:álcool de 1:10 na temperatura de 80°C. Os autores observaram que os grupos sulfatos aumentaram a área superficial específica e a estabilidade térmica dos catalisadores. De acordo com os resultados houve uma direta correlação entre a quantidade total de grupos ácidos e atividade catalítica do óxido de estanho sulfatado na reação de esterificação do ácido oleico. A conversão de ácido oleico e a acidez da superfície foi máxima quando o teor de sulfato e a temperatura de calcinação foram 0,3% (m/m) e 600°C respectivamente.

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

No trabalho realizado por Neji; Trabelsi; Frikha (2009) avaliou-se a influência da argila como catalisador na produção de ésteres de ácidos graxos a partir dos ácidos esteárico, oleico e palmítico com alcoóis de cadeia curta em um reator semicontínuo a 150°C, variando a quantidade de catalisador de 0,02 a 0,4 g. De acordo com os resultados a taxa da reação foi afetada pela quantidade de catalisador presente, onde conversões mais elevadas foram obtidas com maiores

quantidades de catalisador, devido ao maior número de sítios ativos disponíveis. Segundo os autores a melhor condição reacional apresentou atividade de ~85% de conversão após 4 horas de reação.

Vieira e colaboradores (2013) avaliaram a atividade catalítica de diferentes catalisadores heterogêneos ácidos na reação de esterificação do ácido oleico com metanol, dentre eles, óxido de lantânio, óxido de lantânio sulfatado, zeólita (HZSM-5) e óxido de lantânio sulfatado suportado sobre a zeólita. Neste trabalho, os autores investigaram a influência dos parâmetros, temperatura (50, 75 e 100°C), razão molar ácido oleico:metanol (1:5, 1:10 e 1:20) e quantidade de catalisador (5, 10 e 20%<sub>m/m</sub>) na conversão de ácido oleico a oleato de metila. Nos testes catalíticos a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou na conversão. Para óxido de lantânio, óxido de lantânio sulfatado e óxido de lantânio sulfatado suportado sobre a zeólita as melhores condições reacionais foram obtidas em temperatura de 100°C, razão molar ácido oleico:metanol de 1:5, utilizando 10% de catalisador, obtendo conversões de 80, 96 e 100% respectivamente. Já para a HZSM-5, os melhores resultados foram obtidos em temperatura de 100°C, razão molar ácido oleico:metanol de 1:20, utilizando 10% de catalisador, obtendo uma conversão de 67%. Testes de reuso para os catalisadores também foram realizados nas melhores condições reacionais. Todos os catalisadores sofreram desativação após o primeiro ciclo, no entanto, essa desativação foi menos pronunciada para o óxido de lantânio sulfatado suportado sobre a zeólita.

Afanador e colaboradores (2012) avaliaram a atividade catalítica dos sólidos (TiOSO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO) na esterificação de ácido oleico com etanol a 70°C, utilizando razão molar ácido oleico:etanol 1:10 com 7 horas de reação. A maior conversão foi obtida pelo catalisador TiOSO<sub>4</sub> (88%).

Patel e colaboradores (2013) estudaram a produção de biodiesel por

esterificação de ácidos graxos livres sobre zircônia sulfatada, e avaliaram o efeito de vários parâmetros reacionais tais como: concentração de catalisador (0,1-0,75g) razão molar de álcool:óleo (1:20-1:80) tempo de reação (4-14 horas) e temperatura (60-80°C) sobre o desempenho catalítico, a fim de otimizar as condições máximas de produção em ésteres metílicos. Foi observado que o  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  exibiu atividade significativa para a produção de biodiesel por esterificação de ácido oléico sob brandas condições reacionais (utilizando temperatura reacional de 60°C, razão molar de 1:40, com 0,5 g de catalisador em 12 horas de reação). Conversões elevadas foram obtidas (aproximadamente 90%). Os autores também avaliaram a utilização desse catalisador em reações para a produção de biodiesel a partir de óleo de cozinha já utilizado e de óleo de *Jatropha* sem qualquer pré-tratamento e os resultados se mostraram eficientes.

Gonçalves e colaboradores (2010) estudaram a reatividade dos ácidos láurico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico com metanol, utilizando ácido nióbbico como um catalisador heterogêneo. A conversão de ácido oleico em oleato de metila foi de aproximadamente 75%. As condições utilizadas no experimento foram: temperatura reacional de 150°C; razão molar metanol:ácido graxo de 2:1 utilizando 20% de catalisador.

Fernandes e colaboradores (2012) investigaram a atividade catalítica de diferentes catalisadores heterogêneos em reações de esterificação do ácido levulínico com bio-etanol, entre os catalisadores investigados incluem HUSY, HBEA, HMOR, HZSM-5 HMCM-22, Amberlyst-15,  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ . Os testes catalíticos foram realizados nas seguintes condições: temperatura reacional de 70°C, tempo de reação de 5 horas, quantidade de catalisador de 2,5% e razão molar bio-etanol/ácido levulínico de 5:1. A ordem dos reagentes em que se obteve maiores conversões foram as seguintes:

Amberlyst-15 (56%) > SO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> (44%) > SO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (40%) > SO<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (15%) > HMCM-22 (14%) > SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> (9%) > HUSY > SnO<sub>2</sub> (8%) > HBEA (5%) > HZSM-5 (3%) > HMOR (2%).

Uma série de sólidos do tipo WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> foi investigado por Santos e colaboradores (2015) em reações de esterificação do ácido palmítico com metanol. Neste trabalho, os autores avaliaram a influência da concentração de W na superfície, sobre o desempenho reacional, bem como da temperatura de calcinação dos sólidos na formação das diferentes espécies de W dispersas na superfície da zircônia. Observou-se que os sólidos que se encontravam próximos da saturação da monocamada de zircônia pelas espécies de W apresentaram a maior acidez e, como consequência, maiores valores de conversão aos ésteres metílicos correspondentes.

Costa e colaboradores (2012) investigaram a influência da incorporação de WO<sub>3</sub> sobre a zeólita USY, com o objetivo de descobrir a influência da acidez dos catalisadores na atividade catalítica em reações de esterificação. A reação foi realizada a 200°C, utilizando ácido oleico e etanol na razão molar de 1:6 (ácido:álcool), com 10% de catalisador em relação a massa do ácido oleico. Os resultados mostraram que o tungstênio foi depositado dentro da estrutura da zeólita, interagindo com sítios ácidos de Brønsted da USY e também com os grupos silanóis presentes na superfície deste sólido, formando pequenos agregados. Os resultados de infravermelho de piridina mostraram que a incorporação de WO<sub>3</sub> na USY apresentou sítios ácidos de Brønsted mais fortes, no entanto, a incorporação diminui a quantidade de sítios. Os resultados mostraram que todos os catalisadores de USY/WO<sub>3</sub> foram mais ativos do que o material de partida (USY) para a reação de esterificação, obtendo conversão

superior a 74%.

Borges e colaboradores (2013) testaram como catalisadores a HUSY e Ce/HUSY em reações de esterificação para a produção de biodiesel. As propriedades texturais dos catalisadores foram avaliadas e os autores concluíram que todos os parâmetros de superfície foram reduzidos após a impregnação do cério. Segundo os autores as espécies de cério foram depositadas sobre os microporos internos e sobre a superfície externa da zeólita. Testes de acidez também foram realizados e os resultados mostraram que a zeólita HUSY exibe fortes sítios ácido de Brønsted, além disso, as espécies de cério interagiram com estes sítios, gerando sítios ácidos de Lewis. Os autores também observaram que a impregnação do cério na zeólita causou uma redução na acidez total do material, devido a interação das partículas de  $\text{CeO}_2$  ou de íons Ce com sítios de Brønsted. Os catalisadores investigados apresentaram elevada atividade com conversões superiores a 99%. Testes de reuso também foram realizados e a atividade foi mantida para o catalisador Ce/HUSY durante três ciclos consecutivos, já para a HUSY uma pequena perda na atividade foi observada. Com estes resultados, os autores concluíram que a incorporação de cério na HUSY resultou em uma maior estabilidade estrutural e ácida em relação a zeólita de partida o que fez com que a atividade deste catalisador se mantivesse durante os ciclos reacionais.

Aranda e colaboradores (2009) avaliaram a aplicação de vários catalisadores, zeólitas beta ( $\text{H}\beta$ ) e HZSM-5, óxido de nióbio, ácido sulfônico de polinaftaleno (PSA) e modernita, na esterificação metílica e etílica de uma mistura de ácidos graxos. Os autores constataram elevado percentual de conversão para o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e o ácido sulfônico de polinaftaleno (PSA), em especial para a reação conduzida na presença de metanol. Os autores observaram, conversões de 82 e 80% para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e PSA, respectivamente, a  $130^\circ\text{C}$ , com 2%

de catalisador, 1 hora de reação e razão molar óleo:álcool metílico de 1:3. A elevada conversão foi atribuída a elevada acidez e área superficial dos catalisadores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (área superficial = 80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; acidez = 0,60 mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) e PSA (área superficial = 140 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; acidez = 1,82 mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Contudo, observou-se que a zeólita beta (área superficial = 453 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; acidez = 0,61 mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) apresentou força ácida próxima a do óxido de nióbio e tal constatação não justificou totalmente o comportamento sugerido.

Observa-se que dentre os trabalhos citados na literatura, não foram encontrados estudos em que fazem uso de catalisadores à base de óxidos de cério e de tungstênio sulfatados suportados em zeólitas para uso em reações de esterificação de óleos vegetais, utilizando o metanol como reagente. Dentre os lantanídeos, o cério foi escolhido em virtude das inúmeras vantagens que apresenta frente aos demais, além de ser disponível comercialmente e de fácil manuseio. Já entre os metais de transição, o tungstênio foi escolhido devido as inúmeras vantagens apresentadas por este óxido nas mais variadas reações.

A motivação deste trabalho foi avaliar a atividade destes catalisadores, contribuindo para o desenvolvimento sustentável do processo de produção do biodiesel. Diante dos crescentes desafios econômicos e ambientais, é de suma importância o desenvolvimento de catalisadores "limpos" para a produção de biodiesel, combinando uma conversão máxima aos ésteres correspondentes, com redução na quantidade dos resíduos gerados.

## 2.10 Otimização de processos

A otimização de um processo visa a definição de faixas de operação para

que se tenha rendimentos ótimos como resposta. Isso é conseguido por meio de um planejamento experimental prévio, que facilita a condução dos experimentos, de forma a alcançar uma observação detalhada do fenômeno, mostrando tendências e levando ao caminho ótimo. A fim de maximizar as respostas obtidas, uso de tratamentos mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico torna-se viável, com o intuito principal de se obter respostas mais precisas e interpretações mais completas (SANTOS; SANTOS; FERREIRA, 2003).

As formas de otimização mais amplamente utilizados são os métodos univariados e multivariados. Na estatística univariada, os fatores são avaliados separadamente, ou seja, escolhe-se uma variável a ser variada, mantendo-se as demais fixas. Este tipo de otimização é de fácil interpretação dos dados obtidos, entretanto, se tornou limitada pelo fato de não considerar a presença de interação entre as variáveis estudadas. Além disso, o número de experimentos aumenta consideravelmente com o aumento do número de fatores (SANTOS; SANTOS; FERREIRA, 2003). Já o modelo estatístico dos métodos multivariados, vem sendo bastante utilizado por considerar a correlação entre as variáveis e suas interações, permitindo a obtenção de uma quantidade muito maior de informações com número reduzido de experimentos, com alta confiabilidade dos resultados obtidos (CRAMER et al., 2005).

Mesmo sendo uma importante ferramenta e muito utilizada em uma ampla gama de processos industriais e laboratórios, ainda são poucos os trabalhos que utilizam essa ferramenta na produção do biodiesel via esterificação. Diversas variáveis podem afetar o rendimento reacional. Dentre as variáveis de maior influência, destacam-se: razão molar óleo:álcool, quantidade de catalisador e temperatura.

### 2.10.1 Planejamento Fatorial

A quimiometria consiste essencialmente na aplicação de ferramentas estatísticas, que proporcionam um modelo sistemático para planejar, executar e analisar experimentos. Nesse sentido, uma importante técnica é o planejamento fatorial, executado com o interesse de determinar a influência das variáveis experimentais, bem como suas interações, sobre a resposta de interesse, de forma a extrair maior quantidade de informações e melhores resultados. Esta ferramenta vem sendo usada em grande escala, tanto nas indústrias como em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento (CALADO; MONTGOMERY, 2003; SILVA; NETO, 2013):

Conhecer quais variáveis são importantes em um processo é de extrema importância para que se tenha um domínio sobre o mesmo. E para se obter a otimização de um processo deve-se escolher um valor entre as variáveis para a execução dos experimentos subsequentes (NETO et al., 1995). Desta forma, o planejamento fatorial apresenta como vantagens, redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos, redução no tempo do processo, redução do custo operacional e melhoria no rendimento do processo (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

De forma geral, o planejamento fatorial pode ser representado por  $N^k$ , onde “k” representa o número de fatores em estudo, e “N” é o número de níveis escolhidos para cada fator. Em um experimento com dois níveis e três fatores, tem-se  $2^3$  experimentos, totalizando 8 experimentos fatoriais (RODRIGUES, 2009).

Normalmente, nos planejamentos fatoriais as variáveis são exploradas em dois ou no máximo três níveis, sendo comum codificá-los usando os sinais (-) e

(+), para representar os níveis inferiores e superiores, respectivamente, de cada fator. A desvantagem do uso de mais níveis é o aumento do número de pontos experimentais em uma certa região de variáveis, que pode estar longe do ponto ótimo. A atribuição destes sinais aos níveis inferiores e superiores não interfere na realização dos experimentos ou na interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de tabelas (CALADO, MONTGOMERY, 2003).

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial, as variáveis consideradas significativas são selecionadas e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada, com intuito de determinar as condições ótimas operacionais, fornecendo informações seguras do processo (VAZ, 2009).

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

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

### 3 MATERIAIS

#### 3.1 REAGENTES DE CONSUMO

Para a realização dos experimentos, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 3.

Tabela 3 Reagentes químicos utilizados nos experimentos

| Reagentes                              | Fabricante    | Pureza (%) |
|--|---------------|------------|
| Nitrato de cério amoniacal dihidratado | Sigma-Aldrich | 99         |
| Hidróxido de amônio                    | F. Maia       | 20         |
| Metatungstato de amônio                | Sigma-Aldrich | 99         |
| Ácido sulfúrico                        | Vetec         | 98         |
| Brometo de potássio                    | Sigma-Aldrich | 99,9       |
| Ácido oleico                           | Vetec         | -          |
| Metanol                                | Vetec         | 99         |
| Hexano                                 | Vetec         | 99         |
| Trioctanoato de glicerina              | Sigma-Aldrich | 99         |

#### 3.2 EQUIPAMENTOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos.

Tabela 4 Equipamentos utilizados para a realização dos testes catalíticos

| Equipamento                      | Marca        | Modelo     |
|----------------------------------|--------------|------------|
| Balança                          | Shimadzu     | AY220      |
| Agitador                         | Fisatom      | 752        |
| Banho com agitação e aquecimento | Fisatom      | 555        |
| Centrífuga                       | Nova Ética   | 206BL      |
| Calcinador                       | Thermolab    | -          |
| Bomba de vácuo                   | Fisatom      | 826        |
| Cromatógrafo                     | Agilent      | 7890A      |
| PHmetro                          | MS Tecnopon  | -          |
| Espectrofotômetro de IV          | Bruker       | Vertex 70V |
| Espectrômetro de FRX             | Shimadzu     | EDX-720    |
| Difratômetro de Raios X          | Rigaku Denki | Ultima IV  |
| Analizador termogravimétrico     | Shimadzu-DTG | DTG-60H    |

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 Síntese dos catalisadores

##### 3.3.1.1 Síntese do Óxido de Cério

O óxido de cério (OC) foi preparado de acordo com o trabalho realizado por Silva e colaboradores (2011). O nitrato de cério amoniacal dihidratado ( $\text{H}_8\text{CeN}_8\text{O}_{18}$ ) foi utilizado como precursor. Adicionaram-se, lentamente, 250 mL de solução aquosa de ( $\text{H}_8\text{CeN}_8\text{O}_{18}$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a uma solução aquosa de hidróxido

de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )  $5 \text{ mol L}^{-1}$  em excesso, para garantir que todo o sal reagisse e levasse a formação de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . O pH do sistema foi mantido entre 12 e 14. A solução resultante ficou sob agitação constante por 30 minutos a  $25^\circ\text{C}$ . Ao final deste processo, o precipitado formado foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada, seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas. O material resultante foi tratado termicamente em um calcinador a  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 1 hora, seguido de aquecimento a  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $500^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 3 horas, sob fluxo de  $\text{N}_2$  de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 3.3.1.2 Síntese do Óxido de Tungstênio

Inicialmente o metatungstato de amônio [ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ] foi seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas para eliminação de água. Em seguida, o material foi tratado termicamente a  $200^\circ\text{C}$  por 1 hora, à taxa de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  seguido de aquecimento até  $500^\circ\text{C}$ , por 3 horas a uma taxa de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , para a obtenção do OW (MONGKOLBOVORNKIJ et al., 2010).

### 3.3.1.3 Síntese dos óxidos mistos de cério-tungstênio (OC-OW)

A incorporação da espécie tungstênio no OC foi realizada por impregnação incipiente do metatungstato de amônio. Na impregnação foram preparadas soluções com quantidades apropriadas do óxido 25, 50 e 75% em massa. Essa solução foi preparada com água deionizada, calculando-se a quantidade de água a partir do volume de poros do óxido de cério. No preparo da solução foi utilizado um volume 2 vezes maior que o volume de poros do OC,

com isso obteve-se solução suficiente para preencher todos os poros, facilitando assim a impregnação. O sistema foi mantido em agitação a temperatura ambiente por 3 horas. Após esse período o sistema foi seco em estufa a 100°C por 12 horas e então tratado termicamente a 200°C por 1 hora, à taxa de 1°C min<sup>-1</sup> seguido de aquecimento até 500°C, por 3 horas a uma taxa de 2°C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL min<sup>-1</sup>, para a obtenção dos óxidos mistos: OC-OW-1 (25% de OW), OC-OW-2 (50% de OW) e OC-OW-3 (75% de OW) (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010).

#### **3.3.1.4 Síntese dos óxidos sulfatados**

Os óxidos mistos de cério-tungstênio sulfatados foram preparados pelo método de impregnação (VIEIRA et al., 2013), adicionando-se lentamente 150 mL de uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 3 mol L<sup>-1</sup> a 15 g dos óxidos mistos preparados conforme descrito no item 3.1.3. O sistema foi mantido sob agitação constante, por 3 horas, à temperatura ambiente. O sólido resultante foi filtrado, lavado até pH neutro e seco em estufa a 100°C, por 12 horas. O material seco foi, então, tratado termicamente a 200°C por 1 hora, à taxa de 1°C min<sup>-1</sup> seguido de aquecimento até 500°C, por 3 horas a uma taxa de 2°C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL min<sup>-1</sup>. Os catalisadores obtidos foram denominados: S/OC-OW 1, S/OC-OW 2 e S/OC-OW 3.

#### **3.3.1.5 Síntese dos catalisadores óxidos sulfatados suportados na HZSM-5**

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

eliminação de umidade.

Para a preparação dos catalisadores de óxidos sulfatados suportados em HZSM-5, 10g de HZSM-5 e 1g do óxido misto preparado conforme descrito no item 3.1.3 foram adicionados lentamente 110 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  e mantidos sob agitação constante, por 3 horas à temperatura ambiente (VIEIRA et al., 2013). O material seco em estufa foi tratado termicamente a  $200^\circ\text{C}$  por 1 hora, à taxa de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  seguido de aquecimento até  $500^\circ\text{C}$ , por 3 horas a uma taxa de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . Os catalisadores obtidos foram denominados: S/OC-OW/H 1, S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/H 3

### **3.4 Caracterização físico-química dos catalisadores**

#### **3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)**

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por difração de raios-X (DRX) com radiação Cu-K $\alpha$  ( $1,5406 \text{ \AA}$ ), operando com radiação incidente de 45kV e 40 mA. Os padrões de difração foram obtidos num intervalo de  $4$  a  $90^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo de varredura de  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ . As análises foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL).

#### **3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV)**

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com faixa espectral de  $2000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 scans. Os espectros de absorção de

infravermelho foram obtidos com pastilhas de KBr, todas elas contendo 200 mg de KBr (grau espectroscópico) e 2 mg de amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

#### **3.4.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A composição química dos diferentes catalisadores utilizados foi determinada por meio da análise por fluorescência de raios X (FRX), cuja excitação é realizada com tubo anodo de Rh e a detecção é feita por um semiconductor de Si(Li). As análises foram realizadas no Centro de Energia Nuclear/USP.

#### **3.4.4 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)**

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ), taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e faixa de temperatura de  $25^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente) a  $900^\circ\text{C}$ . As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Biomateriais da UFLA.

### **3.5 Métodos experimentais e análise estatística**

#### **3.5.1 Otimização multivariada do processo de produção de biodiesel pela rota de esterificação do ácido oleico com metanol**

Foi realizado um planejamento fatorial estatístico do tipo fatorial

completo com dois níveis, três fatores e três pontos centrais. As variáveis escolhidas como independentes foram: TE, RM e CA, com o intuito de estudar o efeito da interação entre estes fatores sobre a variável resposta (rendimento obtido em ésteres metílicos). A matriz experimental contendo as variáveis independentes em cada nível estudado, bem como os valores codificados das variáveis para este planejamento, estão representados na Tabela 5.

Tabela 5 Descrição das variáveis independentes estudadas na reação de esterificação do ácido oleico com metanol pelo Planejamento Fatorial Completo e o intervalo codificado

| Variáveis                     | Níveis |      |
|-------------------------------|--------|------|
|                               | (-1)   | (+1) |
| Temperatura (°C)              | 50     | 100  |
| Quantidade de Catalisador (%) | 5      | 10   |
| Razão Molar (óleo:álcool)     | 1:10   | 1:30 |

Realizada a combinação entre as variáveis independentes com os seus respectivos níveis tem-se um planejamento experimental constituído de oito experimentos com diferentes condições para cada ensaio. Também foi realizada a triplicata de uma reação com parâmetros cujo valores são intermediários aos citados, ou seja, temperatura de 75°C, quantidade de catalisador de 7,5% e razão molar óleo/álcool de 1:15 (conhecido como ponto central). Com isso foram gerados 11 resultados de rendimentos para cada catalisador investigado, com a finalidade de selecionar as variáveis e interações que influenciariam de forma mais significativa no processo de obtenção dos ésteres metílicos obtidos. A Tabela 6 apresenta os ensaios realizados para cada catalisador, contendo os níveis e as

variáveis.

Tabela 6 Matriz experimental para o planejamento fatorial completo

| Variáveis codificadas |    |    |    | Variáveis reais     |                    |                              |
|-----------------------|----|----|----|---------------------|--------------------|------------------------------|
| Ensaio                | X1 | X2 | X3 | Temperatura<br>(°C) | Catalisador<br>(%) | Razão molar<br>(óleo:álcool) |
| 1                     | -1 | -1 | -1 | 50                  | 5                  | 1/10                         |
| 2                     | -1 | -1 | 1  | 50                  | 5                  | 1/30                         |
| 3                     | -1 | 1  | -1 | 50                  | 10                 | 1/10                         |
| 4                     | -1 | 1  | 1  | 50                  | 10                 | 1/30                         |
| 5                     | +1 | -1 | -1 | 100                 | 5                  | 1/10                         |
| 6                     | +1 | -1 | +1 | 100                 | 5                  | 1/30                         |
| 7                     | +1 | +1 | -1 | 100                 | 10                 | 1/10                         |
| 8                     | +1 | +1 | +1 | 100                 | 10                 | 1/30                         |
| 9                     | 0  | 0  | 0  | 75                  | 7,5                | 1/15                         |
| 10                    | 0  | 0  | 0  | 75                  | 7,5                | 1/15                         |
| 11                    | 0  | 0  | 0  | 75                  | 7,5                | 1/15                         |

**X1 = temperatura; X2 = quantidade de catalisador; X3 = razão molar ácido oleico:metanol**

A significância estatística dos valores experimentais, assim como a construção da superfície de resposta foram realizadas com o auxílio do software Chemoface versão 1.4 (NUNES et al., 2012). O modelo matemático determinado só foi considerado satisfatório quando sua análise de variância apresentou um

nível elevado de significância, com os valores de  $f$  dentro do nível de significância de 95% e os valores de  $p$  menores que 5%.

A fim de determinar as condições mais adequadas para as reações em estudo, os sistemas foram otimizados pela aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta. A qualidade do ajuste dos dados, foi avaliada de acordo aos modelos linear, quadrático, quadrático puro e de interação. A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar a temperatura, quantidade de catalisador (%) e razão molar óleo:álcool que proporcionariam os maiores rendimentos ao produto de interesse. A partir das melhores condições, foram realizados os testes subsequentes.

### **3.6 Obtenção do biodiesel - testes catalíticos**

Os experimentos foram realizados em batelada em um reator cilíndrico de vidro com capacidade de 20 mL, fechado e sob agitação constante. O aquecimento foi realizado por meio de banho de silicone. Foi realizado um estudo cinético variando-se o tempo reacional de 15 minutos a 6 horas a fim de verificar o tempo ideal para se obter as melhores conversões. Com base no estudo cinético, o tempo reacional utilizado para determinar as melhores condições de todas as reações foi fixado em 4 horas. Para todas as reações foi utilizado um volume fixo de metanol de 5 mL e apenas os volumes de ácido oleico eram variados de acordo com a razão molar requerida ao meio reacional. Em tempos determinados, uma alíquota de 10  $\mu$ L era retirada, diluída em 1 mL de hexano, juntamente com 50  $\mu$ L de um padrão interno (tricaprilina) e analisadas por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (DQI/UFLA).

O teste controle (sem catalisador) também foi realizado, uma vez que os próprios ácidos graxos autocatalisam a reação, levando a formação de ésteres, porém com baixos rendimentos.

### 3.7 Análises cromatográficas

A quantificação do oleato de metila foi realizada por GC-FID no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

A coluna capilar usada foi a HP-5 Agilent (30 m x 0,320 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ), com fase polar 5% fenil metil siloxano. As condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 80°C, seguida de aquecimento até 250°C a 10°C  $\text{min}^{-1}$ , após atingiu-se a temperatura final de 325°C com taxa de aquecimento a 7°C  $\text{min}^{-1}$  (totalizando uma corrida de 28,7 minutos), temperatura do injetor: 250°C, temperatura do detector FID: 375°C, gás carreador hélio (1,1 mL  $\text{min}^{-1}$ ), taxa de split 1:20 e volume injetado de 1  $\mu\text{L}$ . Os cromatogramas estão apresentados no apêndice 1

Para a quantificação dos ésteres metílicos produzidos, foi utilizada a metodologia da padronização interna. O padrão interno utilizado foi a tricaprilina empregando o hexano como solvente. O cálculo do preparo da solução de tricaprilina está apresentado no apêndice 2.

A curva analítica foi construída por diluições de uma solução estoque do padrão de oleato de metila em hexano (10 g  $\text{L}^{-1}$ ). A curva analítica foi obtida por regressão linear, plotando a área média do pico do oleato dividido pela área média do pico da tricaprilina versus número de mols de cada concentração de oleato de metila. As porcentagens de conversão do ácido oleico a oleato de metila foram calculadas por meio da área de cada pico formado durante as reações nas diferentes

condições propostas no item 3.6 e de acordo com a equação 1.

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

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

A estequiometria da reação de esterificação é de 1 mol de ácido oleico para 1 mol de oleato de metila. Como o metanol foi utilizado em excesso, a quantidade de éster formado no final da reação ( $N_{\text{Finaléster}}$ ) foi igual à quantidade de ácido oleico adicionado no início da reação. O número de mol total ( $N_{\text{Totaléster}}$ ) de oleato de metila formado foi calculado de acordo com o número de mol de ácido oleico adicionado para cada reação. Os cálculos realizados para a construção da curva analítica está mostrado no apêndice 3.

### 3.8 Avaliação da lixiviação dos catalisadores

Nos testes para verificação da lixiviação, as reações foram interrompidas após 30 minutos, a mistura reacional foi então centrifugada (por 10 minutos a 15000 g e em seguida o catalisador foi removido do sistema e o sobrenadante recolhido. Retirou-se uma alíquota de 10  $\mu\text{L}$  do sobrenadante para análise por CG-FID e o restante foi transferido novamente para o reator, no qual prosseguiu-se a reação. Em intervalos determinados a reação foi novamente interrompida e alíquotas foram recolhidas do sistema e analisada por GC-FID. Os tempos estabelecidos para a coleta das alíquotas foram de 1, 2, 3 e 4 horas.

Em paralelo, foi realizada uma reação na ausência de catalisador nas mesmas condições reacionais apresentadas para o teste de lixiviação para fins comparativos.

### **3.9 Reciclagem dos catalisadores**

Para verificar a eficiência catalítica diante do processo de reuso, os catalisadores foram submetidos a testes sucessivos de atividades nas melhores condições reacionais, estabelecidas pelos experimentos com catalisadores frescos, sendo realizado da seguinte forma:

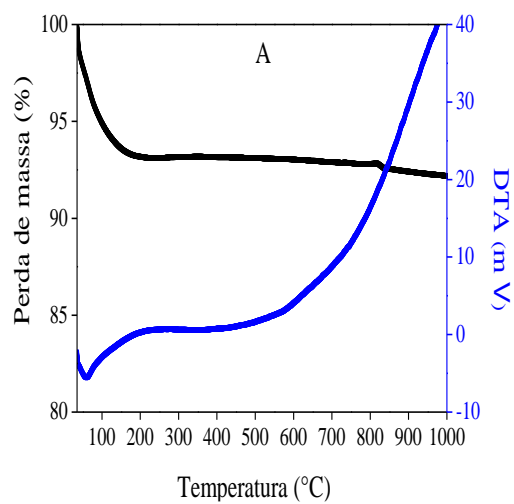
Após a primeira reação, os produtos formados foram retirados do sistema e os catalisadores foram recuperados e lavados com hexano na proporção de 1 g de catalisador para cada 10 mL de hexano. Os sólidos foram secos em estufa, a 110°C, por 24 horas. Em seguida, novas quantidades de ácido oleico e metanol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

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização dos catalisadores

#### 4.1.1 Análises Termogravimétricas

Foi realizada a análise termogravimétrica dos catalisadores de partida afim de determinar as melhores condições para calcinação. As análises de termogravimetria foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio. E podem ser visualizadas na Figura 9.



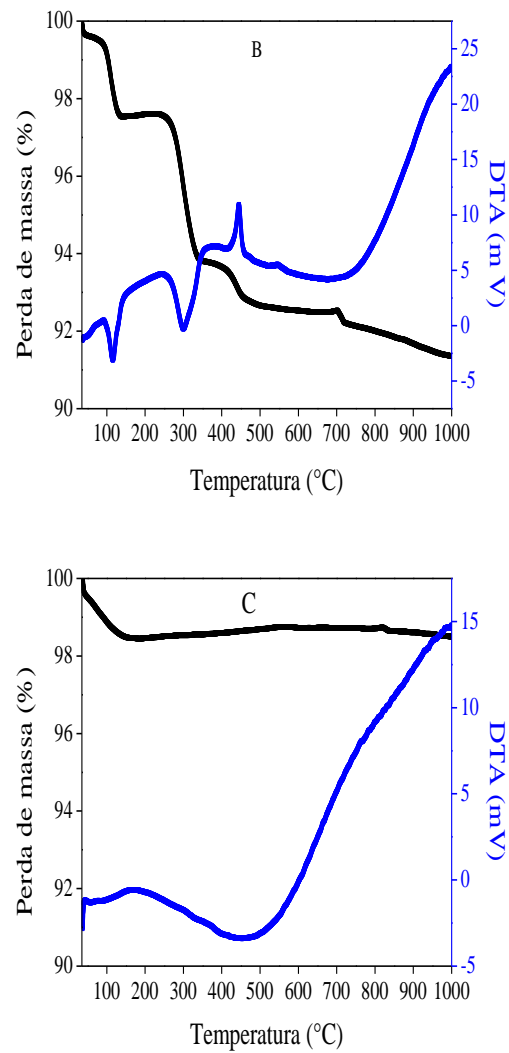


Figura 9 Análises termogravimétricas dos catalisadores de partida antes de calcinar (A) OC, (B)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{XH}_2\text{O}$  e (C) HZSM-5.

O OC (Figura 9A) apresentou um termograma estável com perda de massa em 90-190°C atribuída às moléculas de água adsorvidas (ZHU et. al, 2012).

Para o metatungstato de amônio hidratado (Figura 9B), várias perdas de massa foram observadas. A primeira etapa com pico endotérmico em torno de 90-130°C, pode ser atribuída a perda de água e de alguns gases adsorvidos ou materiais voláteis na superfície do material. O pico endotérmico da curva DTA que aparece entre 250-300°C, pode ser decorrente da desidroxilação parcial e/ou remoção de espécies amoníaco, podendo também ser atribuído a eliminação do  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , como resultado da decomposição da espécie metatungstato de amônio (ALAYA e RABAH, 2012; FOUAD et al., 1994). O pico exotérmico na faixa de temperatura de ~350°C, pode estar associado a formação do  $\text{WO}_3$  (MOHAMED, MANSOUR e ZAKI, 1989). A pequena perda de massa na região próxima a 700°C pode estar associado à cristalização do  $\text{WO}_3$  (ZHU et. al, 2012).

O gráfico de termogravimetria para a HZSM-5 (Figura 9C), apresentou um termograma estável, apresentando uma pequena perda de massa relativa a moléculas de água adsorvida. A decomposição desse aluminossilicato, acontece em temperaturas superiores a 1000°C.

As curvas termogravimétricas das Figuras 9 A, B e C apresentam um percentual de perda de massa de 5,5; 8 e 1,5% respectivamente, o que está coerente com as características das amostras em estudo.

Os catalisadores de partida não apresentaram perda de massa em temperaturas próximas a 500°C, sendo assim, esta temperatura foi escolhida para a realização da calcinação dos demais catalisadores. Vários autores também relatam perda de massa referentes aos grupos sulfatos fracamente ligados em

temperaturas superiores a 550°C, o que tornaria o processo inviável (NODA et al., 2005).

#### **4.1.2 Difração de Raios X (DRX)**

Ao atingirem o material, os raios X são espalhados sem perda de energia. Para materiais cristalinos, o espalhamento dos raios X apresenta forma ordenada, seguindo sempre o mesmo padrão de difração. Sendo assim, torna-se 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). A Figura 10 apresenta o DRX dos materiais de partida.

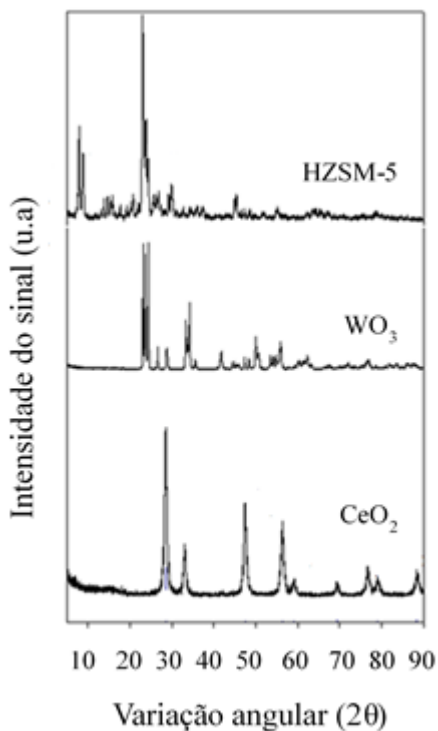


Figura 10 Difratoograma dos materiais de partida (OC, OW e HZSM-5)

O difratograma do OC apresentou picos em  $2\theta$  correspondentes a  $28,57^\circ$ ;  $33,00^\circ$ ;  $47,60^\circ$ ;  $56,39^\circ$ ; sendo característicos da estrutura fluorita cúbica de face centrada (HERNÁNDEZ-ENRÍQUEZ et al., 2012). Comparações do difratograma do OC com outros resultados de análises estruturais relacionadas a este óxido publicadas na literatura também foram realizados e constatou-se que a amostra corresponde a uma estrutura atômica composta unicamente pela fase  $CeO_2$ , sem ter ocorrido a formação de fases secundárias (COORADI et al., 2006).

A decomposição do metatungstato de amônio (precursor do óxido de

tungstênio utilizado durante a síntese), no sistema em estudo, pode gerar óxidos cristalinos de tungstênio em que as espécies mais estáveis são o  $\text{WO}_3$  e  $\text{WO}_2$ ). Para esta amostra a estrutura  $\text{WO}_3$  foi caracterizada por reflexões com valores de  $2\theta$  correspondentes a  $23,7^\circ$ ;  $26^\circ$ ;  $29^\circ$ ;  $34^\circ$ ;  $35^\circ$ ;  $38^\circ$ ;  $49^\circ$ ;  $52^\circ$ ;  $56^\circ$  e  $62^\circ$ , atribuídos à fase monoclinica do óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ). A reflexão em  $2\theta = 23,1^\circ$  é característico do ( $\text{WO}_2$ ), indicando que mais de uma fase pode ter sido formada (BALZER et al., 2014).

Para a zeólita observaram-se os picos de reflexão em  $2\theta$  correspondentes a  $7,85^\circ$ ,  $8,94^\circ$ ;  $9,98^\circ$ ;  $20,43^\circ$ ;  $22,19^\circ$ ;  $23,95^\circ$ ;  $26,78^\circ$ ;  $29,81^\circ$ ;  $31,03^\circ$  e  $34,06^\circ$  que são característicos da HZSM-5 cristalina (LIU, OHNISHI; ICHIKAWA, 2003).

A Figura 11 apresenta os difratogramas dos catalisadores sintetizados.

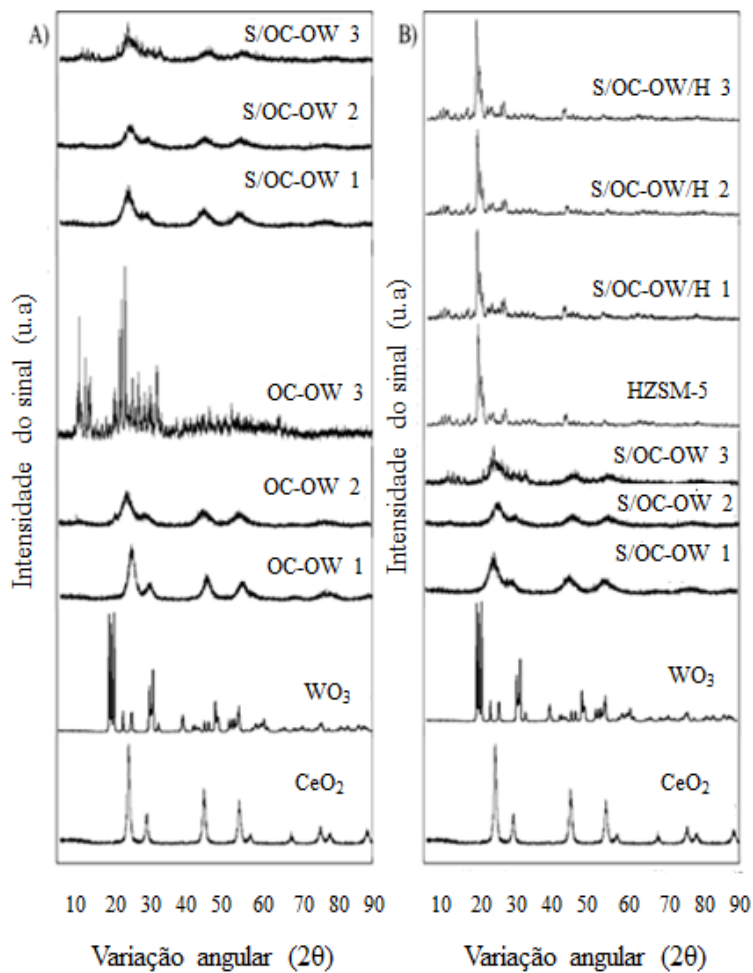


Figura 11 Difratogramas (A) dos catalisadores óxidos de partida, óxidos mistos e óxidos sulfatados e (B) óxidos de partida, óxidos mistos sulfatados, HZSM-5 e óxidos mistos sulfatados suportados sobre a HZSM-5

De acordo com os difratogramas apresentados pelos catalisadores OC-OW 1, OC-OW 2 e OC-OW 3 é possível visualizar que o aumento na quantidade

de OW, acarretou em picos mais largos, acompanhados por uma redução nas suas intensidades. Isso pode ser atribuído a uma transformação da maior parte dos cristais em estruturas amorfas. Para os catalisadores OC-OW 1 e OC-OW 2 é possível visualizar ainda, que espécies do OW não foram detectadas, o que pode estar relacionado ao fato do OW estar altamente disperso na superfície do OC (PENG; LI; LI, 2013). Para o catalisador OC-OW 3, foram observados novos picos em valores de  $2\theta$  correspondente a  $15^\circ$ , com indícios de formação de uma nova fase, que pode ser decorrente da interação Ce-W.

Os difratogramas dos catalisadores S/OC-OW-1, S/OC-OW-2 e S/OC-OW-3 (Figura 10A) apresentaram picos ainda mais largos com baixas intensidades, indicando a diminuição da fase cristalina desses catalisadores quando os mesmos, foram submetidos ao processo de sulfatação.

Para os catalisadores S/OC-OW/H 1, S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/H 3 (Figura 10B), não foi possível observar a presença de sinais de difração do OC e OW, sugerindo que estes óxidos possam estar amorfos, com cristalitos de dimensões muito pequenas e altamente dispersos na superfície da HZSM-5. É possível ressaltar, que mesmo após os tratamentos realizados, o padrão de difração é mantido, indicando que a HZSM-5 é bastante resistente.

A cristalinidade das zeólitas pode ser calculada utilizando-se a amostra de partida como padrão e escolhendo os picos do difratograma que são minimamente influenciados pela água de hidratação. Para a zeólita ZSM-5 consideram-se os picos na região de  $2\theta = 22-25^\circ$  (KULKARNI et al., 1982). Assim, a porcentagem de cristalinidade para os catalisadores S/OC-OW/H 1, S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/H 3 (Figura 9B) foi determinada de acordo a equação 2 e os resultados se encontram na Tabela 6.

$$\%C_{DRX} = \frac{\left( \sum A_{\text{picos}}(22-25^\circ)_{\text{amostra}} \right)}{\left( \sum A_{\text{picos}}(22-25^\circ)_{\text{padrão}} \right)} \times 100 \quad (2)$$

Em que: %C<sub>DRX</sub>: é a porcentagem de cristalinidade da amostra, A<sub>picos</sub> é a área sob os picos do difratograma.

Tabela 7 Cristalinidade dos catalisadores contendo HZSM-5

| Catalisador | Cristalinidade (%) |
|-------------|--------------------|
| HZSM-5      | 100                |
| S/OC-OW/H 1 | 92                 |
| S/OC-OW/H 2 | 93                 |
| S/OC-OW/H 3 | 92                 |

Observa-se que a incorporação dos óxidos sulfatados sobre a estrutura da HZSM-5 não acarretou perdas significativas na cristalinidade do material, com perda máxima de 8%.

#### 4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos catalisadores foram obtidos com objetivo de realizar uma prévia caracterização através das principais bandas característica de cada material. Na figura 12 A e B estão apresentados os espectros obtidos por meio da análise de FTIR, obtidos na região de 2000 a 400 cm<sup>-1</sup> para os catalisadores sintetizados.

Todos os espectros indicam que há água adsorvida nos materiais devido à banda estreita, de menor intensidade na região de 1614-1623  $\text{cm}^{-1}$  referente à vibração de deformação da ligação (OH), típica da molécula de água (H-O-H).

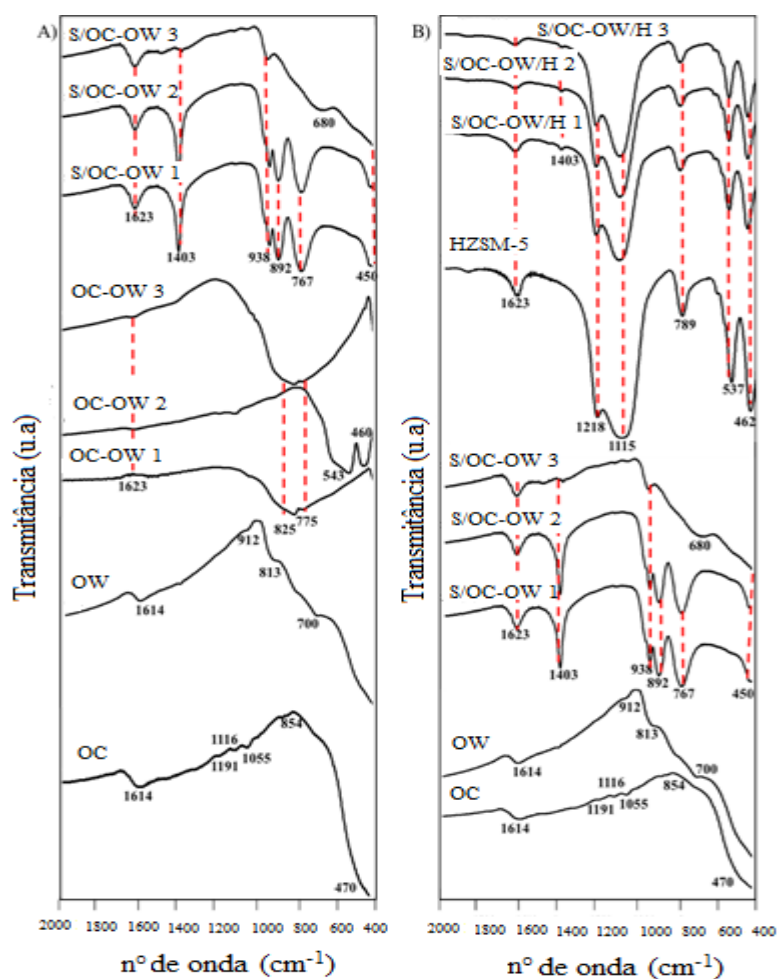


Figura 12 IV dos catalisadores sintetizados: (A) óxidos de partida, óxidos mistos e óxidos sulfatados e (B) óxidos de partida, óxidos mistos sulfatados, HZSM-5 e

óxidos mistos suportados sobre a HZSM-5.

O OC apresentou modos vibracionais nas regiões de 1191, 1116, 1055 e 470  $\text{cm}^{-1}$ . A banda na região próxima a 1191 é característica da ligação Ce-O (YAN et al., 2004). As absorções em regiões próximas à 470 são correspondentes a vibrações de estiramento de  $\text{CeO}_2$  (LIU; HON; TEOH, 2013; BRIGANTE; SCHULZ, 2012). Observa-se pequenas bandas nas regiões próximas a 1116 e 1055  $\text{cm}^{-1}$ , as quais estão associados a presença de alguns traços de nitratos remanescentes. Isto indica que íons nitrato, provenientes do material de partida, não foram completamente removidos, durante o processo de lavagem na etapa de preparação ou, durante a calcinação, como observado em outros trabalhos (KUSTROWSKI et al., 2005; MIGUEL-GARCÍA et al., 2010). Para os catalisadores OC e OW foram gerados espectros ampliados nas regiões de 1300 à 1000 e 1000 à 600  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, como podem ser observadas nas figuras 13 A e B.

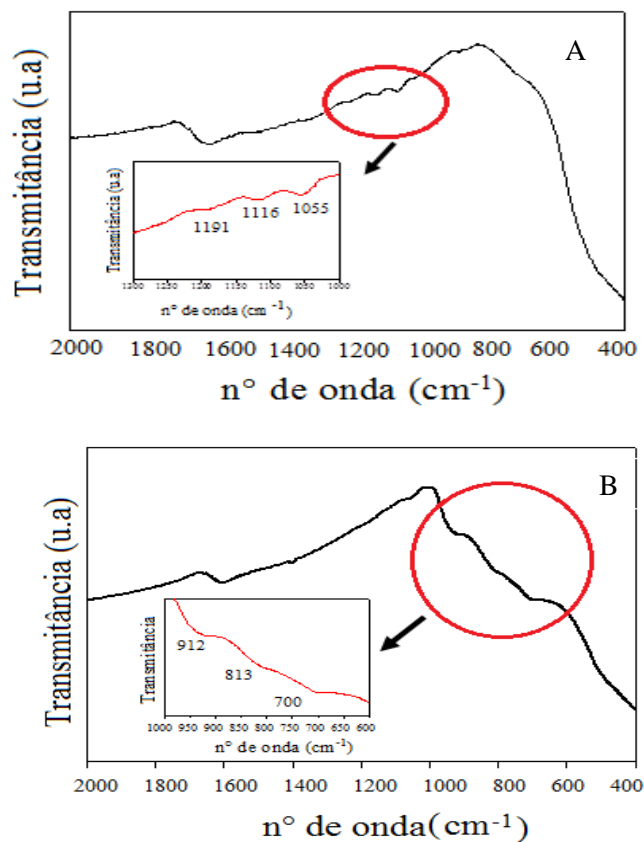


Figura 13 IV para os catalisadores (A) OC e (B) OW

O espectro de infravermelho do OW apresenta vibrações nas regiões próximas a 912, 813 e 700 cm<sup>-1</sup> que são característicos do óxido de tungstênio. A banda na região de 813 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionada a ligação W-OH<sub>2</sub>, já a banda na região de 700 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a ligação W-O-W. A banda fraca próxima a região de 912 cm<sup>-1</sup>, é característica do estiramento de ligação W=O de superfície

(NOGUEIRA et al., 2004). A banda na região de  $700\text{ cm}^{-1}$ , foi atribuída a fase monoclinica do  $\text{WO}_3$  (LIN et al., 2013; SINGNORETTO et al., 2013).

Ao comparar os espectros dos catalisadores OC-OW 1, OC-OW 2 e OC-OW 3, observa-se bandas de estiramentos adicionais que não foram observados nos óxidos de partida (OC e OW), sugerindo uma possível interação entre cério e tungstênio. Outras alterações podem ser observadas, como o deslocamento das bandas referentes a ligação metal-oxigênio.

Os espectros de absorção no infravermelho para os catalisadores S/OC-OW 1, S/OC-OW 2 e S/OC-OW 3 apresentaram bandas nas regiões de  $1403$  e  $938\text{ cm}^{-1}$  as quais são atribuídas aos modos de vibração do sulfato. A banda próxima a  $1623$  pode estar associada a vibrações com grupos sulfatos na superfície do sólido (NAVARRETE et al., 1996). As bandas encontradas nas regiões de  $1403$  e  $938\text{ cm}^{-1}$  são características de íon sulfato bidentado coordenado a um cátion metálico (YADAV; NAIR, 1999; PEREIRA et al., 2008). Essas bandas também podem ser atribuídas às frequências de estiramento  $\text{S}=\text{O}$  ( $\nu\text{S}=\text{O}$ ), e estiramento de  $\text{S}-\text{O}$ , respectivamente (LEI; XU; GAO, 1999; SMIRNOVA et al., 2010; WOLTZ; JENTYS; LERCHER, 2005). Os grupos sulfatos podem aparecer em três estruturas (Figura 14): na forma de sulfato livre e também coordenados ao metal por meio de dois átomos de oxigênios, podendo neste caso, ocorrer dois tipos de coordenação (14A) na forma de quelato (14B) e na forma de ponte (14C). O íon sulfato livre pode apresentar vibrações nas regiões de  $1100$ ,  $990$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  (NODA et al., 2005; ALMEIDA et al., 2008).

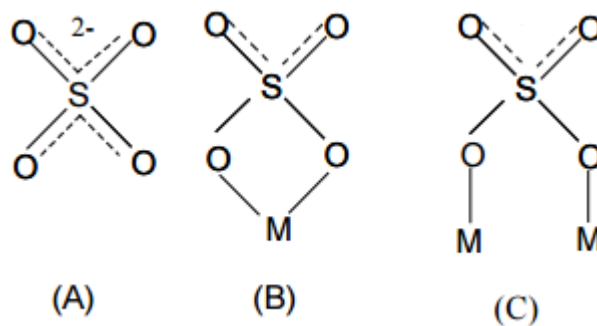


Figura 14 Estruturas dos grupos sulfatos (A) sulfato livre, (B) coordenado

(quelato), (C) coordenado (ponte) (ROPERO-VEJA et al., 2010; BORBA, 2005)

No espectro da HZSM-5 as bandas nas regiões de 1.218, 1.115, 789, 547 e 462  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações relacionadas as ligações externas entre os tetraedros. A banda em 798  $\text{cm}^{-1}$  é oriunda do estiramento simétrico da ligação Si-O-Si (ALI et al., 2014; ALLAHYARI; HAGHIGHI; EBADI, 2014; FLANIGEN, 1976). A banda em 547  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação Si-O-Al (HILDEBRANDO et al., 2009). Essa mesma banda também define a presença de anéis duplos de cinco membros pertinentes da estrutura porosa tridimensional da zeólita (HAN et al., 2007). A banda em torno de 462  $\text{cm}^{-1}$  identifica a vibração Al-O (SOUZA et al., 2000) e pode estar relacionada à deformação interna das ligações dos tetraedros (FLANIGEN, 1976).

Os padrões de vibração de infravermelho para os catalisadores S/OC-OW/H 1, S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/H 3 são muito semelhantes aos apresentados pela HZSM-5, indicando que modificações desta natureza não causaram mudanças significativas na estrutura da zeólita. Uma pequena banda na região de 1403  $\text{cm}^{-1}$  foi observada, essa pode ser atribuída a presença de grupos sulfatos nos catalisadores submetidos ao tratamento ácido, uma vez que, também foram

observadas para os óxidos sulfatados. As bandas características dos modos vibracionais das ligações (W-O e Ce-O) das espécies tungstênio e cério, não puderam ser identificadas, devido a possível sobreposição com as bandas de maior intensidade características da zeólita.

#### 4.1.4 Espectroscopia de fluorescência de RaiosX (FRX)

A técnica de fluorescência de raios-x analisa a composição química e a porcentagem de cada componente presente nos catalisadores. Na Tabela 8 estão apresentados a composição percentual dos óxidos dos catalisadores sintetizados. Tabela 8 Análise química por fluorescência de Raios-X dos catalisadores em estudo

| <b>Catalisador</b> | <b>Cério (%)</b> | <b>Tungstênio (%)</b> |
|--------------------|------------------|-----------------------|
| OC                 | 100              | 0                     |
| OW                 | 0                | 100                   |
| OC-OW 1            | 86,2             | 13,8                  |
| OC-OW 2            | 67,6             | 32,4                  |
| OC-OW 3            | 27,9             | 72,1                  |
| S/OC-OW 1          | 86,9             | 13,1                  |
| S/OC-OW 2          | 80,9             | 19,1                  |
| S/OC-OW 3          | 44,5             | 55,6                  |
| HZSM-5             | -                | -                     |
| S/OC-OW/H 1        | 83,7             | 16,4                  |
| S/OC-OW/H 2        | 77,6             | 22,5                  |
| S/OC-OW/H 3        | 77,7             | 22,3                  |

Para o catalisador OC-OW 3, os percentuais dos metais foram próximos aos estabelecidos teoricamente. No entanto, para os demais materiais em estudo o teor de metal não está de acordo com o valor esperado, essa divergência pode ter sido ocasionada por perdas de tungstênio durante o preparo.

Para os materiais sulfatados uma redução ainda mais pronunciada pode ser verificada em relação a quantidade de tungstênio presente, com indícios de lixiviação durante o processo de sulfatação no preparo dos catalisadores. Para o catalisador S/OC-OW 3, os resultados corroboram com a análise de FTIR que indicou a ocorrência de lixiviação, devido a diminuição na intensidade das bandas referentes aos grupos sulfatos.

#### **4.2 Testes catalíticos**

Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de esterificação do ácido oleico com metanol, na obtenção de oleato de metila.

O tempo reacional utilizado para determinar as melhores condições de todas as reações foi fixado em 4 horas, com base no estudo cinético realizado.

Segundo Aranda e colaboradores (2009), a conversão em ésteres pode ocorrer com o aumento da temperatura reacional na ausência de catalisadores. Sendo assim, testes de conversão térmica foram realizados, no intuito de verificar a influência da temperatura e da razão molar ácido oleico:metanol sobre a conversão reacional, na ausência de catalisador. Os resultados foram comparados com os obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio. Com essa comparação foi possível analisar se com a adição desses materiais ocorreu a catálise e o quanto ela contribuiu no rendimento da reação. A Tabela 9 mostra as

conversões (%) do ácido oleico ao éster correspondente.

Tabela 9 Matriz contendo os resultados de esterificação metílica referente à reação não catalisada

| <b>Ensaio</b> | <b>Temperatura<br/>(°C)</b> | <b>Razão Molar</b> | <b>Conversão (%)</b> |
|---------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|
| <b>1</b>      | 50                          | 1:10               | 19,1                 |
| <b>2</b>      | 50                          | 1:30               | 27,8                 |
| <b>3</b>      | 100                         | 1:10               | 26,2                 |
| <b>4</b>      | 100                         | 1:30               | 34,1                 |
| <b>5</b>      | 75                          | 1:15               | 23,3                 |
| <b>6</b>      | 75                          | 1:15               | 22,6                 |
| <b>7</b>      | 75                          | 1:15               | 23,0                 |

O maior valor de conversão para a reação não catalisada foi de 34,11% a 100°C, na razão molar de 1:30 e o menor foi 19,1% a 50°C, razão molar de 1:10. Os resultados dos pontos centrais foram muito semelhantes, ficando próximo a 23%. É possível verificar que apesar dos baixos rendimentos reacionais ocorreu a formação do oleato de metila. Esse comportamento autoautocatalítico pode ser explicado pela presença de acidez de Brønsted nos ácidos graxos, conforme apresentado na Figura 15.

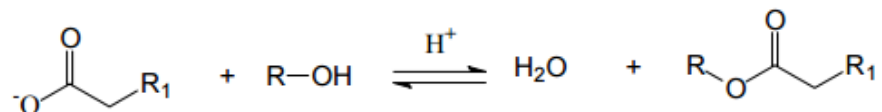


Figura 15 Reação de esterificação autocatalisada (POUSA, 2007)

Os resultados em todas as condições serviram como bases comparativas para as mesmas condições quando os catalisadores foram adicionados a reação. Essa comparação permitiu conferir a ocorrência de uma reação catalítica e sua contribuição para o aumento na conversão a oleato de metila.

A partir desses resultados foi possível estabelecer os fatores de influência positiva ou negativa em pontos percentuais para cada variável ou para a interação entre elas. Entretanto esses fatores ficaram mais evidentes quando foram analisados os resultados em que os catalisadores foram utilizados nas reações.

Com o intuito de obter as melhores conversões, os catalisadores foram submetidos a diferentes condições reacionais, obtidas por meio do planejamento fatorial completo e os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Planejamento Fatorial Completo para avaliação das condições da esterificação do ácido oleico com as respostas para os ensaios

| Ensaio | Temp(*)<br>(°C) | Cat(**)<br>(%) | RM(***) | % Conversão (****) |      |        |             |             |             |               |               |               |                 |                 |                 |
|--------|-----------------|----------------|---------|--------------------|------|--------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|        |                 |                |         | OC                 | OW   | HZSM-5 | OC-<br>OW 1 | OC-<br>OW 2 | OC-<br>OW 3 | S/OC-<br>OW 1 | S/OC-<br>OW 2 | S/OC-<br>OW 3 | S/OC-<br>OW/H 1 | S/OC-<br>OW/H 2 | S/OC-<br>OW/H 3 |
| 1      | 50              | 5              | 1:10    | 30,8               | 34,3 | 38,0   | 40,9        | 48,1        | 54,7        | 57,7          | 59,8          | 61,0          | 66,9            | 68,2            | 71,7            |
| 2      | 50              | 5              | 1:30    | 39,7               | 42,7 | 48,4   | 47,7        | 52,0        | 58,8        | 63,7          | 61,5          | 65,8          | 69,9            | 75,6            | 76,4            |
| 3      | 50              | 10             | 1:10    | 46,8               | 48,8 | 49,4   | 52,1        | 58,0        | 56,1        | 60,3          | 63,5          | 67,0          | 71,0            | 79,6            | 78,7            |
| 4      | 50              | 10             | 1:30    | 53,1               | 58,1 | 53,5   | 59,1        | 63,8        | 65,0        | 68,5          | 68,9          | 69,0          | 71,8            | 84,8            | 85,2            |
| 5      | 100             | 5              | 1:10    | 61,5               | 63,1 | 59,2   | 70,7        | 69,5        | 66,7        | 79,2          | 78,2          | 81,1          | 85,7            | 88,8            | 91,7            |
| 6      | 100             | 5              | 1:30    | 65,5               | 70,2 | 62,5   | 73,0        | 71,0        | 80,8        | 81,0          | 83,5          | 86,9          | 91,9            | 91,9            | 95,2            |
| 7      | 100             | 10             | 1:10    | 69,9               | 75,5 | 66,4   | 77,0        | 76,5        | 76,6        | 85,8          | 89,7          | 90,1          | 95,7            | 94,7            | 98,2            |
| 8      | 100             | 10             | 1:30    | 73,5               | 76,9 | 69,9   | 79,2        | 77,0        | 85,3        | 90,0          | 91,1          | 93,2          | 99,9            | 100,0           | 100,0           |
| 9      | 75              | 7,5            | 1:15    | 57,0               | 60,6 | 50,3   | 62,9        | 66,2        | 68,3        | 74,6          | 78,0          | 78,0          | 83,1            | 87,2            | 87,2            |
| 10     | 75              | 7,5            | 1:15    | 58,0               | 61,5 | 51,0   | 62,0        | 66,7        | 67,5        | 75,0          | 76,8          | 77,2          | 84,0            | 87,6            | 87,6            |
| 11     | 75              | 7,5            | 1:15    | 57,0               | 61,9 | 50,3   | 62,4        | 65,9        | 68,0        | 75,5          | 77,4          | 77,5          | 84,0            | 87,3            | 87,3            |

Em que : \* Temperatura, \*\* Catalisador (%), \*\*\* Razão molar ácido oleico:metanol.\*\*\*\*Tempo reacional 4 horas.

Em uma análise preliminar dos resultados do planejamento da Tabela 10, observa-se que, os maiores rendimentos reacionais para todos os catalisadores foram obtidos nos ensaios 8, usando o nível máximo do planejamento. No entanto, foi possível verificar que a diminuição da porcentagem de catalisador (ensaio 6) ou redução na razão molar ácido oleico:metanol (ensaio 7) não causou grandes perdas no rendimento (inferior a 10%), permitindo destacar que estas variáveis independentes, quando comparadas a variável temperatura (independente) apresentaram menores influências na reação de esterificação do ácido oleico realizada com os materiais sólidos ácidos.

Ainda de acordo com a Tabela 10, foi possível visualizar que os menores rendimentos reacionais, foram obtidos ao utilizar os níveis mínimos para as variáveis independentes (ensaios 1) para os catalisadores investigados, tornando o processo inviável nessas condições.

Em uma análise prévia do planejamento, percebe-se que a variável temperatura apresenta grande influência sobre o rendimento a oleato de metila, sendo que um desempenho reacional significativo é obtido quando se eleva a temperatura.

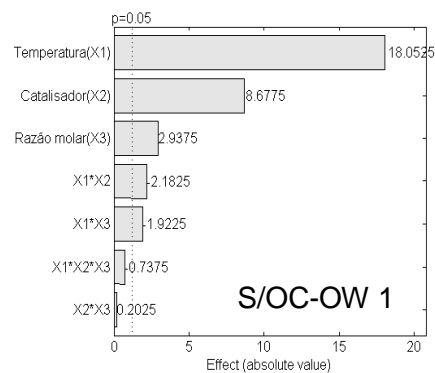
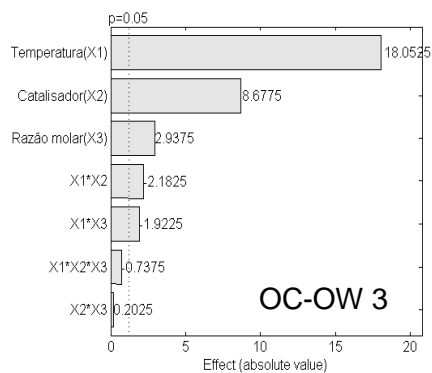
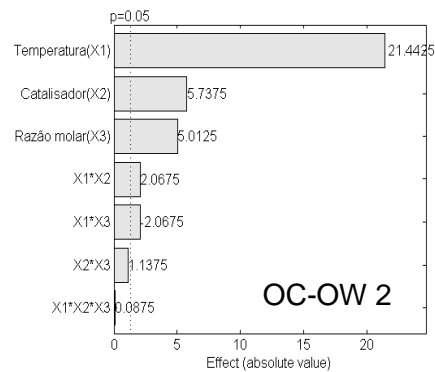
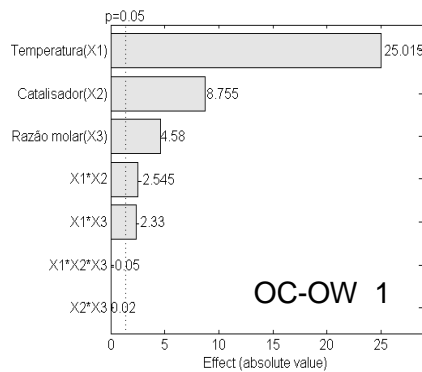
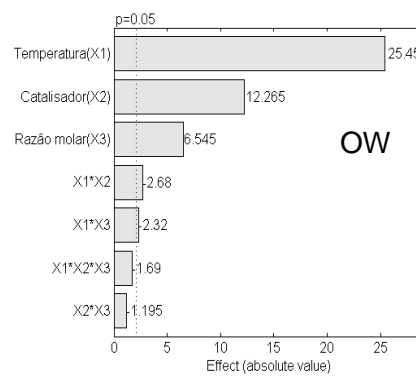
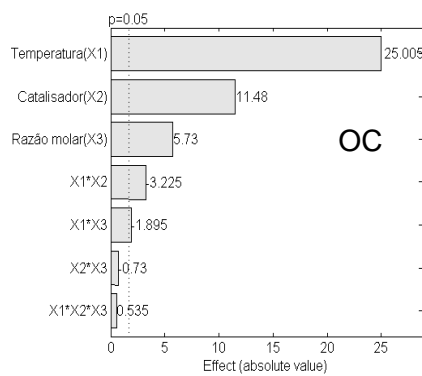
A partir dos dados obtidos, foi possível observar que a incorporação de  $\text{SO}_4^{2-}/\text{OC-OW}$  sobre a HZSM-5 melhorou a atividade catalítica destes sólidos.

A seguir serão apresentadas informações mais detalhadas dos resultados através do gráfico de Pareto e superfície de resposta.

#### **4.2.1 Efeitos das variáveis estimados pelo gráfico de Pareto**

Os resultados obtidos para análise do efeito das variáveis e de suas interações na reação de esterificação são apresentados na Figura 16. O efeito

de um determinado parâmetro é tão significativo sobre o rendimento quanto mais a direita da linha tracejada ele estiver, aqueles que estiveram atrás dessa linha, não são considerados estatisticamente significativos por apresentaram um grau de confiança inferior a 95%. Pelo gráfico também é possível visualizar o efeito de interação entre duas ou três variáveis.



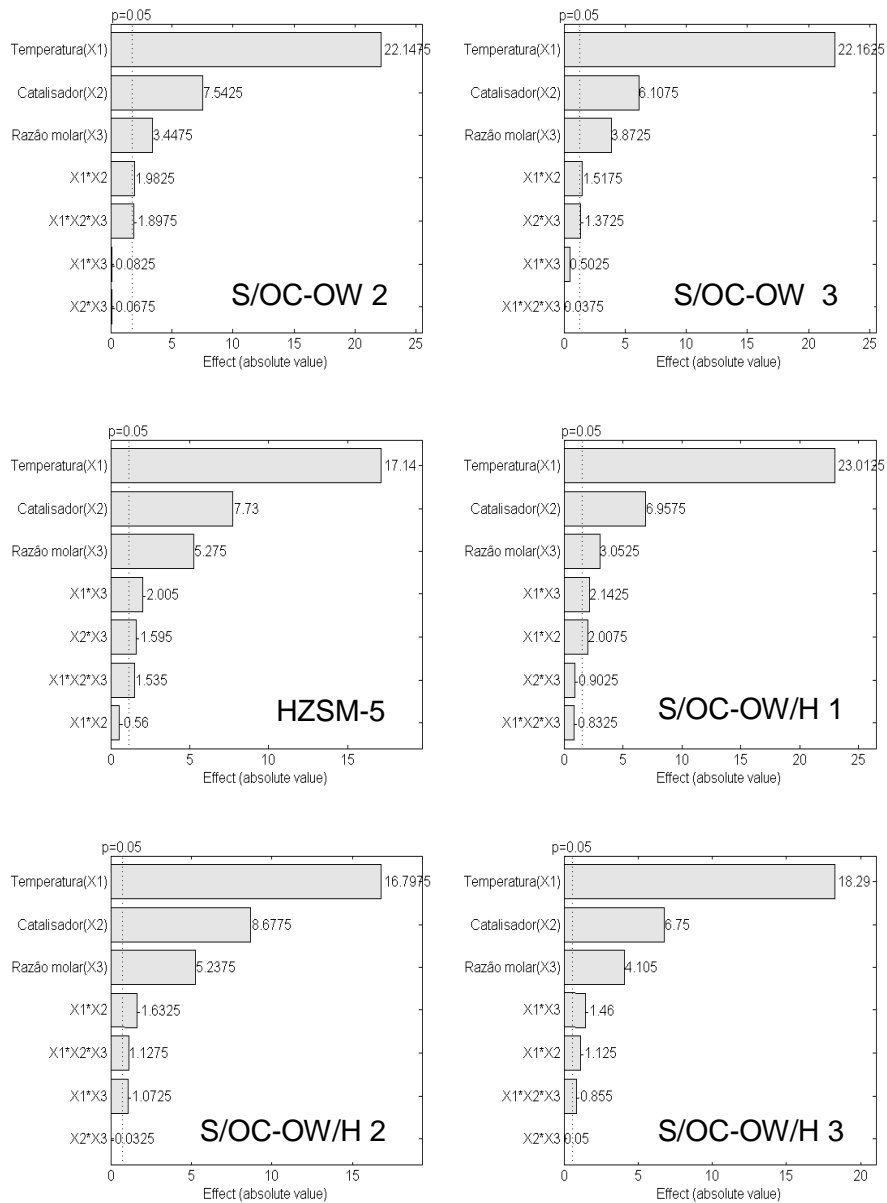


Figura 16 Gráfico de Pareto gerado pelo planejamento fatorial completo sobre o efeito das condições da reação de esterificação

Pela análise do gráfico de Pareto (Figura 16), fica claro que as

variáveis temperatura, quantidade de catalisador e razão molar entre ácido oleico:metanol foram estatisticamente significativas para todos os catalisadores avaliados nas reações de esterificação do ácido oleico com metanol. Contudo nem todos os efeitos de interação apresentaram significância nos testes realizados.

Para todos os catalisadores investigados, as variáveis independentes apresentaram efeito de sinal positivo sobre o éster, indicando que o aumento favorecerá a conversão. É possível observar uma magnitude consideravelmente maior para o efeito temperatura se comparado aos outros efeitos.

Resultados semelhantes foram obtidos por Gonçalves et al. (2010) ao estudarem a esterificação metílica dos ácidos palmítico, láurico, oleico, linoleico e esteárico, utilizando óxido de nióbio como catalisador, por meio de um planejamento experimental  $2^3$ . Os autores avaliaram os efeitos da temperatura de reação (150 a 200°C), razão molar óleo:álcool (1:1,2-1:3) e quantidade de catalisador (0 a 20%) sobre a conversão. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a temperatura foi o fator de maior influência na obtenção de elevadas conversões aos ésteres correspondentes.

Apesar da variável independente razão molar ácido oleico:metanol ser significativa, esta apresenta menor influência na conversão entre as variáveis independentes consideradas, comportando de forma similar para catalisadores em estudo.

Coforme mencionado anteriormente, a reação de esterificação é uma reação reversível, assim as conversões dos reagentes aos produtos de interesse são controladas pelo equilíbrio químico. Dessa forma, o excesso de um dos reagentes, geralmente o álcool, é empregado para deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação dos ésteres. Além disso, o excesso de metanol faz com que a viscosidade do sistema diminua, promovendo, uma melhor

difusão entre reagentes e catalisador, aumentando a transferência de massa, consequentemente maiores conversões serão obtidas (SOLOMONS, 2002; GAN et al., 2010). Este fato também pode ser explicado pelo princípio Le Chatelier. Ao elevar a quantidade de álcool no meio reacional, o equilíbrio se desloca a favor dos produtos, aumentando o rendimento do éster formado (FEYZI; KHAJAVI, 2014). Além disso, a miscibilidade dos ácidos graxos é aumentada com o excesso de metanol no meio reacional (EZEBOR et al., 2014; FEYZI; KHAJAVI, 2014).

Reações de esterificação podem ser executadas na ausência de catalisadores, entretanto, o tempo e o custo energético envolvidos, para a finalização desta reação, as tornam inviável (OTERA e NISHIKIDO, 2010). Sendo assim, a introdução de catalisadores no sistema reacional é importante, uma vez que disponibiliza sítios ativos para a reação, diminuindo a energia de ativação, reduzindo o tempo e o custo do processo e elevando as conversões. A quantidade de catalisador pode afetar o rendimento da reação, neste sentido, pesquisas têm demonstrado que o aumento na quantidade de catalisador ocasiona em maiores conversões aos ésteres em tempos reacionais menores. No entanto, o rendimento de produção dos ésteres será diminuído se essa concentração de catalisador ultrapassar o seu limite ótimo, uma vez que, pode causar hidrólise dos ésteres formados (CHINTRA et al., 2005; BERCHMANS; HIRATA, 2008 GEORGOGIANNI, et al., 2009). Desse modo, avaliar a quantidade de catalisador na reação de esterificação é de suma importância, do ponto de vista econômico, pois assim, pode-se determinar a quantidade mínima e necessária para se obter rendimentos reacionais ótimos.

A temperatura é um fator de grande relevância no processo de produção do biodiesel, pois o incremento da mesma acarreta um aumento na energia cinética média das moléculas. Este aumento de temperatura é resultado de uma maior vibração média das moléculas, aumentando assim a

probabilidade de colisões das mesmas. Com este aumento de colisões um maior número de moléculas irá se chocar e com isto aumenta-se a probabilidade destas moléculas atingirem a energia igual à energia de ativação, produzindo uma maior quantidade de produto em um menor tempo reacional. Estudos relatam que a reação de esterificação necessita de altas temperaturas para obter elevados rendimentos (Aranda et al., 2009; Kansedo; Lee; Bathia, 2009), sendo assim o estado físico do álcool é um fator importante no processo.

Os dados otimizados para aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta na reação de esterificação do ácido oleico com metanol a oleato de metila melhor se ajustaram ao modelo de interação, com as variáveis estudadas codificadas pela letra x. Estes valores codificados pertenceram ao intervalo  $-1 \leq x \leq +1$ , o qual foi considerado neste trabalho.

As respostas obtidas foram correlacionadas usando este modelo (interação), conforme descrito pela equação 3 (CHATTERJEE et al., 2012).

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

Em que: y é a resposta predita;  $\beta_0$  é o ponto de interseção;  $\beta_i$  o coeficiente linear;  $\beta_{ij}$  o coeficiente de interação, k é o número de fatores e  $x_i$  e  $x_j$  são as variáveis referentes aos fatores e  $\varepsilon$  o erro associado com o modelo. Os resultados obtidos para este modelo estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Resultados estatísticos da análise de variância do ajuste dos dados ao modelo de interação

|                |                           | <b>SS</b> | <b>DF</b> | <b>MS</b> | <b>F</b> | <b>P</b> |
|----------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| <b>OC</b>      | Regressão                 | 1607,7    | 5         | 321,5460  | 121,3490 | 3,25e-05 |
|                | Residual                  | 13,2488   | 5         | 2,6498    |          |          |
|                | Falta de ajuste           | 12,6183   | 3         | 4,2061    | 13,3429  | 7,05e-02 |
|                | Erro puro                 | 0,6305    | 2         | 0,3152    |          |          |
|                | Total                     | 162,10    | 10        |           |          |          |
|                | R <sup>2</sup>            | 0,9916    |           |           |          |          |
|                | Explicável R <sup>2</sup> | 0,9996    |           |           |          |          |
| <b>OW</b>      | Regressão                 | 1707,1    | 5         | 341,4138  | 68,7582  | 1,32e-04 |
|                | Residual                  | 24,8271   | 5         | 4,9654    |          |          |
|                | Falta de ajuste           | 23,7843   | 3         | 7,9281    | 15,2044  | 6,21e-02 |
|                | Erro puro                 | 1,0429    | 2         | 0,5214    |          |          |
|                | Total                     | 173,19    | 10        |           |          |          |
|                | R <sup>2</sup>            | 0,9857    |           |           |          |          |
|                | Explicável R <sup>2</sup> | 0,9994    |           |           |          |          |
| <b>OC-OW 1</b> | Regressão                 | 1470,6    | 5         | 294,1130  | 339,85   | 8,06e-09 |
|                | Residual                  | 0,4327    | 5         | 0,0865    |          |          |
|                | Falta de ajuste           | 0,0094    | 3         | 0,0031    | 0,01490  | 9,97e-02 |
|                | Erro puro                 | 0,4233    | 2         | 0,2116    |          |          |
|                | Total                     | 147,10    | 10        |           |          |          |
|                | R <sup>2</sup>            | 0,9997    |           |           |          |          |

|                  |                              |              |    |          |          |          |
|------------------|------------------------------|--------------|----|----------|----------|----------|
|                  | Explicável<br>R <sup>2</sup> | 0,9997       |    |          |          |          |
| <b>OC-OW 2</b>   | Regressão                    | 8365,60<br>0 | 5  | 167,3120 | 101,5994 | 5,05e-05 |
|                  | Residual                     | 8,2339       | 5  | 1,6468   |          |          |
|                  | Falta de<br>ajuste           | 7,9058       | 3  | 2,6353   | 16,0655  | 5,92e-02 |
|                  | Erro puro                    | 0,3281       | 2  | 0,1640   |          |          |
|                  | Total                        | 844,793<br>9 | 10 |          |          |          |
|                  | R <sup>2</sup>               | 0,9903       |    |          |          |          |
|                  | Explicável<br>R <sup>2</sup> | 0,9996       |    |          |          |          |
| <b>OC-OW 3</b>   | Regressão                    | 1034,6       | 5  | 206,9279 | 130,3435 | 2,73e-05 |
|                  | Residual                     | 7,9378       | 5  | 1,5876   |          |          |
|                  | Falta de<br>ajuste           | 7,6065       | 3  | 2,5355   | 15,3080  | 6,19e-02 |
|                  | Erro puro                    | 0,3313       | 2  | 0,1658   |          |          |
|                  | Total                        | 1042,6       | 10 |          |          |          |
|                  | R <sup>2</sup>               | 0,9924       |    |          |          |          |
|                  | Explicável<br>R <sup>2</sup> | 0,9997       |    |          |          |          |
| <b>S/OC-OW 1</b> | Regressão                    | 1052,7       | 5  | 210,5496 | 105,4410 | 4,60e-05 |
|                  | Residual                     | 9,9842       | 5  | 1,9968   |          |          |
|                  | Falta de<br>ajuste           | 9,6102       | 3  | 3,2034   | 17,1274  | 5,57e-02 |
|                  | Erro puro                    | 0,3741       | 2  | 0,1870   |          |          |
|                  | Total                        | 1062,7       | 10 |          |          |          |
|                  | R <sup>2</sup>               | 0,9906       |    |          |          |          |
|                  | Explicável                   | 0,9998       |    |          |          |          |

|                  |                           | R <sup>2</sup> |        |          |          |          |
|------------------|---------------------------|----------------|--------|----------|----------|----------|
| <b>S/OC-OW 2</b> | Regressão                 | 2119,7         | 5      | 423,9476 | 48,1251  | 3,14e-04 |
|                  | Residual                  | 44,0464        | 5      | 8.8093   |          |          |
|                  | Falta de ajuste           | 42,4942        | 3      | 14,1647  | 18,2512  | 5,25e-02 |
|                  | Erro puro                 | 1,5522         | 2      | 0,7761   |          |          |
|                  | Total                     | 2163,8         | 10     |          |          |          |
|                  | R <sup>2</sup>            | 0,9796         |        |          |          |          |
|                  | Explicável R <sup>2</sup> | 0,9993         |        |          |          |          |
| <b>S/OC-OW 3</b> | Regressão                 | 1095,3         | 5      | 219,0643 | 478,4125 | 1,08e-06 |
|                  | Residual                  | 2,2895         | 5      | 0,4579   |          |          |
|                  | Falta de ajuste           | 1,9290         | 3      | 0,6430   | 3,5876   | 2        |
|                  | Erro puro                 | 0,3805         | 2      | 0,1802   |          |          |
|                  | Total                     | 1097,6         | 10     |          |          |          |
|                  | R <sup>2</sup>            | 0,9979         |        |          |          |          |
|                  | Explicável R <sup>2</sup> | 0,9997         |        |          |          |          |
| <b>HZSM-5</b>    | Regressão                 | 775,844        | 5      | 155,1689 | 131,7687 | 2,65e-05 |
|                  | Residual                  | 4              | 5      | 1,1776   |          |          |
|                  | Falta de ajuste           | 5,5869         | 3      | 1,8623   | 12,3715  | 7,57e-02 |
|                  | Erro puro                 | 0,3011         | 2      | 0,1505   |          |          |
|                  | Total                     | 781,732        | 10     |          |          |          |
|                  | R <sup>2</sup>            | 4              | 0,9925 |          |          |          |
|                  | Explicável R <sup>2</sup> | 0,9996         |        |          |          |          |

|                         |                           | R <sup>2</sup> |    |          |          |          |
|-------------------------|---------------------------|----------------|----|----------|----------|----------|
| <b>S/OC-<br/>OW/H 1</b> | Regressão                 | 1191,8         | 5  | 238,3680 | 78,7846  | 9,42e-05 |
|                         | Residual                  | 15,1278        | 5  | 3,0256   |          |          |
|                         | Falta de ajuste           | 14,6114        | 3  | 4,8705   | 18,8697  | 5,08e-02 |
|                         | Erro puro                 | 0,5165         | 2  | 0,2582   |          |          |
|                         | Total                     | 1207,0         | 10 |          |          |          |
|                         | R <sup>2</sup>            | 0,9875         |    |          |          |          |
|                         | Explicável R <sup>2</sup> | 0,9996         |    |          |          |          |
| <b>S/OC-<br/>OW/H 2</b> | Regressão                 | 777,403<br>5   | 5  | 155,4807 | 244,1976 | 5,75e-06 |
|                         | Residual                  | 3,1835         | 5  | 0,6367   |          |          |
|                         | Falta de ajuste           | 3,0640         | 3  | 1,0213   | 17,0964  | 5,58e-02 |
|                         | Erro puro                 | 0,1195         | 2  | 0,0597   |          |          |
|                         | Total                     | 780,587<br>0   | 10 |          |          |          |
|                         | R <sup>2</sup>            | 0,9959         |    |          |          |          |
|                         | Explicável R <sup>2</sup> | 0,9998         |    |          |          |          |
| <b>S/OC-<br/>OW/H 3</b> | Regressão                 | 800,669<br>7   | 5  | 160,1339 | 482,3549 | 5,06e-06 |
|                         | Residual                  | 1,6599         | 5  | 0,3320   |          |          |
|                         | Falta de ajuste           | 1,5901         | 3  | 0,5300   | 15,1874  | 6,24e-02 |
|                         | Erro puro                 | 0,0698         | 2  | 0,0349   |          |          |
|                         | Total                     | 802,328<br>6   | 10 |          |          |          |
|                         | R <sup>2</sup>            | 0,9979         |    |          |          |          |
|                         | Explicável R <sup>2</sup> | 0,9999         |    |          |          |          |

$R^2$ 

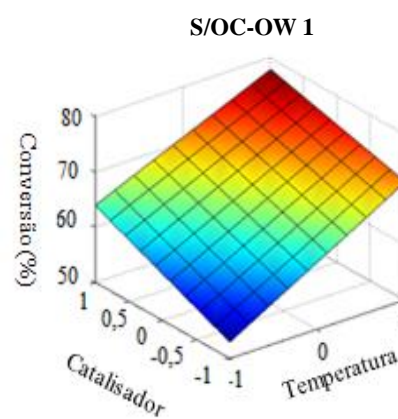
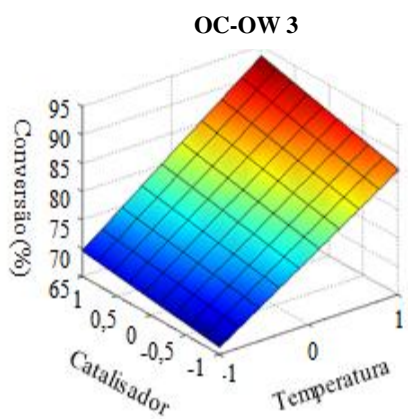
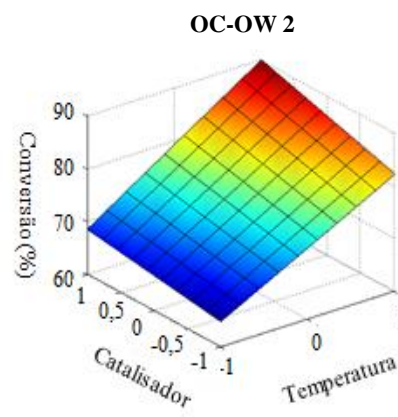
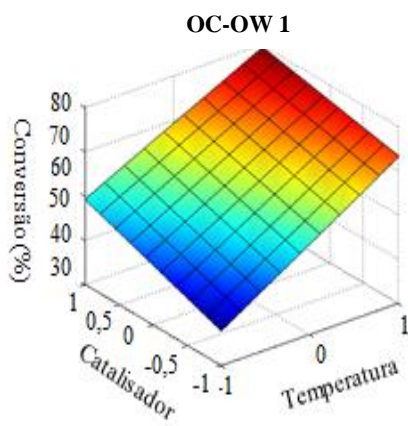
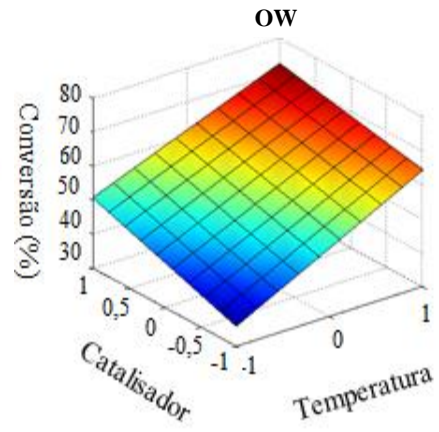
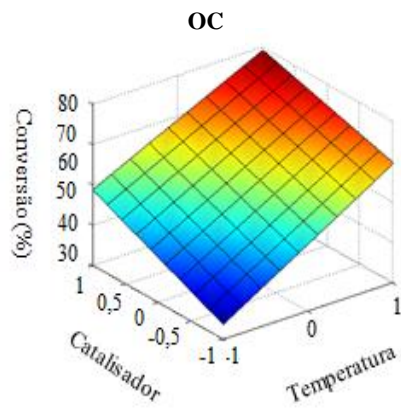
---

A análise da qualidade do ajuste para os catalisadores estudados, avaliada por análise de variância, indicaram que a regressão foi significativa para o modelo de interação, uma vez que o valor do coeficiente de correlação foi superior a 0,800 considerando os valores de b significativos a 95% de confiança. Os baixos valores de p (inferiores à 0,05) valida a utilização do modelo para se estudar a reação de esterificação entre ácido oleico e metanol.

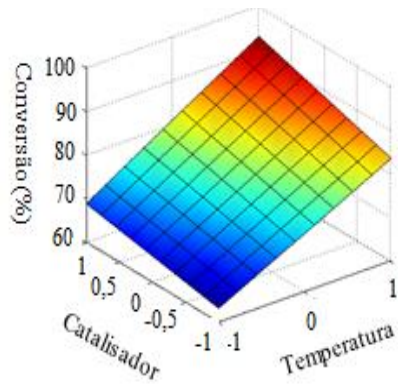
#### **4.2.2 Análise dos resultados por superfície de resposta**

Os gráficos de superfície de resposta foram gerados com a finalidade de maximizar as condições adequadas do processo, ou seja, determinar o ponto ótimo operacional, permitindo uma visualização tridimensional do efeito de duas variáveis sobre o rendimento, mantendo uma variável fixa.

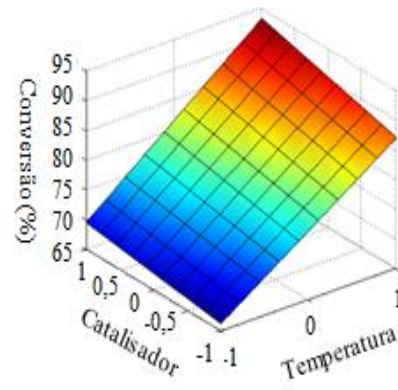
As Figuras 17, 18 e 20 apresentam os resultados obtidos para a análise de superfície de resposta referente às reações de esterificação do ácido oleico com metanol na obtenção a oleato de metila para os catalisadores investigados, levando em consideração as interações que apresentaram significância. As variáveis independentes utilizadas foram: temperatura (°C), razão molar ácido oleico:metanol e quantidade de catalisador (%), e como variável dependente a conversão (%) a oleato de metila.



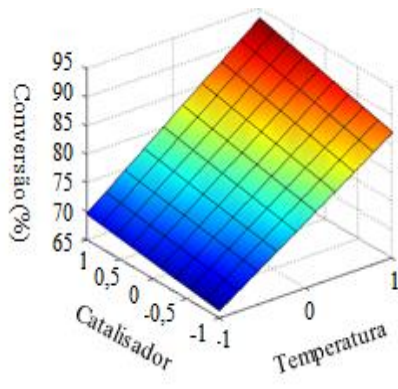
S/OC-OW 2



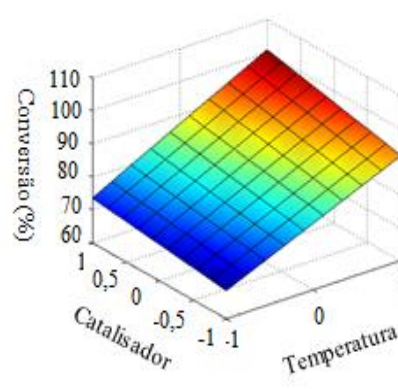
S/OC-OW 3



S/OC-OW/H 1



S/OC-OW/H 2



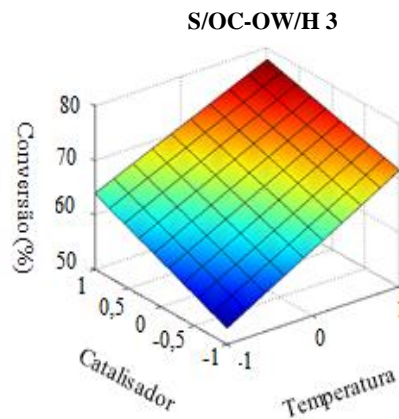


Figura 17 Superfície de resposta do rendimento mássico do oleato de metila em função da temperatura e % de catalisador

A Figura 17 demonstra por meio do gráfico de superfície de resposta a influência dos níveis reacionais na taxa de conversão do oleato de metila para os catalisadores. O perfil não linear é resultado do efeito da interação entre as variáveis independentes. Partindo-se do ponto estacionário para os catalisadores estudados, a realização de qualquer movimento dependendo da direção, pode aumentar ou diminuir o rendimento reacional.

Com os resultados apresentados pelos gráficos de superfície resposta, nota-se que a temperatura é um fator de extrema importância, uma vez que, a conversão aumenta de forma considerada ao elevar a temperatura de 50 para 100°C para todos os catalisadores propostos.

Do ponto de vista termodinâmico, ao elevar a temperatura, aumenta-se a energia cinética das espécies envolvidas. Assim, espera-se que as moléculas se choquem liberando maiores quantidades de energia, conseqüentemente vão atingir a energia necessária para se transformar em produtos, favorecendo a reação. Sendo a reação de esterificação endotérmica, será favorecida por temperaturas elevadas (GAN et al., 2012). Em reações de esterificação via catálise heterogênea, maiores conversões são obtidas em

temperaturas mais elevadas (ARANDA et al., 2009; KANSEDO; LEE; BHATIA, 2009; PARK et al., 2010).

O aumento da conversão em função da elevação da temperatura do sistema, pode ser justificado não só pelo aumento da taxa de reação devido às altas temperaturas, mas também devido à melhoria de algumas limitações de transferência de massa entre os reagentes. Com o aumento da temperatura, a viscosidade diminuiu e a miscibilidade do ácido oleico e do metanol aumentam, resultando em maiores conversões reacionais (ARANDA et al., 2009; KANSEDO; LEE; BHATIA, 2009; PARK et al., 2010). Tendências similares no aumento da conversão com elevação da temperatura foram reportadas em literatura e são descritos a seguir:

Son e colaboradores (2011) avaliaram o efeito das mesmas variáveis no processo de esterificação do ácido oleico utilizando a Amberlyst-15 como catalisador. De acordo com os autores, um efeito positivo na conversão foi obtido quando se elevou a temperatura de 80 para 120°C, os rendimentos aumentaram de 69,9 para 84% respectivamente. Os resultados apresentados pelos autores indicaram que a taxa de conversão da reação foi fortemente alterada quando elevou-se a temperatura do meio reacional.

Vieira e colaboradores (2013) estudaram o poder de atuação do catalisador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  suportado em zeólita em reações de esterificação do ácido oleico com metanol. Os autores avaliaram a influência da temperatura no meio reacional (variando em 50, 75 e 100°C). Os autores observaram, que ao aumentar a temperatura de 50°C para 75°C, houve um aumento da conversão que poderia ser justificado, principalmente, à mudança de fase do metanol. Ao continuar elevando a temperatura de 75 para 100°C, também houve um aumento na conversão, esse aumento no rendimento foi atribuído aos efeitos cinéticos e termodinâmicos. Sendo assim a temperatura de 100°C foi considerada ideal no processo de conversão ao oleato de metila.

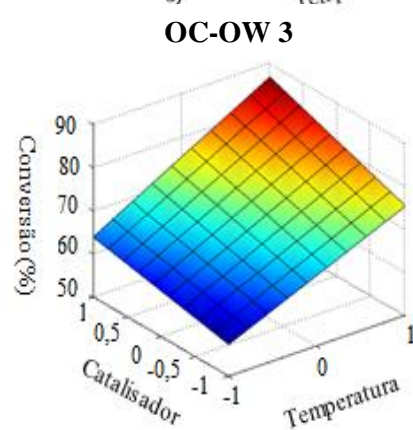
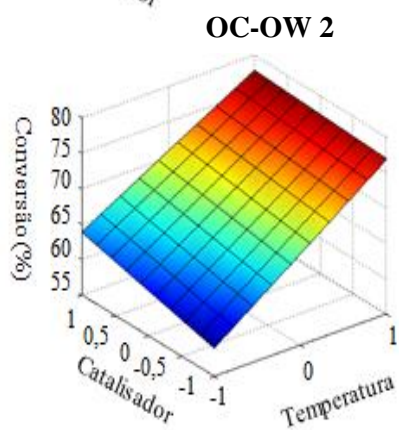
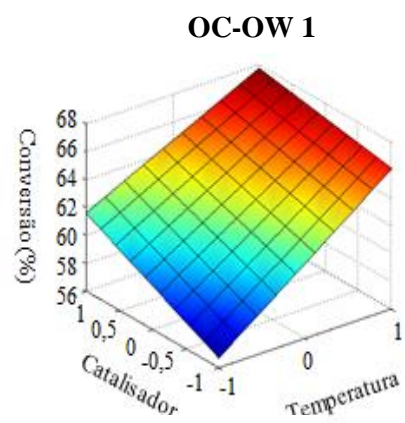
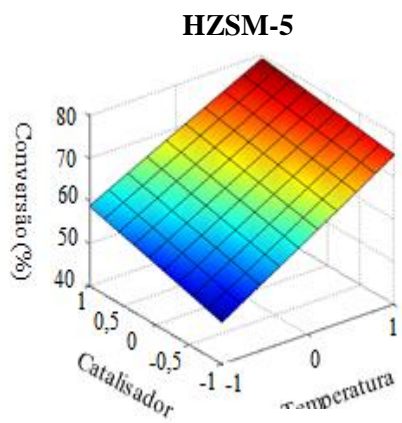
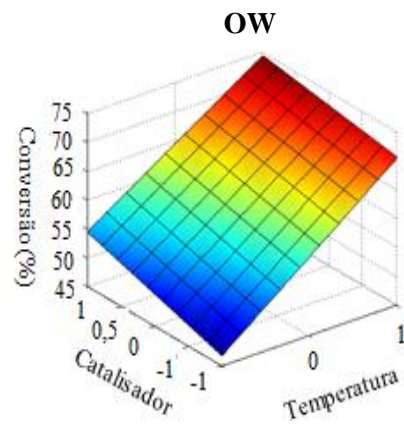
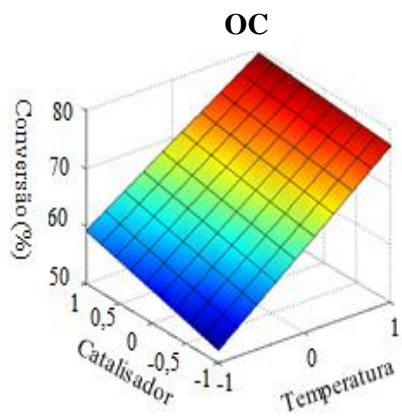
Para Patel e Singh (2014), uma das variáveis que mais influenciaram na taxa de conversão foi a temperatura. Os autores realizaram testes variando a temperatura de 60-100°C. Um acréscimo no rendimento reacional foi observado, quando a temperatura foi elevada a 100°C. Segundo os autores esse efeito já era esperado, uma vez que, a reação de esterificação é um processo endotérmico, maiores rendimentos serão alcançados em temperaturas mais elevadas.

Ao realizar testes de esterificação do ácido láurico a laureato de metila utilizando como catalisador a zircônia sulfatada, Brum e colaboradores (2011) observaram baixa conversão utilizando temperatura reacional de 70°C. No entanto, ao aumentar a temperatura para 100°C, o rendimento reacional aumentou consideravelmente, alcançando valores próximos a 100% de conversão.

Mongkolbovornkij e colaboradores (2010), também observaram um aumento no rendimento da reação de esterificação de ácidos graxos de óleo de palma com o aumento da temperatura de 60 para 90°C.

Ainda de acordo com a Figura 17, para ambos os fatores (temperatura e % de catalisador), ao sair do nível inferior para o nível superior, percebe-se gradativamente uma significativa variação na resposta, apontando que a conversão máxima é atingida quando se utiliza os limites superiores da faixa estudada para a temperatura e a quantidade de catalisador.

A Figura 18 representa o gráfico de superfície de resposta, utilizado na determinação do ponto ótimo operacional utilizando como variáveis independentes a temperatura e razão molar ácido oleico:metanol (TxRM) e como variável dependente o rendimento (%).



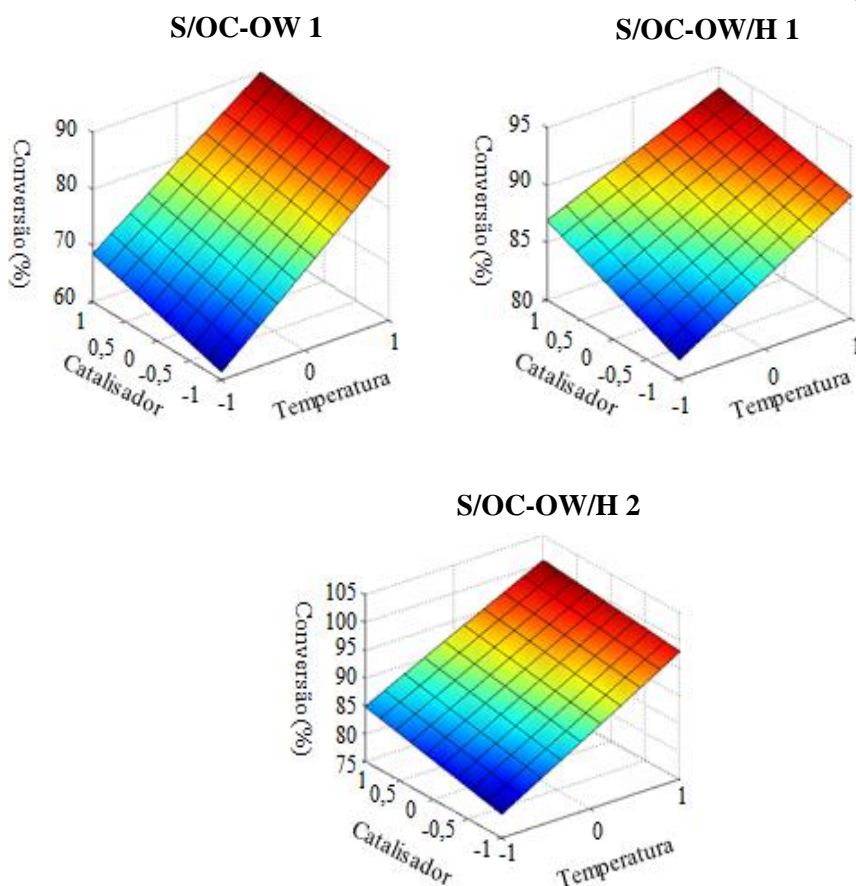


Figura 18 Superfície de resposta do rendimento mássico de oleato de metila em função da temperatura e razão molar óleo:álcool

A razão molar entre os reagentes é uma variável importante na reação de esterificação, uma vez que a reação é reversível. Pelos resultados apresentados (Figura 18), verifica-se que, em temperaturas elevadas, o aumento na razão molar não apresentou influência significativa na conversão, exceto o OC-OW 3 que apresentou maiores rendimentos em elavadas razões molares.

É importante destacar que o excesso de álcool é de grande importância

em reações de esterificação quando se deseja alcançar bons rendimentos. No entanto existe um limite, uma quantidade excessiva de álcool no meio reacional pode influenciar negativamente de modo a bloquear os sítios ativos do catalisador fazendo com que as conversões diminuam significativamente. Já que, de acordo com Ilgen (2014), a reação de esterificação ocorre com o ácido oleico adsorvido na superfície do catalisador (Figura 19).

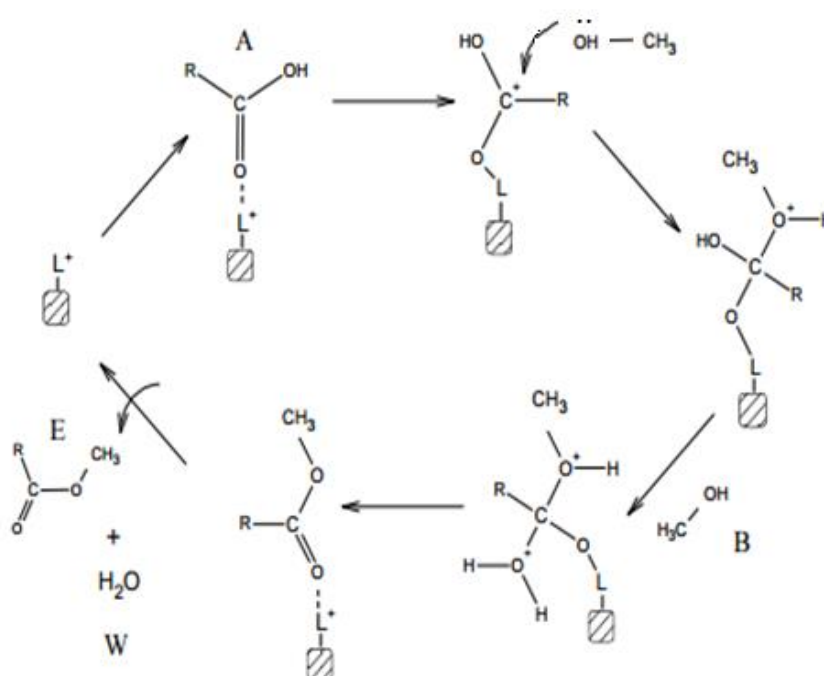


Figura 19 Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo de um ácido graxo (A) com metanol (B), produzindo água (W) e o respectivo monoéster (E). “L” representa o sítio ácido e “R” o radical do ácido graxo

Fonte CORDEIRO et al., 2011; CLAYDEN; GEEVES; WARREN, 2012

A Figura 19 apresenta um mecanismo geralmente associado com a ação de catalisadores ácidos em reações de esterificação. Segundo Cordeiro e colaboradores (2011), as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na

superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Posteriormente, este intermediário elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a desorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos. No entanto, um grande excesso de metanol pode causar problemas no sistema reacional inibindo o contato entre o ácido graxo e o metanol, diminuindo assim a conversão.

Segundo Meher e colaboradores (2006), em razão de óleo e álcool muito elevada (superior a 1:15) pode ocorrer a hidrólise parcial do éster obtido ao término da reação. Além disso, o excesso do co-produto (a água), pode forçar a reação a formação de ácidos graxos, comprometendo assim a produção do biodiesel.

Comportamento semelhante também foram obtidos por Zhang e colaboradores (2014). Neste trabalho os autores utilizaram excesso de álcool, variando a razão molar entre metanol:ácido oleico no intervalo de 4:1 a 20:1 na reação de esterificação para a obtenção de oleato de metila, utilizando como catalisador  $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ . Os resultados mostraram que aumentando a razão molar de 4:1 a 8:1, a conversão reacional aumenta. Entretanto razões molares maiores que 12:1 ocorre uma redução na conversão reacional. Com isso os autores concluíram que existe um limite de metanol para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos e que o excesso de metanol poderia estar bloqueando os sítios ativos do catalisador. Contudo, a razão molar de 8:1 foi considerada ótima para a reação estudada.

Ao analisar o gráfico do efeito de interação entre temperatura e razão

molar, fica claro que para a variável independente temperatura ocorre um aumento no rendimento reacional quando se utiliza o nível máximo, já a razão molar apesar de significativa nos mostra que o aumento da mesma não proporciona maiores conversões, indicando que baixas razões molares seriam suficientes para se obter elevados rendimentos.

A Figura 20 representa o gráfico de superfície de resposta, utilizado na determinação do ponto ótimo operacional. Foram utilizadas como variáveis independentes a quantidade de catalisador e a razão molar óleo:álcool (CxRM) e como variável dependente o rendimento de oleato de metila.

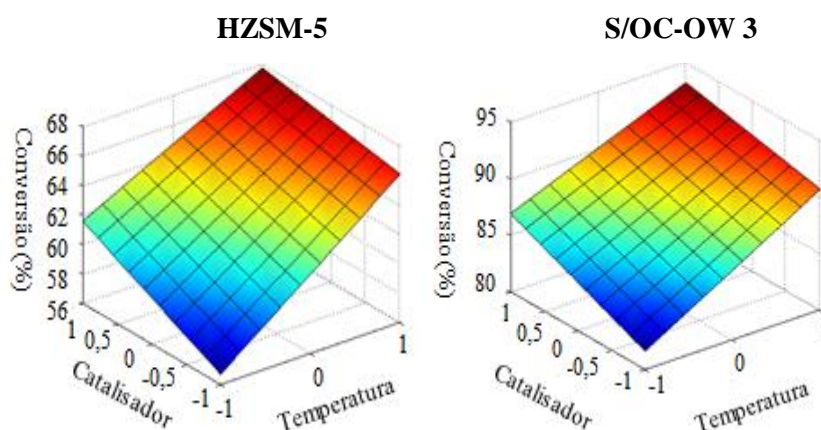


Figura 20 Superfície de resposta do rendimento mássico de oleato de metila em função da quantidade de catalisador e razão molar óleo:álcool sobre o rendimento reacional

De acordo com a Figura 20, os únicos catalisadores que apresentaram efeito de interação entre a quantidade de catalisador e razão molar foram HZSM-5 e S/OC-OW 3. Para estes catalisadores, fica claro que a quantidade de catalisador apresentou maior influência na reação, se comparado a razão molar ácido oleico:metanol.

O efeito da quantidade de catalisador no desempenho catalítico em reações de esterificação tem sido extensamente relatado na literatura, indicando como esta variável influencia no rendimento dos ésteres de interesse. De acordo com os resultados é possível verificar que para todos os catalisadores investigados foram necessárias maiores quantidades de catalisadores para se obter elevadas conversões.

Para que elevados rendimentos reacionais sejam obtidos na reação de esterificação faz-se necessário a utilização de catalisadores, onde sua inserção nos sistemas faz os reagentes se ligarem espontaneamente a ele, diminuindo a energia de ativação da reação, tornando-a mais rápida à formação dos produtos. A introdução de catalisadores ao meio reacional torna possível a obtenção de elevadas conversões em brandas condições reacionais (ATKINS; PAULA, 2006). Estudos tem relado que ao adicionar determinadas quantidades de catalisador ao meio, menores razões molares podem ser utilizadas, sem grandes influências no rendimento.

Observando a Figura 20, foi possível salientar que os catalisadores apresentaram comportamento semelhante para a variável independente catalisador (%), indicando que o aumento na quantidade proporciona maiores conversões. De acordo com Lam e colaboradores (2009) aumentando-se a quantidade de catalisador, mais sítios ativos estariam disponíveis para a reação, assim, maiores conversões seriam alcançadas.

Já para a variável razão molar, ao utilizar como catalisador a HZSM-5, foi possível visualizar que não é necessário utilizar um excesso tão alto de metanol para obter rendimentos reacionais satisfatórios, já para o catalisador S/OC-OW 3 rendimentos significativos foram obtidos utilizando elevadas razões molares (próximo ao nível máximo).

#### **4.2.3 Otimização por meio do planejamento fatorial completo na reação**

**de esterificação**

Com os resultados obtidos através do planejamento fatorial completo, juntamente com a análise do gráfico de Pareto, e de superfície de resposta, as condições reacionais foram otimizadas. Após essa otimização, foi realizado um teste a fim de verificar se os rendimentos reacionais práticos, seriam semelhantes as condições otimizadas, obtidas pelos gráficos de superfície de resposta. As conversões e as condições otimizadas para os testes subsequentes podem ser visualizadas na Tabela 12.

Tabela 12 Condições otimizadas para os catalisadores propostos

| <b>Catalisador</b> | <b>T</b><br>(°C) | <b>Cat</b><br>(%) | <b>RM</b> | <b>Conversão</b><br><b>nas condições</b><br><b>otimizadas</b><br>(%) | <b>Conversão</b><br><b>experimental</b><br>(%) |
|--------------------|------------------|-------------------|-----------|--|--|
| <b>OC</b>          | 95               | 7,5               | 1:10      | 72,1   | 68,0   |
| <b>OW</b>          | 100              | 8,5               | 1:10      | 76,8   | 74,4   |
| <b>OC-OW 1</b>     | 90               | 7,0               | 1:10      | 77,5   | 75,9   |
| <b>OC-OW 2</b>     | 90               | 8,5               | 1:10      | 86,0   | 82,6   |
| <b>OC-OW 3</b>     | 95               | 9,0               | 1:15      | 84,6   | 79,2   |
| <b>S/OC-OW 1</b>   | 90               | 7,5               | 1:10      | 88,1   | 86,9   |
| <b>S/OC-OW 2</b>   | 95               | 9                 | 1:30      | 91,0   | 91,0   |
| <b>S/OC-OW 3</b>   | 100              | 9,5               | 1:25      | 93,4   | 88,6   |
| <b>HZSM-5</b>      | 95               | 9                 | 1:12,5    | 67,0   | 61,2   |
| <b>S/OC-OW/H 1</b> | 95               | 9,5               | 1:25      | 99,4   | 92,3   |
| <b>S/OC-OW/H 2</b> | 100              | 7,5               | 1:12,5    | 98,3   | 100,0  |
| <b>S/OC-OW/H 3</b> | 95               | 6,5               | 1:12,5    | 99,1   | 98,2   |

Observação: O erro experimental é na ordem de 10

De acordo com os gráficos de superfície de resposta, foi possível visualizar que, para alguns dos catalisadores sintetizados, uma ampla faixa de razão molar pode ser utilizada na reação, no entanto, optou-se em utilizar os menores valores dentro da faixa operacional, em que se obteve maiores conversões, indicando que o processo seria mais vantajoso do ponto de vista ambiental e econômico.

#### **4.3 Influência da razão OC:OW na conversão aos ésteres correspondentes**

Para muitas reações catalíticas, a acidez presente na fase sólida do óxido de tungstênio suportado desempenha um papel relevante no rendimento catalítico global. Sendo assim, avaliar a melhor razão OC:OW, na atividade catalítica da reação, constitui em um fator de extrema importância (WACHS; KIM; ROSS, 2006).

Os catalisadores foram preparados variando as razões de cério-tungstênio e testados em reações de esterificação do ácido oleico com metanol. Estudos relatam que a utilização de uma proporção apropriada de óxido misto foi capaz de aumentar a atividade catalítica de catalisadores, devido a alteração em suas propriedades, tais como, área de superfície, porosidade e acidez, fatores estes de suma importância para a catálise heterogênea (WAN; LIM; HAMEED, 2015). De acordo com os resultados, a proporção de OC-OW, em que se obteve maiores conversões foi a razão de 1:1 seguida de 1:3 e por último a razão de 3:1, com conversões máximas de 82,57; 79,15 e 75,93% respectivamente. Essas tendências indicam a importante contribuição do OW na melhoria da atividade do catalisador, com indícios de maior acidez na superfície, como consequência maiores conversões ao oleato de metila.

O menor rendimento catalítico para o catalisador OC-OW 1, pode ser

resultado de uma baixa acidez se comparado aos demais, conseqüentemente menos sítios ativos estariam disponíveis para a reação nesta proporção. Resultados semelhantes foram obtidos por Wan e colaboradores (2015), quando preparam diferentes óxidos mistos baseados em Cr-W. Segundo os autores o aumento na conversão da reação foi devido a incorporação do metal no catalisador (proporção 1:1), uma vez que houve um acréscimo na acidez. No entanto, quando a razão passa a ser de 2:1, ocorre um decréscimo na conversão catalítica devido a diminuição na acidez. Assim, espera-se que o acréscimo na conversão, seja evidenciado pelo aumento na acidez, se comparado ao OC puro.

No presente trabalho, quando os catalisadores foram submetidos ao processo de sulfatação, conversões ainda mais elevadas foram alcançadas, confirmando que o aumento na taxa da reação pode ser justificado pelo aumento da acidez nas superfícies.

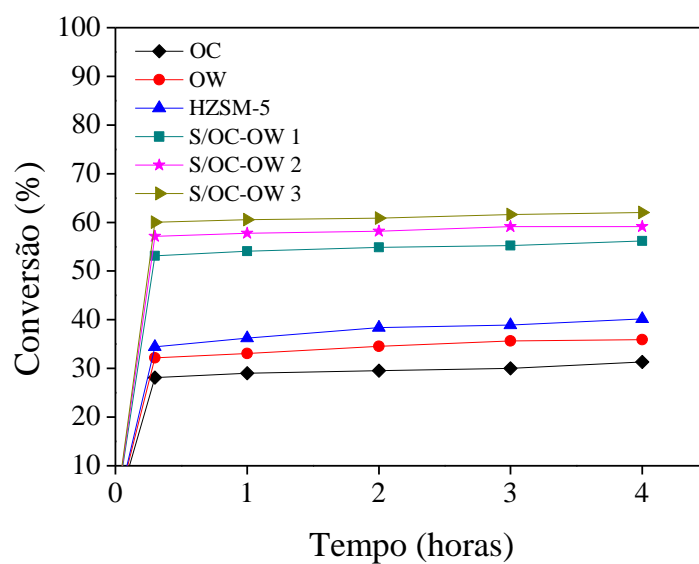
#### **4.4 Teste de lixiviação**

O teste de lixiviação necessita ser estudado em maiores detalhes para catalisadores heterogêneos, que têm mostrado boa atividade catalítica, a fim de verificar se eles realmente atuam por meio de mecanismos catalíticos heterogêneos, ou não, determinando se são 100% insolúveis no meio reacional. Alguns catalisadores perdem sua atividade por lixiviação, devido a algum grau de solubilidade no álcool, ou ainda na mistura reacional como um todo, o que pode resultar em uma parcela de contribuição à reação de esterificação, promovida por mecanismo catalítico homogêneo. Desse modo, a catálise apresentaria comportamento heterogêneo/homogêneo.

No caso de catalisadores contendo enxofre, essa situação se torna ainda mais preocupante, pois o aumento no teor de enxofre no biodiesel não é

aceitável, em particular quando ele será usado como aditivo ao diesel de baixo teor de enxofre. No entanto, poucos estudos têm se dedicado a investigar a possível lixiviação de catalisadores heterogêneos, quando empregados em processos de síntese de biodiesel.

A Figura 21 apresenta os resultados dos testes de lixiviação efetuados na reação para os catalisadores em estudo.



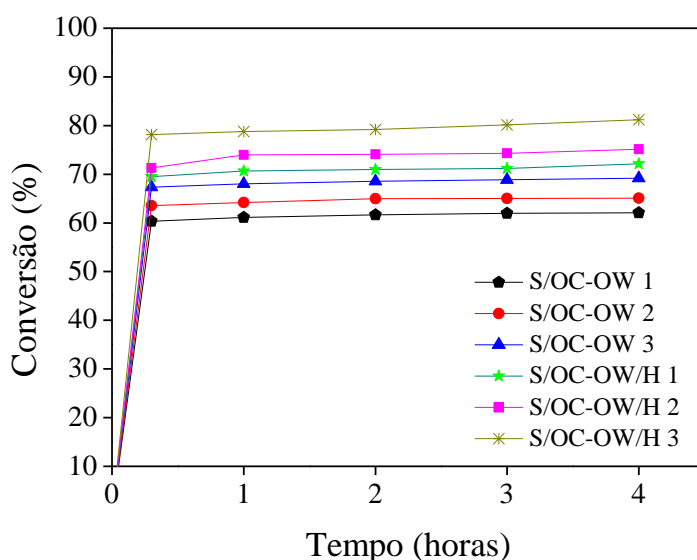


Figura 21 Teste de lixiviação para os catalisadores investigados

De acordo com os resultados obtidos no teste de lixiviação, foi possível observar que os catalisadores investigados se mantiveram estáveis nas condições reacionais avaliadas, sendo que, após a remoção dos mesmos do meio reacional (tempo de 0,5 h), a conversão ao éster de interesse apresenta um pequeno aumento (máximo 6%). Tal fato já era esperado, uma vez que, a reação de esterificação se processa na ausência de catalisadores. No entanto é considerada extremamente lenta, necessitando de condições severas para ocorrer. Por meio dos resultados, pode-se afirmar que a reação é heterogênea, não sendo detectada nenhuma evidência de lixiviação para o meio reacional.

#### 4.5 Teste de reuso nas melhores condições reacionais

O uso de catalisadores heterogêneos é motivado por diversos fatores, dentre os quais destaca-se, a possibilidade de reutilização. No entanto, alguns

autores reportam uma grande desativação de catalisadores heterogêneos, quando os mesmos são submetidos a reutilização em reações de esterificação (GARCIA, et al., 2008).

Sendo assim, avaliar a estabilidade de catalisadores heterogêneos ácidos é um fator importante para qualquer processo industrial. Na Figura 22 estão apresentados os resultados de conversão para os catalisadores após três ciclos consecutivos.

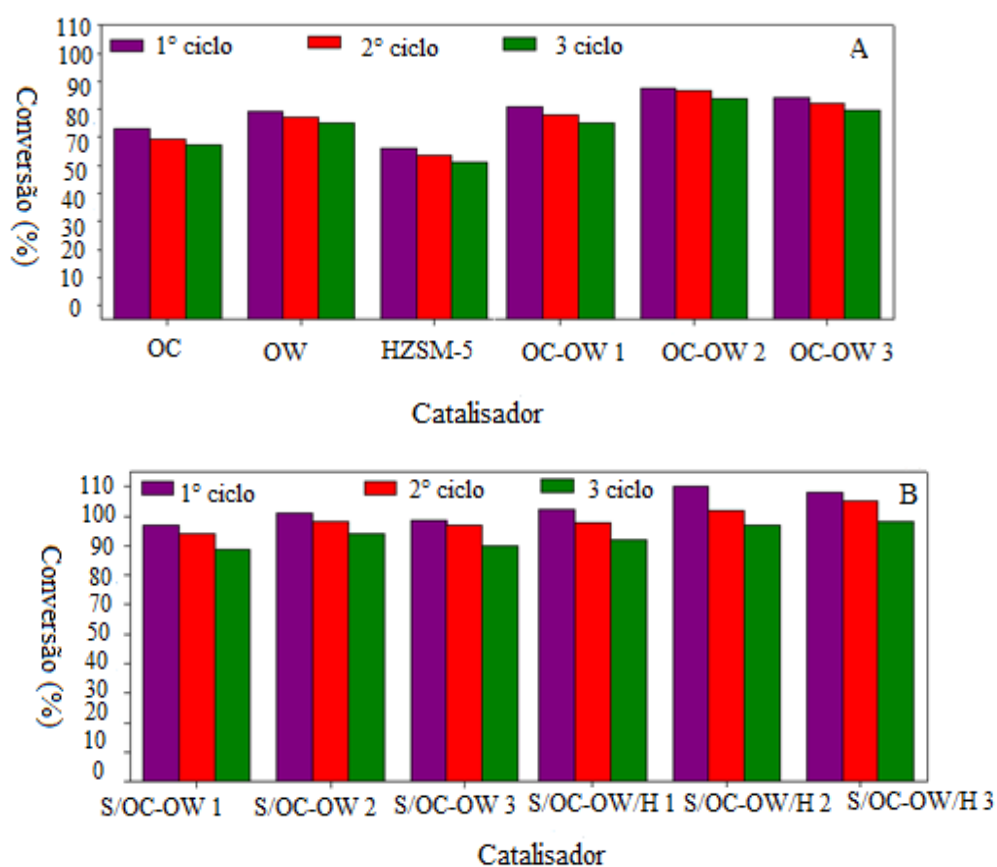


Figura 22 Teste de reuso para os catalisadores, realizado nas melhores condições reacionais

De acordo com a Figura 22, foi possível visualizar uma pequena redução na atividade dos catalisadores até o terceiro ciclo, fato este mais pronunciado para os catalisadores S/OC-OW 1, S/OC-OW 2, S/OC-OW 3, S/OC-OW/H 1, S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/H 3. A maioria dos catalisadores não mantém sua atividade nos mesmos níveis por períodos indefinidos. Eles estão sujeitos a desativação, ao serem submetidos a subsequentes ciclos. Essa desativação catalítica pode ser causada por um fenômeno de envelhecimento, tal como uma mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, ou pelo depósito de um material estranho sobre as porções ativas da superfície do catalisador. Este último processo poderá ser, envenenamento ou entupimento do catalisador (REGALBUTO, 2007).

Vieira e colaboradores (2013) realizaram testes de reuso nas melhores condições reacionais pré estabelecidas, utilizando catalisadores baseados em  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ , em reações de esterificação do ácido oleico com metanol. Após os testes de reuso, os catalisadores foram secos e analisados por FTIR, os autores observaram bandas que sugeriram a presença de resíduos não removidos na estrutura dos catalisadores.

Bala e colaboradores (2015) realizaram testes de reuso em diferentes catalisadores heterogêneos ácidos. Perdas na atividade catalítica após cada ciclo também foram observados. Segundo os autores, a desativação pode ser resultado do bloqueio dos sítios ativos por adsorção de intermediários e/ou produtos e reagentes da reação.

Entre os catalisadores investigados o que apresentou maior redução na atividade após o terceiro ciclo foi S/OC-OW/H 3 com perda de 13% na atividade se comparado ao primeiro ciclo, para os demais catalisadores a perda na atividade foi de aproximadamente 10%. Apesar do declínio na atividade, os catalisadores analisados apresentaram comportamento satisfatório com relação a reutilização, após os três ciclos consecutivos, mantendo-se uma

conversão superior ao material de partida HZSM-5. Os resultados obtidos, mostraram que os catalisadores investigados apresentaram estabilidade térmica nas faixas operacionais empregadas, podendo ser uma alternativa promissora, capaz de contribuir para o desenvolvimento de energias renováveis.

## 5 CONCLUSÃO

Uma série de catalisadores heterogêneos ácidos foram preparados, caracterizados, (dentre eles, OC, OW, OC-OW 1, OC-OW 2, OC-OW 3, S/OC-OW 1, S/OC-OW 2, S/OC-OW 3, S/OC-OW/H 1, S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/H 3) e aplicados em reações de esterificação do ácido oleico com metanol na obtenção do oleato de metila.

Os catalisadores sintetizados e avaliados neste trabalho se mostraram eficientes para a conversão de ácidos graxos em ésteres. Observou-se que os tratamentos propostos produziram catalisadores mais eficientes que os materiais de partida. Os catalisadores, de forma geral, apresentaram bons rendimentos reacionais.

O planejamento fatorial completo, foi aplicado, a fim de avaliar o efeito das variáveis independentes: temperatura, razão molar ácido oleico:metanol e porcentagem de catalisador, bem como, suas interações em reações de esterificação. De acordo com o planejamento, o modelo que mais se ajustou foi o de interação. Todas as variáveis independentes investigadas no processo apresentaram efeito significativo. Dentre elas, a temperatura apresentou efeito mais significativo, onde o aumento da mesma, influenciou nas conversões reacionais, obtendo maiores rendimentos.

O ponto operacional ótimo analisado entre as variáveis mostrou que as condições reacionais em que se obteve maiores conversões, variou-se para os catalisadores investigados. Entre essas condições, para os catalisadores OC-OW 1, OC-OW 2 e S/OC-OW 1, os melhores rendimentos reacionais foram obtidos na temperatura de 90°C, utilizando razões molares ácido oleico:metanol de 1:10 com 7,0; 8,5 e 7,5% de catalisador, obtendo conversões de 75,9; 82,6 e 86,9% respectivamente. Os catalisadores OW (74,4%), S/OC-OW 3 (88,6%) e S/OC-OW/H 2 (100%), obtiveram

conversões máximas na temperatura de 100°C, com 8,5; 9,5 e 7,5% de catalisador, utilizando razões molares de 1:10, 1:25 e 1:15 respectivamente. As condições em que se obtiveram maiores conversões para os catalisadores OC - OW 3 (79,2%) e HZSM-5 (61,2%) foram as mesmas para quantidades de catalisador (9%) e temperatura (95°C), variando as razões molares (1:15 e 1:12,5). Para os demais catalisadores S/OC - OW 2 (91,0%), S/OC-OW/H 2 (100%) e S/OC-OW/H 3 (98,2%) as melhores condições também foram obtidas na temperatura de 95°C, no entanto, a quantidade de catalisador variou entre 9; 9,5 e 6,5% bem como a razão molar (1:30, 1:25 e 1:12,5) respectivamente.

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

Entre os catalisadores investigados, S/OC-OW/H 2 e S/OC-OW/ 3 se mostraram mais ativos na reação de esterificação do ácido oleico com metanol, indicando que os tratamentos propostos foram fundamentais no aumento da atividade catalítica.

Verificou-se ainda a inexistência de lixiviação dos catalisadores sobre o meio reacional. Os testes de reuso mostraram que os catalisadores avaliados, apresentaram pequena perda na atividade após três ciclos consecutivos. Os resultados indicaram que os catalisadores apresentaram boa estabilidade na faixa operacional avaliada, demonstrando coerência com o resultado da lixiviação, e que podem ser reutilizados por mais de três ciclos, sem perda significativa na atividade catalítica

Os catalisadores investigados se mostraram promissores para a síntese de biodiesel. No entanto, estudos complementares são necessários para que se conheçam as propriedades ácidas destes sólidos, a fim de, melhor

comprender os resultados obtidos.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Um fator importante no estudo de um catalisador e na compreensão da relação entre sua estrutura e a atividade catalítica apresentada é a realização de diferentes técnicas de caracterização desses materiais, o que inclui estudos da composição química, da estrutura, da estabilidade térmica e da natureza dos sítios ativos.

Diferentes técnicas de caracterização poderão ser realizadas, a fim de melhor elucidar e complementar os resultados da reação de esterificação do ácido oleico com metanol avaliados no presente trabalho. Entre estas técnicas incluem: análise de área superficial, volume e tamanho de poros, espectroscopia na região do Infravermelho distante, Espectroscopia na região do Infravermelho de piridina (FTIR-Py), Microscopia eletrônica de varredura acoplada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), Análises de termogravimetria (TG/DTA) além de reações modelo para medidas de acidez.

Essas técnicas são essenciais para explicar e prever as principais mudanças ocorridas na estrutura dos materiais correlacionando os tratamentos realizados com a melhora na atividade, seletividade e estabilidade na síntese dos compostos de interesse (oleato de metila).

**REFERÊNCIAS**

AFANADOR, L. et al., Titanyl sulfate extracted from the mineral ilmenite as mesoporous catalyst for the oleic acid esterification. **Fuel**, Amsterdam, v.100, p.43-47, Oct. 2012.

ALAYA, M. N.; RABAH, M. A. Preparation, characterization and catalytic of WO<sub>3</sub> supported on sulfated tin oxide catalysts. **Arabian Journal of Chemistry**, Riad, v.23, p.12-14, Nov. 2012.

ALFANASIEV, P.; GEANTEL, C.; BREYSSE, M. Layered basic zirconium oxide sulfate prepared in molten salt — An ion exchanger and intercalation host. **Materials Letters**, Amsterdam, v.62, n.10-11, p.1624-1626, Apr. 2008.

ALHASSAN, F. H. et al. Production of biodiesel from mixed waste vegetable oils using Ferrichydrogen sulphate as an effective reusable heterogeneous solid acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.456, n.10, p.182-187, Apr. 2013.

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.

ALMEIDA, R. M. et al. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.47, n.1, p.100-105, Sep. 2008.

AMIN, N. A. S.; PHENG, S. E. **Catalysis Communications**, Methane conversion to higher hydrocarbons over W/HZSM-5-based catalysts in the presence of oxygen, New York, v.7, n.6, p. 403-407, Jun. 2006.

ANP, 10 de dezembro de 2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&ca>

chebust=1296648070546. < acessado em 03 de setembro de 2015>.

ANP, 18 de dezembro de 2015. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&ca> chebust=1296648070546. < acessado em 19 de dezembro de 2015>.

ARANDA, et al. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**, Basel, v.122, n.1, p.20-25, Apr. 2008.

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

ATADASHI, I. M., et al., The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v.19, n.1, p.14-26, Jan. 2013.

ATKINS, P.; PAULA, J. A., 2006: Physical Chemistry. 8.ed. Nova York: Oxford Press.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v.50, p. 696-718, Oct 2015.

AZAKUMA, Y., et al. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, Amsterdam, v.88, n.5, p.786-791, May 2009.

BALA, D. D. et al. Conversion of a variety of high free fatty acid containing feedstock to biodiesel using solid acid supported catalyst. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v.104, n.1 p.273–281, Oct. 2015.

BALZER, R. et al., Structure-Activity Relationship of a WO<sub>3</sub> Catalyst for the Total Oxidation of BTX. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.25, n.11, p.2026-2031, 2014.

BANKOVIC-ILIC, I. B.; STARNENKOVIC, O. S.; VELJKOVIC, V. B. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, New York, v.16, n.8, p.3621-3647, Aug. 2012.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por fluorescência de raios-X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo.**

2005. 176p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, Essex, v.99, p.1716-1721, May, 2008.

BIODIESEL - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em [http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o\\_biodiesel.html](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html). Acesso em 05 de Maio de 2014.

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

BORBA, S. M. de, **Óxido de zircônio sulfatado: preparação de um catalisador de alta acidez e utilização na reação de isomerização do n-hexano**. 2005. 32p. Monografia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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, Jun. 2012.

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

BRAGA, A.A.C.; MORGAN, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.1, p.178-188, Feb. 2007.

BRIGANTE, M.; SCHULZ, P. C. Cerium (IV) oxide: Synthesis in alkaline and acidic media, characterization and adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v.191, n.15, p.563-570, May 2012.

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

BULFIN, B. et al., Oxidation and reduction kinetics of mixed cerium zirconium oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington v.120,

n.4, p.2027-2035, Jan. 2016.

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.

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

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.

CATALUÑA, R. et al., Characterization of Cu/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by temperature programmed reduction and activity for CO oxidation. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.1, p.55-59, Jan. 2001.

CEJKA, J. et al., Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, Amsterdam, v.179, n.1, p.2-15, Jan. 2012.

CHAI, M. et al. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 125, p. 106-113, Sept. 2014.

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

CIFUENTES, S. C.; MONGE, M. A.; PÉREZ, P. On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600-800°C. **Corrosion Science**, v.57, p.114-121, Apr. 2012.

CLAYDEN J., GEEVES N., WARREN S., Organic Chemistry, 2nd ed., Oxford University press, 2012.

COELHO, S. M. **Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos ácidos para produção de Biodiesel**. 2013. 104p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

COLUSSI, S. et al. The effect of CeO<sub>2</sub> on the dynamics of Pd-PdO transformation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> combustion catalysts. **Catalysis Communications**, New York, v.8, n.8 p.1263-1266, Aug. 2007.

CORDEIRO C. S., et al. Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, v.34, n.3, p.477-86, 2011.

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.

CORMA A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v.97, n.6, p. 2373-2420, Oct. 1997.

CORRO, A. A. et al. Measurements of surfasse a acidty of solid catalysts for free fatty acids esterification in Jatropha curcas crude oil for biodiesel production. **Fuel**, Amsterdam, v.115, p.625-628, Jan. 2014.

COSTA, A. A. et al., Structural effects of WO<sub>3</sub> incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.147, n.1, p.142-148, Jan. 2012.

CRAMER, A. J.; MATTINSON, D. S.; FELLMAN, J. K.; BAIK, B. K. Analysis of volatile compounds from various types of baley cultivars. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.53, p.7526-7531, 2005.

CROCHEMORE, G. B.; SOUZA, D. P. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ceria electrolytes for solid oxide fuel cells. **Matéria**, São Paulo, v.14, n.3, p. 1076-1087, Jan. 2009.

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

DI SERIO M. et al., Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v.239, n.1-2, p.111-15, Sept. 2005.

DI SERIO, et al., Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy and Fuels**, Washington , v. 22, n.1, p.207-217, Jan. 2008.

DU, Y. et al. Mesostructured Sulfated Tin Oxide and its High Catalytic

Activity in Esterification and Friedel–Crafts Acylation. **Catalysis Letters**, Amsterdam, v.108, n.3, p 155-158, May, 2006.

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.

EZBOR, F.; KHAIRUDDEAN, M.; ABDULLAH, A. Z.; BOEY, P. L. 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.

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

FERNÁNDEZ C. A. et al., Optimization of the reaction parameters for fast Pseudo single-phase transesterification of sunflower oil. **Fuel**, Amsterdam, v.89, p.650-658, 2010.

FERNANDES, D. R., et al., Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.425-426, n.28, p.199-204, may, 2012.

FERNANDES, S. A., CARDOSO, A. L., SILVA, M. J. DA. A novel kinetic study of H3PW12O40- catalyzed oleic acid esterification with methanol via <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 96, p. 98–103, 2012.

FERNANDES, S. A., et al., A comparative investigation of palmitic acid esterification over p-sulfonic acid calix[4]arene and sulfuric acid catalysts via <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. **Catalysis Communications**, New York, v. 26, p.127-131, 2012.

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

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989, p.352.

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).

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zircônia. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.269, n.1-2, p.187-191, Aug. 2004.

GAN, S. et al. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, Essex, v.101, n.19, p.7338-7343, Oct. 2010.

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

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

GEORGOGIANNI, K.G. et al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, Essex, v.90, p.671-676, 2009.

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

GONÇALVES, V.L.C. **Acidez de Brønsted de sólidos ácidos: Um estudo de correlação linear de energia livre para troca H/D**. 2006. 110p. Dissertação (Mestrado em química orgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GONÇALVES, J. A., et al. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical. Organic Chemistry**, v.24, p.54-64, Jun. 2010.

GREENWOOD, N. EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**, Boston: Oxford 2<sup>a</sup> ed, 1997, 1010p.

GREGG, S.J., SING, K.S.W., **Adsorption, Surface area and Porosity**, Academic Press, London, 1982.

GREGORIO, F. DI; KELLER, V. Activation and isomerization of hydrocarbons over WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts I. Preparation, characterization, and

X-ray photoelectron spectroscopy studies. **Journal of Catalysis**, New York, v.225, n.1, p.45-55, Jul. 2004.

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

HÁJEK, M. et al., Ethanolysis of rapeseed oil by KOH as homogeneous and as heterogeneous catalyst supported on alumina and CaO. **Energy**, London, v.48, n.1, p.392-397, Dec. 2012.

HAN, W. et al. Synthesis of hierarchical porous materials with ZSM-5 structures via template-free sol-gel method. **Science and Technology of advanced Materials**, v.8, p.101-105, 2007.

HE, G. H. et. al, Preparation of novel  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$  photocatalysts and their activities under visible light irradiation. **Materials Research Bulletin**, New York, v.48, p.2244-2249, 2013.

HELWANI, Z. et al., Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.363, n.1-2, p.1-10, Jul. 2009.

HERNÁNDEZ- ENRÍQUEZ, J. M et al. Synthesis and Physico-Chemical Characterization of  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  mixed oxides. **Journal Chemical Chemistry Society**, São Paulo, v.56, n.2, p.115-120, Jun. 2012.

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

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  $\text{TiO}_2$  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.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Zirconium doped MCM-41 supported  $\text{WO}_3$  solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol.

**Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.379, p.61–68, Mar. 2010.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v.33, n.2, p.271-276, Feb. 2009.

KAUR, N.; ALI, A. Preparation and application of Ce/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> as solid catalyst for the esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, Oxford, v.81, p.421-431, Sept., 2015.

KAUR, K.; WANCHOO, R. K.; TOOR, A. P. Sulfated iron Oxide: A proficient Catalyst for Esterification of butanoic acid with glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v.54, n.13, p.3285-3292, Marc. 2015.

KIM H. et al., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v.93-95, p.315-320, Sep. 2004.

KIM, T. Y. et al. Effect and behavior of cerium oxide in Ni/ $\gamma$ '-Le<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on autothermal reforming of methane: CeAlO<sub>3</sub> formation and this role on activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, n.14, p.6027-6032, May, 2013.

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

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

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

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; FERNÁNDEZ, J.R. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.34, p.198-223, 2008.

LAPUERTA M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ J.; OLIVA F. Determination of enthalpy of formation of methyl and ethyl esters of fatty acids, **Chemistry**

**and Physics of Lipids**, v.163, n.2, p.172-182, Feb. 2010.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5ª. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

LÉON, C. I. S. et al. Propylsulfonic acid and methyl bifunctionalized TiSBA-15 silica as an efficient heterogeneous acid catalyst for esterification and transesterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.204, n.1, p.218-225, Mar. 2015.

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, S., et al. Biodiesel production from *Eruca Sativa* Gars vegetable oil and motor, emissions properties. **Renewable Energy**, Oxford, v.34, n.7, p.1871-1876, Jul. 2009.

LI, M.; WERNER, YOU, J. Cracking behavior of tungsten armor under ELM-like thermal shock loads: A computational study. **Nuclear Materials and Energy**, v.2, p.1-11, Mar. 2015.

LIN, C. L. et al. Adsorption and oxidation of high concentration toluene with activated carbon fibers, **Journal of Porous Materials**, Boston, v.20, n.4, p.883-889, Aug. 2013.

LIU, S.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Promotional role of water added to methane feed on catalytic performance in the methane dehydroaromatization reaction on Mo/HZSM-5 catalyst. **Journal of Catalysis**, New York, v. 220, n.1, p.57-65, Nov. 2003.

LIU, X., et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, London, v.87, n.2, p.216, Feb. 2008.

LIU, I; HON, M.; TEOH, L. G. Structure and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by precipitation. **Journal of Electronic Materials**, v.42, p.2536-2541, 2013.

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

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, F. Modificação de zeólitas para uso em

catálise. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.6, p.885-892, Marc. 2001.

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

MACEDO, C. C. S. et al. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.17, n.7, p.1291-1296, Dec. 2006.

MACHT, J., et al. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains. **Journal of Catalysis**, New York, v.227, n.2, p.479-491, Oct. 2004.

MALINS, K., et al. Synthesis of activated carbon based heterogeneous acid catalyst for biodiesel preparation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.176-177, p.553-558, Oct. 2015.

MARCHETTI, J. M., ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v.32, n.6, p.892-895, Sep. 2008.

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

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

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

MIGUEL-GARCIA, I.; PARRES-ESCLAPEZ, S.; LOZANO-CASTELLO, D.; BUENOLOPEZ, A. H<sub>2</sub> assisted decomposition of cerium nitrate to ceria with enhanced catalytic properties. **Catalysis Communications**, New York, v.11, n.9, p.848-852, Apr. 2010.

MONGKOLBOVORNKIJ, P. et al. Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO<sub>2</sub> (with WO<sub>3</sub>-, SO<sub>4</sub>- and TiO<sub>2</sub>-): effects of cosolvent adding and water removal. **Fuel Processing Technology**,

Amsterdam, v.91, n.11, p.1510-1516, Nov. 2010.

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

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

NAVARRETE, J.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R. Langmuir, v.12, p. 4385-4390, 1996.

NEJI, S. B.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M. H. Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. **Energies**, v.2, n.4, p.1107-1117, Nov. 2009.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I.S.; E BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: UNICAMP, 1995.

NODA, L. K., et al., Characterization of sulfated TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v.225, n.10, p.39-46, Jan. 2005.

NOGUEIRA, H. I. S., et al. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. **Materials Research Bulletin**, New York, v.39, p.683, Apr. 2004.

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

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. Esterification. 2<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 2010, 376p.

PAN, W. B., et al. New and efficient method for esterification of carboxylic acids with simple primary and secondary alcohols using cerium (IV) ammonium nitrate (CAN). **Tetrahedron letters**, v.44, n.2, p.331-334, Jan. 2003.

PAPPU, V. K. S. et al. Butyric acid esterification kinetics over amberlyst solid acid catalysts: the effect of alcohol carbon chain length. **Bioresource Technology**, Essex, v.130, p.793-797, Feb. 2013.

PARK, Y., et al. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous  $WO_3/ZrO_2$  catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, Essex, v.101, n.17, p.59-61, Sept. 2010.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v.113, p.141-149, Sep. 2013.

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

PATEL, A.; SINGH, S. A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: Kinetics and effect of support. **Fuel**, London, v.118, n.15, p.358-364, Feb. 2014.

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

PENG, Y.; LI, K.; LI, K. Identification of the active sites on  $CeO_2-WO_3$  catalysts for SCR of  $NO_x$  with  $NH_3$ : An in situ IR and Raman spectroscopy study. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam v.140-141, p.483-492, Apr. 2013.

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

PINZI, S., et al. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. **Energy and Fuels**, Washington, v.23, n.5, p.2325-2341, Apr. 2009.

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

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.

RATTANAPHRA, D. et al. Kinetic of myristic acid esterification with

methanol in the presence of triglycerides over sulfated zircônia. **Renewable Energy**, Oxford, v.36, n.10, p.2679-2686, Oct. 2011.

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

REGALBUTO, J. Catalyst Preparation-Science and Engineering. New York: CRC Press, 2007.

RESENDE, R. F. **Esterificação de ácidos graxos em sistemas heterogêneos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5: Efeito do teor de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na atividade catalítica**. 2015. 96p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

RISSO, F. V. A.; RISSO, V. F.; SCHIOZER, D. J., **Aplicação de planejamento estatístico e meta modelos na análise de risco de campos de petróleo**. Rio Oil e Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, 2006.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 2 ed. Campinas: 2009.

ROPERO-VEGA. L. J. et al. Sulfated titania [TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]: a very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. **Applied Catalysis. A General**, Amsterdam, v.39, 1-2, p.24-29, May 2010.

SANTHA N. I. et al. Effect of Doping on the Dielectric Properties of Cerium Oxide in the Microwave and Far-infrared Frequency Range. **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, n.7, p.1233-1237, Jul. 2004.

SANTOS, V. C. **Estudos de catalisadores heterogêneos para obtenção de ésteres metílicos a partir da transesterificação de óleos vegetais**. 2010. 105p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010.

SANTOS, V. C dos, et al., Methanolysis of Soybean Oil Using Tungsten-Containing Heterogeneous Catalysts. **Energy and Fuels**, Washington, v.25, p.2794-2802, 2011.

SANTOS, V. C. dos, et al. Physicochemical properties of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for palmitic acid esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v.162, p.75–84, Jan. 2015.

SANTOS, W. N. L. do; SANTOS, C. M. C.; FERREIRA, S. L. C. Application of three-variables Doehlert matrix for optimization of on-line pre-concentration system for zinc determination in natural water samples by flame atomic absorption spectrometric. **Journal Microchemical**, v.75, p.211-221, 2003.

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

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, London, v.87, n.12, p.2355-2373, Sep. 2008.

SHAO, G. N. et al. Biodiesel production by sulfated mesoporous titania-silica catalysts synthesized by the sol-gel process from less expensive precursors. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 215/216, p. 600-607, Jan. 2013.

SHEIKH, R. et al. Study on the solid acid catalysts in biodiesel production from high acid value oil. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 19, n. 4, p. 1413-1419, July 2013.

SILVA, G. G. **Estudo da redução do trióxido de tungstênio ativado por plasma de hidrogênio**. Tese de Doutorado. 2003. 150p. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

SILVA, da T. A. R.; NETO, W. B. Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado. **Revista Virtual de Química**, São Paulo, v.5 n.5, p.828-839, Jun. 2013.

SILVA, M. F. P. **Óxidos de lantanídeos a partir da calcinação de citratos: síntese, morfologia e teste catalítico**. 2011. 211p. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, A. da et al. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO<sub>2</sub> for the oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**, Amsterdam, v.164, n.1, p.234-239, Apr. 2011.

SIGNORETTO, M., et al., Aerogel and xerogel WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> samples for fine

chemicals production. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.165 p.134-141, Jan. 2013.

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, Jul. 2010.

SMITH, M. B. M., J. 2007. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. p.1414. John Wiley & Sons, Inc., United States of America.

SOLDI, R. A., et al. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.361, n.1-2, p.42-48, Jun. 2009.

SOLOMONS, T. W.; FRYLE, G. B. C. **Química orgânica**, v.2, 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 474p.

SON, S. M.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K.; Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v.102, n.2, p.2130-2132, Jan. 2011.

SORIANO JR, N. U.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. **Fuel**, London, v.88, n.3, p.560-565, Mar. 2009.

SOULTANIDIS, N. et al. Relating n-Pentane Isomerization Activity to the Tungsten Surface Density of  $WO_x/ZrO_2$ . **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n.38, p.13462-13471, Sep. 2010.

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

SUAREZ, P.A. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.3, p.667-676, Mar. 2007.

SUAREZ, P. A. Z., et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.3,

p.768-775, Mar. 2009.

THIRUVENGADARAVI, K. V. et al. Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamiapinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Fuel**, London, v. 98, p. 1-4, Aug. 2012.

TORREGIANI, E.; SEU, G.; MINASSI, A. APPENDINO, G. Cerium (III) chloride promoted chemoselective esterification of phenolic alcohols. **Tetrahedron Letters**, v.46, n.13, p.2193, Mar. 2005.

VALLE, P. W. P. A. **Produção de Biodiesel Via Transesterificação do Óleo de Nabo Forrageiro**. Tese de doutorado. 2009. 183p. (Doutorado em Ciências-Química), Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

VAZ, L.G.L. **Performance do Processo de Coagulação/Floculação no Tratamento do Efluente Líquido Gerado na Galvanoplastia**. 2009. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2009.

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

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação. Ed. Varela, São Paulo, 120p. 2006.

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

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

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

XIE, W.; YANG, D. Transesterification of soybean oil over  $\text{WO}_3$  supported

on  $\text{AlPO}_4$  as a solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v.119, p.60-65, Sept. 2012.

ZHAI, D., et al. Esterification and transesterification on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped sulfated tin oxide catalysts. **Catalysis Communications**, New York, v.12, n.7, p. 593-596, Mar. 2011.

ZHANG, Y.; WONG, W.; YUNG, K. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, London, v.116, n.1, p.191–198, Marc. 2014.

ZHENG, S. et al. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil, **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v.30, n.3, p.267-272, Mar. 2006.

ZHOU, L. et al. Sulfated tin oxide: An efficient catalyst for alkylation of hydroquinone with *tert*-butanol. **Catalysis Communications**, New York, v.9, n.13, p.2274–2277, July, 2008.

WACHS, I. E.; KIM, T.; ROSS, E. I. Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v.116, p.162-168, Jun. 2006.

WAN, Z.; LIM, J. K.; HAMEED, B. H.; Chromium–tungsten heterogeneous catalyst for esterification of palm fatty acid distillate to fatty acid methyl ester. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p.64-70, Sep. 2015.

WANG, Y., et al. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.252, n.7, p.107–112, Mar. 2006.

WANG, N. N.; WANG, Y.; CHENG, H.; FU, M.; TAO, Z.; WU, W. 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.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, Essex, v.91, n.3, p.283-287, Feb. 2004.

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

WOLTZ, C.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Characterization of acidic properties of sulfated zeolite Beta. **Studies in Surface and Catalysis**, France, v.158, p.1763-1770, 2005.

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

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste water oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A General**, Amsterdam, v.353, n.2, p.203-212, Feb. 2009.

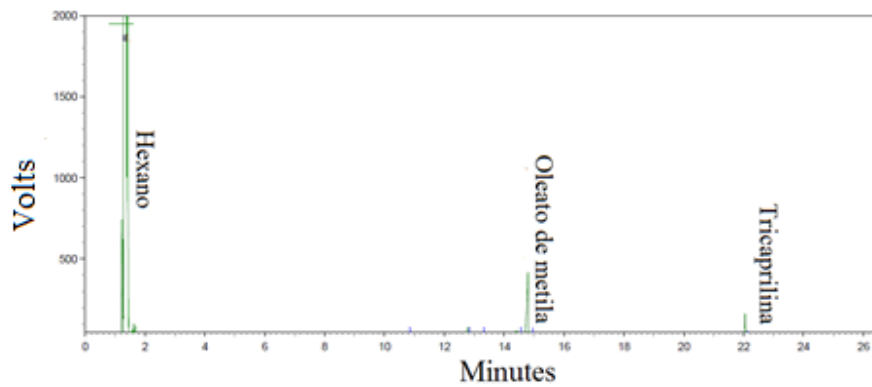
YAN, L. et al. Fatty acid methyl ester synthesis catalyzed by solid superacid catalyst SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/La<sup>3+</sup>. **Applied Energy**, London, v.87, n.1, p.156-159, Jan. 2010.

YU, H.; FANG, H.; ZHANG, H.; Li, B.; DENG, F. 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.

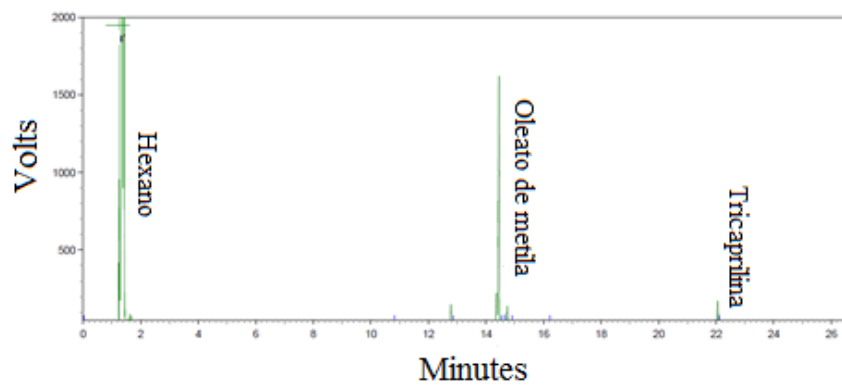
## APÊNDICES

### Apêndice 1 Cromatogramas

Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/10 com 7,5% de catalisador para a OC



Cromatograma do oleato de metila obtido pela esterificação do ácido oleico com metanol na razão molar de 1/30 com 9 % de catalisador para o S/OC-OW 2.



## Apêndice 2

Preparo da solução do padrão interno (tricaprilina) na concentração de 10g L<sup>-1</sup>.

$$\begin{array}{l} 10 \text{ g} \quad \text{—————} 1000 \text{ mL} \\ X \quad \quad \quad \text{—————} 50 \text{ mL} \end{array}$$

$$X = 0,5 \text{ g}$$

$$d_{\text{tricaprilina}} = \frac{m}{V} \Rightarrow \frac{0,956 \text{ g}}{V} = \frac{0,5 \text{ g}}{V} \Rightarrow V = 0,523 \text{ mL}$$

## Apêndice 3

## Cálculos realizados para construção da curva analítica

Para a construção da curva analítica preparou-se uma solução estoque de  $10 \text{ g L}^{-1}$  do padrão de oleato de metila em hexano. A partir desta solução foram realizadas diluições nas concentrações de 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e  $7,0 \text{ g L}^{-1}$ . A seguir estão representados os cálculos realizados para a construção da curva analítica.

$$\begin{array}{l} 10 \text{ g} \text{ ————— } 1000 \text{ mL} \\ X \text{ ————— } 25 \text{ mL} \end{array}$$

$$X = 0,25 \text{ g}$$

$$d_{\text{oleato de metila}} = \frac{m}{v} \Rightarrow \frac{0,87 \text{ g mL}^{-1}}{v} = \frac{0,25 \text{ g}}{v} \Rightarrow v = 0,2874 \text{ mL oleato de metila}$$

Diluição para a solução de  $1 \text{ g L}^{-1}$

$$M_1 \times V = M_2 \times V_2$$

$$1 \times 10 = 10 \times V_2$$

$$V = 0,25 \text{ mL oleato de metila}$$

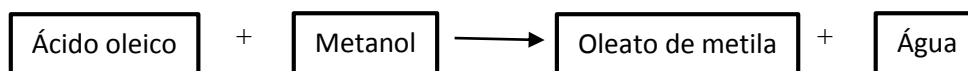
Obs.: As demais diluições foram realizadas da mesma maneira.

## Apêndice 4

Cálculo das condições empregadas na realização das reações de esterificação do ácido oleico com metanol, através do planejamento fatorial completo.

Observação: Em todas as razões molares o volume de metanol foi mantido fixo em 5 mL, já o volume de ácido oleico foi variado de acordo com a razão molar requerida.

Razão molar 1:30



MM (282,47 g mol<sup>-1</sup>)  
mol<sup>-1</sup>)  
d (0,89 g mL<sup>-1</sup>)

MM (32 g mol<sup>-1</sup>)  
d(0,80 g mL<sup>-1</sup>)

MM (296,50 g

$$\Rightarrow \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols}_{\text{ác. oleico}}}{\text{n}^\circ \text{ de mols}_{\text{metanol}}} \Rightarrow \frac{1}{30}$$

$$\Rightarrow \frac{1\text{g}}{282,47\text{g mol}^{-1}} \times \frac{32\text{g mol}^{-1}}{m} = 0,033 \Rightarrow \boxed{m_{\text{álcool}} = 3,43\text{g}}$$

$$\frac{d_{\text{metanol}} = m}{v} \Rightarrow \frac{0,80 = m}{5} \Rightarrow \boxed{4\text{g}_{\text{metanol}}}$$

$$\begin{array}{l} 1\text{g}_{\text{ác. oleico}} \text{ ————— } 3,33\text{g}_{\text{metanol}} \\ X \text{ ————— } 4,00\text{g}_{\text{metanol}} \end{array}$$

$$\boxed{X = 1,20\text{g}_{\text{ác. oleico}}}$$

$$\frac{d_{\text{ác. oleico}} = m}{v} \Rightarrow \frac{0,89 = 1,20 \text{ g}}{v} \Rightarrow \boxed{v = 1,35 \text{ mL}_{\text{ác. oleico}}}$$

Massa de catalisador

5%

$$\begin{array}{l} 1,35 \text{ g} \text{ ————— } 100\% \\ X \text{ ————— } 5\% \end{array}$$

$$\boxed{X = 0,0027_{\text{cat}}}$$

10%

$$\begin{array}{l} 1,35 \text{ g} \text{ ————— } 100\% \\ X \text{ ————— } 10\% \end{array}$$

$$\boxed{X = 0,135\text{g}_{\text{cat}}}$$

Obs: As demais razões molares (1:10 e 1:15) os cálculos foram realizados da mesma forma.