



SARA SILVEIRA VIEIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA
ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS
LIVRES UTILIZANDO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS ÁCIDOS**

LAVRAS - MG

2011

SARA SILEIRA VIEIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS
GRAXOS LIVRES UTILIZANDO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS ÁCIDOS**

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

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS – MG

2011

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

Vieira, Sara Silveira.

Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres
utilizando catalisadores heterogêneos ácidos / Sara Silveira Vieira. –
Lavras : UFLA, 2011.

117 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

1. Biocombustível. 2. Zeólita. 3. Óxido de lantânio. 4. Ácido
oléico. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 660.2995

SARA SILVEIRA VIEIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS
GRAXOS LIVRES UTILIZANDO CATALISADORES
HETEROGÊNEOS ÁCIDOS**

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

APROVADA em 25 de fevereiro de 2011.

Dra. Carla Eponina Hori

UFU

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

LAVRAS – MG

2011

*Aos meus pais, **Dircéa e Vicente**, por terem sempre acreditado e confiado em mim, especialmente a minha mãe, por ter sido minha força, minha muralha, minha protetora e por nunca ter deixado que eu desistisse. Amo vocês.*

*Ao meu irmão, **Samir**, pelo incentivo e força nos momentos difíceis. Amo você.*

*Ao meu noivo, **Alexandre**, meu porto seguro, pelo carinho, força, apoio e amizade. Muito obrigada por tudo que sempre fez por mim. AMO VOCÊ.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora, por terem iluminado e guiado o meu caminho até a vitória deste dia.

A minha orientadora, professora Zuy Maria Magriotis, a quem agradeço pela confiança, pelos ensinamentos e, principalmente, por sua amizade e carinho. MUITO OBRIGADA!

Às professoras Adelir Aparecida Saczk e Maria das Graças Cardoso, por tudo que fizeram por mim nestes seis anos de UFLA e, em especial, pela confiança. Ao professor Teodorico de C. Ramalho (Teo), por todas as conversas e conselhos nas horas certas e a todos os demais professores do Departamento de Química, pela dedicação, amizade e conhecimentos transmitidos.

À professora Carla e ao professor Luiz Carlos, por terem aceitado o convite para participarem da banca examinadora.

Aos colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela amizade e ajuda nos momentos difíceis. Aos amigos do laboratório, por todos os bons momentos que vivemos juntos, especialmente a Cris por tudo que fez para poder me ajudar.

A minha amiga e companheira de república e laboratório, Nadiene, pela amizade durante todos estes anos de convivência, sempre me apoiando e incentivando e também pela ajuda na parte experimental do trabalho. Aos meus amigos Luiz Gustavo e Letícia que, mesmo de longe, sei que nunca deixaram de torcer por mim.

Aos meus queridos avós João e Nazaré (meus pais também), que sempre estiveram ao meu lado; aos meus tios Ronaldo e Simone, que sempre me apoiaram e aos meus queridos primos Gabriel e Júlia que nada mais são que meus “irmãozinhos caçulas”. A toda a minha família que, em todos os momentos, torceu por mim.

Ao professor Pedro A. Arroyo, da Universidade Estadual de Maringá, pela amostra da zeólita HZSM-5.

Ao professor Victor Luiz Teixeira da Silva, do NUCAT/PEQ/COPPE, pelas análises de adsorção e dessorção de N₂.

Ao Dr. Fábio Bellot Noronha, do Instituto Nacional de Tecnologia, pela realização das análises de FTIR de piridina.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química pela oportunidade e ao CNPq, pela concessão da bolsa.

Aos funcionários do Departamento de Química, especialmente a Shirley, por toda atenção. E a todos que, durante estes anos, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste sonho, MUITO OBRIGADA!

“Posso ter defeitos, viver ansiosa e ficar irritada algumas vezes, mas não me esqueço de que minha vida é a maior empresa do mundo. E que posso evitar que ela vá à falência.

Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.

Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar um autor da própria história. É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua 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

A produção do biodiesel por transesterificação básica homogênea apresenta sérios inconvenientes que limitam a sua produção e aumentam o seu custo. Dessa forma, novas rotas para a obtenção deste biocombustível tornam-se importantes para o processo, principalmente quando se têm óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres. Neste trabalho avaliou-se o uso dos catalisadores ácidos heterogêneos La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, HZSM-5 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, em reações de esterificação do ácido oleico em meio metílico para a produção de oleato de metila. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por ATG/DTA, BET, MEV, FTIR e FTIR-piridina. Para as reações de esterificação foram variados os seguintes parâmetros: $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$, % de catalisador e temperatura. A caracterização estrutural dos materiais (BET) mostrou que o processo de sulfatação levou a uma redução nos valores de área superficial do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ e, de área superficial, volume e diâmetro de poros do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$. O FTIR mostrou bandas características dos materiais e o FTIR-piridina indicou a presença de sítios de Brønsted fortes nos materiais sulfatados. Nos testes catalíticos, a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou nas reações. As melhores condições reacionais foram: 10% de catalisador, temperatura de 100°C e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:20 para a HZSM-5, e 1:5 para os demais catalisadores. Nestas condições, as conversões foram de: 67%, 96%, 80% e 100%, para o La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, HZSM-5 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, respectivamente. Os valores de energia de ativação encontrados foram condizentes com as conversões obtidas. O La_2O_3 e a HZSM-5 apresentaram desativação no período de 24 horas. As amostras de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ não foram desativadas. O teste de reuso mostrou que o processo de regeneração dos catalisadores não foi efetivo e que novos estudos precisam ser realizados, pois, como mostrado no FTIR dos materiais, após o terceiro reuso bandas características da molécula de oleato de metila encontravam-se sobre a estrutura dos catalisadores. Os testes catalíticos mostraram que os catalisadores usados neste trabalho têm grande potencial para a utilização nas reações de esterificação para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Esterificação. Catalisadores heterogêneos ácidos.

ABSTRACT

The production of biodiesel by basic homogeneous transesterification presents serious inconvenients that limit its production and increase its cost. Thus, new ways for obtaining this biofuel become important for the process, mainly when there are vegetable oils with high contents of free fatty acids. In this work, the use of heterogeneous acids catalysts La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, HZSM-5 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ was evaluated in reactions of esterification of oleic acid in methyl medium for the production of methyl oleate. The synthesized catalysts were characterized by ATG/DTA, BET, MEV, FTIR and FTIR-pyridine. For the reactions of esterification the following parameters were varied: $M_{\text{ac.oleic}}/M_{\text{methanol}}$, % of catalyst and temperature. The structural characterization of (BET) materials showed the process of sulfation conducted to a reduction in the values of superficial area of $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, and of superficial area, volume and pores diameters of $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$. FTIR showed characteristic bands of the materials, and FTIR-pyridine indicated the presence of strong Brønsted sites in the sulfated materials. In the catalytic tests, the temperature was a parameter that influenced in the reactions the most. The best reactional conditions were: 10% of catalyst, temperature of 100°C and $M_{\text{ac.oleic}}/M_{\text{methanol}}$ of 1:20 for HZSM-5, and 1:5 for the other catalysts. Under these conditions the conversions were of: 67, 96, 80 and 100% for La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, HZSM-5 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ respectively. The values of activation energy found were in keeping with the conversions obtained. La_2O_3 and HZSM-5 presented inactivation in the period of 24 hours. The samples of $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ were not inactivated. The reuse test showed the process of catalysts regeneration was not effective and new studies need to be realized because as it was presented in the FTIR materials after the third reuse characteristic bands of the molecule of methyl oleate, they were on the structure of catalysts. The catalytic tests showed the catalysts used in this work have a high potential for the usage in the reactions of esterification for the production of biodiesel.

Keywords: Biodiesel. Esterification. Heterogeneous acids catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Exemplos de ésteres alquílicos que compõem o biodiesel: (a) oleato de metila, (b) linolenato de metila, (c) linoleato de metila, (d) palmitato de metila e (e) estearato de metila.....	22
Figura 2	Esquema de uma reação de transesterificação.....	24
Figura 3	Etapas da reação de transesterificação.....	25
Figura 4	Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted.....	28
Figura 5	Tipos de seletividade de forma das zeólitas: (a) seletividade de reagente, (b) seletividade de produto e (c) seletividade do estado de transição (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).....	39
Figura 6	Tipologias estruturais básicas, estruturas microporosas e dimensões de poros das zeólitas X, Y, ZSM-12 e ZSM-5 (WEITKAMP, 2000).....	41
Figura 7	Estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5, ilustrando um Al substituinte com um átomo de hidrogênio ocupando o sítio de troca iônica associado. Adaptado de Cundy e Cox (2003).....	42
Figura 8	Representação da estrutura da zeólita ZSM-5 (MIGNONI; DETONI; PERGHER, 2007).....	43
Figura 9	Fotomicrografia MEV do La_2O_3	62
Figura 10	Fotomicrografia MEV do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$	63
Figura 11	Fotomicrografia MEV da HZSM-5.....	64
Figura 12	Fotomicrografia MEV da $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$	65
Figura 13	Estruturas do grupo sulfato: a) coordenada, (quelato); b) coordenada, (ponte); c) sulfato livre. Adaptado de Noda et al. (2005).....	71
Figura 14	Sítios ácidos presentes nas zeólitas. Adaptado de Luna e Schuchardt (2001).....	74
Figura 15	Representação de como os grupos sulfatos estariam ligados ao La^{3+} (M). Adaptado de Noda et al. (2005).....	75
Figura 16	Esquema de como o La^{3+} estaria na estrutura da HZSM-5. Adaptado de Xue et al. (2010).....	77
Figura 17	Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxidos metálicos sulfatados (NODA et al., 2005).....	81
Figura 18	Representação esquemática de um possível mecanismo de esterificação de ácidos graxos com metanol. Adaptado de Yan, Salley e Ng (2009).....	95

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	ATG dos catalisadores: La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D).....	61
Gráfico 2	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da HZSM-5 (A) e da $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (B)	68
Gráfico 3	Curvas de distribuição de diâmetro de poro, de acordo com o método BJH para HZSM-5 (A) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (B).	69
Gráfico 4	FTIR do La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B)	70
Gráfico 5	FTIR da HZSM-5 (A) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (B).....	71
Gráfico 6	FTIR da molécula básica de piridina adsorvida sobre La_2O_3 (A) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B)	75
Gráfico 7	FTIR da molécula básica de piridina adsorvida sobre HZSM-5 (A) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (B).....	76
Gráfico 8	Avaliação do desempenho dos catalisadores preparados nas condições de 1:10, 10% a 100°C: sem catalisador (Δ), La_2O_3 ($\circ$), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ ($\bullet$), HZSM-5 ($\square$) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ($\blacksquare$) ..	80
Gráfico 9	Influência da quantidade de catalisador (La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D)) na conversão de ácido oleico a oleato de metila nas condições reacionais $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:10, $T = 100^\circ\text{C}$. Quantidade de catalisador: sem catalisador ($\square$), 5% ($\bullet$), 10% (Δ) e 20% ($\blacksquare$).....	83
Gráfico 10	Influência da quantidade de catalisador (La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D)) na conversão de ácido oleico a oleato de metila nas condições reacionais $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:5, $T = 100^\circ\text{C}$. Quantidade de catalisador: sem catalisador ($\square$), 5% ($\bullet$), 10% (Δ) e 20% ($\blacksquare$).....	85
Gráfico 11	Influência da quantidade de catalisador (La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D)) na conversão de ácido oleico a oleato de metila nas condições reacionais $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:20, $T = 100^\circ\text{C}$. Quantidade de catalisador: sem catalisador ($\square$), 5% ($\bullet$), 10% (Δ) e 20% ($\blacksquare$).....	86
Gráfico 12	Influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ (1:5 (Δ), 1:10 ($\blacksquare$) e 1:20 ($\bullet$)) usando 5% (A), 10% (B), 20% (C) de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre La_2O_3 a 100°C	88
Gráfico 13	Influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ (1:5 (Δ), 1:10 ($\blacksquare$) e 1:20 ($\bullet$)) usando 5% (A), 10% (B), 20% (C) de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, a 100°C	89

Gráfico 14	Influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ (1:5 (Δ), 1:10 ($\blacksquare$) e 1:20 ($\bullet$)) usando 5% (A), 10% (B), 20% (C) de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre HZSM-5 a 100°C	90
Gráfico 15	Influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ (1:5 (Δ), 1:10 ($\blacksquare$) e 1:20 ($\bullet$)) usando 5% (A), 10% (B), 20% (C) de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ a 100°C	91
Gráfico 16	Influência da temperatura (50°C (Δ), 75°C ($\bullet$) e 100°C ($\blacksquare$)) na atividade do La_2O_3 (A-10% e B-20% e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ - 1:5) e do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (C-10% e D-20% e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ - 1:5)	93
Gráfico 17	Influência da temperatura (50°C (Δ), 75°C ($\bullet$) e 100°C ($\blacksquare$)) na atividade da HZSM-5 (A-10% e B-20% e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ - 1:20) e do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (C-10% e D-20% e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ - 1:5).....	94
Gráfico 18	Melhores condições otimizadas para cada catalisador. La_2O_3 ($\circ$), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ ($\bullet$), HZSM-5 ($\square$) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ($\blacksquare$) ..	98
Gráfico 19	Influência do tempo na atividade dos catalisadores. La_2O_3 ($\circ$), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ ($\bullet$), HZSM-5 ($\square$) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ($\blacksquare$).....	103
Gráfico 20	Teste de reuso dos catalisadores nas melhores condições reacionais (La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D)).....	105
Gráfico 21	FTIR do padrão de oleato de metila e dos catalisadores após o terceiro reuso	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Força da ligação da piridina adsorvida em sítios de Lewis e Brønsted	35
Tabela 2	Características estruturais de algumas zeólitas	40
Tabela 3	Conversão de ácido graxo livre e TPD-NH ₃ das zeólitas HMFI e HMOR com diferentes razões Si/Al. Adaptado de Chung, Chan e Park (2008).....	52
Tabela 4	Propriedades físico-química das zeólitas	53
Tabela 5	Resultados da caracterização da superfície dos catalisadores	67
Tabela 6	Atribuições de IV da rede das zeólitas (FLANIGEN, 1976)	72
Tabela 7	Melhores condições encontradas para cada catalisador testado	98
Tabela 8	Parâmetros cinéticos determinados para cada catalisador.....	100
Tabela 9	Parâmetros de Arrhenius para a reação de esterificação do ácido oléico e metanol	102
Tabela 10	Análise dos dados de conversão com 7 e 24 horas de reação	103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	Aspectos sociais e ambientais para a produção de combustíveis alternativos	19
2.2	Biodiesel	20
2.3	Processos utilizados para a produção do biodiesel	23
2.3.1	Transesterificação	24
2.3.2	Reação de esterificação	26
2.4	Catálise	29
2.5	Os catalisadores heterogêneos	30
2.6	A acidez dos catalisadores sólidos heterogêneos	32
2.6.1	TPD-NH₃	34
2.6.2	Espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida	35
2.7	Óxidos sulfatados - sólidos superácidos	35
2.8	As Zeólitas e a ZSM-5	37
2.9	Os metais de terras raras – Lantânio	44
2.10	Catalisadores heterogêneos alternativos para a produção de biodiesel	46
3	MATERIAL E MÉTODO	54
3.1	Preparações dos catalisadores	54
3.2	Caracterizações físico-químicas dos catalisadores	55
3.2.1	Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	55
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
3.2.3	Determinação da área superficial específica, volume e tamanho dos poros (BET)	55
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	56
3.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho de piridina (FTIR-piridina)	56
3.3	Obtenção do biodiesel - testes catalíticos	56
3.4	Reciclagem dos catalisadores	57
3.5	Síntese do padrão de oleato de metila	58
3.6	Análises cromatográficas	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	Caracterizações físico-químicas dos catalisadores	60
4.1.1	Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	60
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61

4.1.3	Determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros (BET)	66
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	69
4.1.5	Espectroscopia na região do infravermelho de piridina (FTIR-piridina).....	73
4.2	Processo catalítico heterogêneo para a obtenção do biodiesel.....	78
4.2.1	Avaliação da melhor quantidade de catalisador.....	82
4.2.2	Avaliação da melhor $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ para a reação	87
4.2.3	Influência da temperatura na reação de esterificação	92
4.2.4	Melhores condições para cada catalisador	97
4.2.5	Determinação da ordem da reação para cada sistema.....	99
4.2.6	Determinação da energia de ativação dos sistemas	101
4.2.7	Avaliação da estabilidade dos catalisadores.....	102
4.2.8	Teste de reuso nas melhores condições	104
4.2.9	Caracterização dos catalisadores após os testes catalíticos	106
5	CONCLUSÕES	108
	REFERÊNCIAS	110

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de combustíveis de origem fóssil tem contribuído significativamente para o aumento dos problemas ambientais que afligem a sociedade moderna. Necessidades como racionalização de formas de utilização de energias não renováveis, aprimoramento de processos de produção industrial e desenvolvimento de métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente têm incentivado diversos estudos.

A energia é um fator determinante para o desenvolvimento econômico de um país e a crise energética aumenta a urgência de pesquisas nesta área. Nesse cenário, destaca-se a produção do biodiesel, que é uma alternativa viável, em termos de combustível renovável. O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos obtidos principalmente a partir da transesterificação dos triglicerídeos e/ou esterificação de ácidos graxos, presentes em óleos vegetais ou gordura animal. A reação, normalmente, é conduzida na presença de um álcool de cadeia pequena (normalmente metanol ou etanol) e de um catalisador adequado.

Industrialmente, a produção de biodiesel resulta de um processo catalítico homogêneo em que a transesterificação do óleo vegetal é realizada com metanol e, em geral, na presença de hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. Estes catalisadores têm baixo custo e fornecem altos níveis de conversão do triglicerídeo ao éster correspondente. Entretanto, para teores de ácidos graxos livres maiores que 1%, esta estratégia torna-se impraticável devido ao consumo excessivo do catalisador e à perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel, devido à formação de sabão que impede a separação final do biodiesel da glicerina (GAN et al., 2010). A estratégia ideal para estes materiais é a de converter ambas as frações (ácidos graxos livres e triglicerídeos) em biodiesel e, para alcançar este objetivo, outra reação, a esterificação dos ácidos graxos livres, pode ser conduzida, seguida de uma etapa

de transesterificação alcalina em meio homogêneo para produzir ésteres alquílicos a partir dos triglicerídeos remanescentes (GERPEN, 2005).

A reação de esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um álcool na presença de um catalisador ácido. Os catalisadores homogêneos, usualmente ácidos minerais fortes, apresentam excelentes rendimentos reacionais, mas são associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificultarem a separação dos produtos. Dessa forma, o desafio tecnológico para o desenvolvimento do processo de obtenção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos é o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos que apresentem alta atividade, fácil separação dos produtos e que não apresentem corrosividade para os equipamentos.

Para ser possível que sólidos ácidos possam ser utilizados como catalisadores em processos industriais é necessário que eles apresentem estabilidade nas condições operacionais, resistência térmica e mecânica, alta área superficial específica e elevada atividade e seletividade. Assim sendo, são encontrados, na literatura, trabalhos abordando diversos sólidos, como as zeólitas e os óxidos sulfatados. Muitos destes estudos visam aumentar a estabilidade e melhorar as propriedades texturais destes materiais, assim como também desenvolver novos sólidos que possam vir a ser usados como catalisadores heterogêneos eficientes (PEREIRA, 2004).

Os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, uma vez que facilitam a separação do catalisador dos produtos, permitindo sua regeneração e reutilização, além de diminuir a corrosão dos reatores, evitar o descarte de lodos ácidos para o meio ambiente e diminuir o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos (ZHANG et al., 2010), o que os caracterizam como ambientalmente “amigáveis” ou “corretos” (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006; SEJIDOV; MANSOORIB; GOODARZIAN, 2005).

Diante disso, este trabalho foi realizado com o objetivo de testar catalisadores ácidos heterogêneos em reações de esterificação que possibilitem a maior porcentagem de conversão de ácido graxo ao éster metílico correspondente. Para este estudo foi escolhida a reação de esterificação do ácido oleico com metanol pela simplicidade desta reação para a separação dos produtos. Escolheu-se o álcool metílico, pois, apesar de sua toxicidade, sua reação com o ácido graxo é garantida. Dentre os ácidos graxos, foi escolhido o ácido oleico, pois a reação de esterificação deste ácido com o metanol produz o oleato de metila, que é um dos produtos existentes no biodiesel. Como catalisadores heterogêneos foram testados no processo o óxido de lantânio puro (La_2O_3) e sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$), a zeólita HZSM-5 pura e o óxido de lantânio sulfatado suportado em HZSM-5 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$).

Entre os objetivos específicos do trabalho destacam-se:

- a) preparação dos catalisadores;
- b) caracterização química e estrutural dos catalisadores;
- c) avaliação da influência dos parâmetros: temperatura reacional, razão em massa de metanol e ácido oleico ($M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$) e quantidade de catalisador na conversão do ácido oleico a oleato de metila.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aspectos sociais e ambientais para a produção de combustíveis alternativos

A maior parte de toda energia consumida no planeta vem do petróleo, do carvão e do gás natural. No entanto, essas fontes são limitadas e com perspectivas de esgotamentos futuros, o que torna a busca por fontes alternativas de energia um assunto de suma importância (JIMENEZ-MORALES et al., 2010; SCHUCHARDDT; SERCHEL; VARGAS, 1998).

O século XX pode ser caracterizado como o século do petróleo. Isto porque a sociedade moderna acostumou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria prima não renovável, na forma de combustíveis e produtos químicos de uso diário, como a gasolina e os plásticos. No entanto, após a crise energética da década de 1970, em virtude de sucessivos aumentos no preço do petróleo e da iminência do esgotamento desta fonte de energia, aliado a uma consciência ambiental crescente, tornou-se emergencial o desenvolvimento de uma matriz energética sustentável, baseada em combustíveis alternativos renováveis (GALEMBECK; BARBOSA; SOUZA, 2009; GOLDEMBERG, 2009; MARQUES et al., 2010).

Desde a sua descoberta, o biodiesel tem sido o foco de pesquisas e investimentos tanto em universidades, quanto por parte de governos e indústrias, como um combustível alternativo renovável para o diesel de petróleo. A produção do biodiesel tem tido um interesse crescente em todo o mundo devido às flutuações dos preços do petróleo, aos benefícios ambientais associados à sua combustão e a um maior potencial para o desenvolvimento regional de países como o Brasil (GAN et al., 2010). O biodiesel é renovável, não-tóxico, biodegradável, possui índices de compostos de enxofre emitidos praticamente

nulos, incentiva a economia e o desenvolvimento rural e ainda apresenta maior número de cetano e ponto de fulgor (MARQUES et al., 2010; VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010; ZHANG et al., 2010).

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

A utilização do biodiesel permite também o estabelecimento de um ciclo de carbono mais balanceado, isto é, o CO₂ (principal responsável pelo efeito estufa) liberado com a queima do combustível no motor é absorvido pela fotossíntese durante o crescimento das próximas safras de biomassa das quais se produzirão o álcool e o óleo.

2.2 Biodiesel

Os combustíveis provenientes de fontes renováveis, como a biomassa, constituem uma das alternativas mais promissoras, principalmente nos países com grandes extensões territoriais e com clima propício para a atividade agrícola, como é o caso do Brasil. O biodiesel é um combustível que pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e também a partir de gordura animal e resíduos de óleo de fritura. A história do biodiesel teve início nos finais do século XIX, quando Rudolf Diesel descobriu que os óleos

vegetais poderiam ser utilizados como combustíveis. Em 1896, na exposição mundial de Paris, Diesel demonstrou um protótipo de um motor movido a óleo de amendoim, cuja eficiência foi de 26% (DEMIRBAS, 2007; PINTO et al., 2005; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Biodiesel é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos desde que atendam a certos parâmetros de qualidade. Além de esses ésteres serem derivados de fontes biológicas como plantas e animais, atuam como um combustível substituto ao diesel de petróleo, com desempenho muito próximo, não exigindo modificações nos motores (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Existem várias opções de fontes de óleo vegetal. No Brasil, a principal fonte para a produção de biodiesel é o óleo de soja. No entanto, outras fontes, tais como girassol, pinhão-manso, amendoim, algodão, dendê e coco de babaçu, entre outras, podem ser utilizadas em um futuro próximo, uma vez que seus cultivos podem atingir uma grande escala (PINTO et al., 2005).

Quimicamente, o biodiesel é constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos, que podem ser obtidos por meio da transesterificação de triglicerídeos, ou da esterificação de ácidos graxos, ambos na presença de um álcool de cadeia curta, como o etanol ou metanol e de um catalisador ácido ou básico (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009; GAN et al., 2010; JIMENEZ-MORALES et al., 2010; MA; HANNA, 1999; MARQUES et al., 2010). Algumas moléculas possíveis de serem encontradas no biodiesel podem ser observadas na Figura 1.

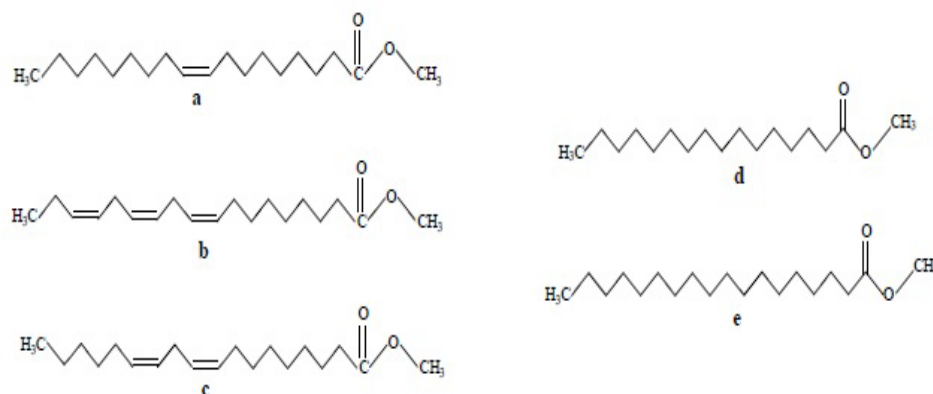


Figura 1 Exemplos de ésteres alquílicos que compõem o biodiesel: (a) oleato de metila, (b) linolenato de metila, (c) linoleato de metila, (d) palmitato de metila e (e) estearato de metila

A fonte de álcool, em geral, são alcoóis de cadeia curta, como o metanol e o etanol. As vantagens do metanol em relação ao etanol são: ausência de água, menor cadeia e maior polaridade (OLIVEIRA et al., 2010; PINTO et al., 2005). O uso de metanol é mais vantajoso também sob os aspectos da produção e purificação dos ésteres.

No Brasil, entretanto, o etanol da cana-de-açúcar tem grande potencial como uma fonte de álcool, uma vez que pode aliar sua não toxicidade com uma maior disponibilidade. Do ponto de vista econômico, o etanol se sobressai frente ao metanol, principalmente por ser de origem renovável (obtido, principalmente, da cana-de-açúcar) e sua produção poder gerar empregos no campo e ganhos no mercado de carbono (OLIVEIRA et al., 2010; PINTO et al., 2005). Segundo dados publicados pela Companhia Nacional do Abastecimento - CONAB (2011), no terceiro levantamento da safra 2010/2011 de cana-de-açúcar, serão produzidos aproximadamente 27,39 bilhões de litros de etanol, um total 15,4% maior do que os 17,46 bilhões de litros produzidos em 2009/2010. No entanto, sua aplicação nos processos tecnológicos para a produção de biodiesel

empregada atualmente pela indústria requer a utilização do álcool anidro, o que encarece os custos da produção.

2.3 Processos utilizados para a produção do biodiesel

O artigo 4º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define biodiesel como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. De acordo com esta definição, não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica para a sua síntese, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos tanto pelo processo de transesterificação como pelo processo de esterificação (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

O processo de transesterificação é preferível à esterificação devido à maior disponibilidade de matérias-primas naturais ricas em triglicerídeos, mas o processo de esterificação tem sua importância por ser um processo alternativo, pois possibilita a utilização de matérias ricas em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando os óleos brutos, borras ácidas, óleos usados em frituras e ainda produtos de origem animal, como a banha ou o sebo (JUAN; ZHANG; YARMO, 2007; MARCHETTI; ERRAZU, 2008; XU et al., 2008). Esses materiais graxos apresentam menor custo agregado em relação à matéria utilizada no processo de transesterificação (CARDOSO; NEVES; SILVA, 2008).

2.3.1 Transesterificação

Na reação de transesterificação, o triglicerídeo reage com três moléculas de álcool na presença de um catalisador para a obtenção de ésteres (o biodiesel) e, ainda, como coproduto a glicerina. Esta reação é reversível e seu rendimento depende essencialmente da relação molar entre o óleo e o álcool, da temperatura de reação, do álcool utilizado, da quantidade e do tipo de catalisador (ácido ou base forte) e também do tempo de reação (MA; HANNA, 1999; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

A estequiometria da reação de transesterificação requer que a relação seja de 3:1 de álcool em relação ao triglicerídeo, como pode ser observado na Figura 2, podendo-se utilizar proporções superiores, de forma a obter elevada produção de ésteres. Como se trata de uma reação reversível, o álcool, normalmente, é usado em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos (MA; HANNA, 1999).

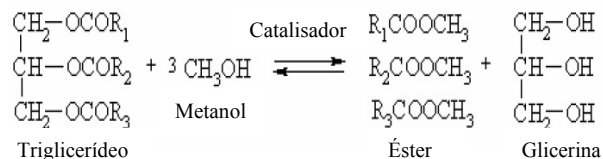


Figura 2 Esquema de uma reação de transesterificação

A transesterificação consiste de etapas consecutivas de reações reversíveis, conforme apresentado na Figura 3. Na primeira etapa, o triglicerídeo reage com uma molécula de álcool produzindo diglicerídeo e a primeira molécula de éster de ácido graxo. Na segunda etapa, o diglicerídeo reage com outra molécula de álcool produzindo monoglicerídeo e a segunda molécula do éster. A última etapa consiste na reação do monoglicerídeo com outra molécula

de álcool, produzindo a última molécula de éster do ácido graxo e formando a glicerina (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

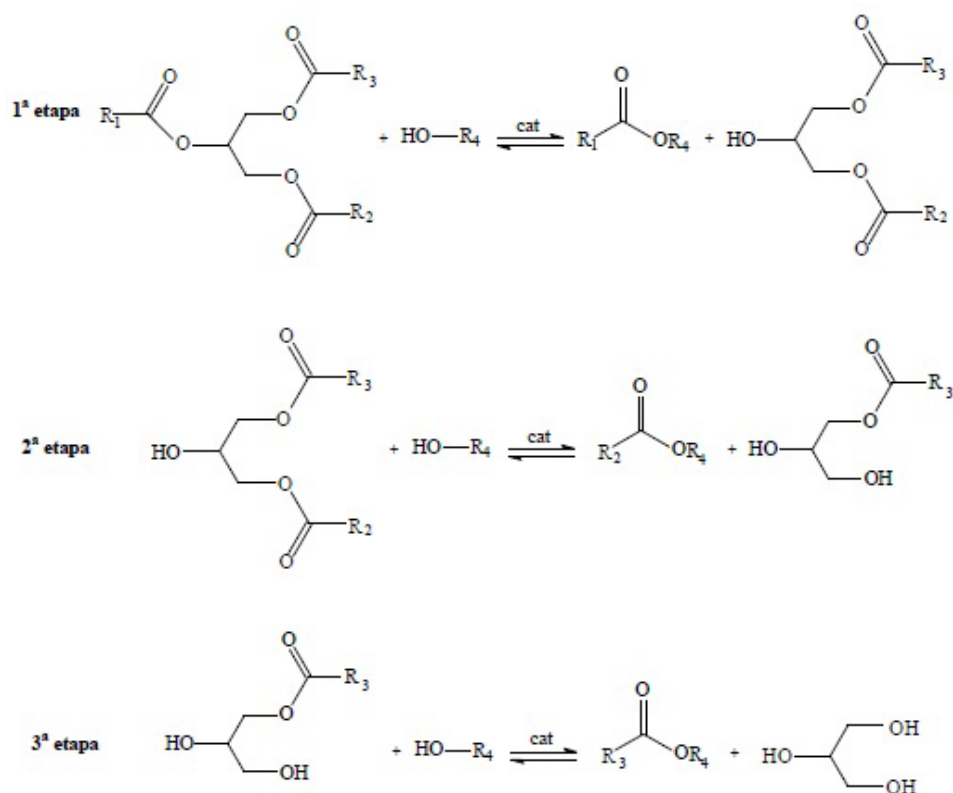


Figura 3 Etapas da reação de transesterificação

A transesterificação pode ser conduzida por catalisadores ácidos ou básicos, tanto em condições homogêneas quanto heterogêneas. Normalmente, são utilizados catalisadores homogêneos alcalinos, como o hidróxido de sódio. No entanto, catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, também podem ser usados (PINTO et al., 2005).

Entretanto, para teores de ácidos graxos livres maiores que 1%, esta estratégia torna-se impraticável, devido ao consumo excessivo do catalisador e à

perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel devido à formação de sabão que impede a separação final do biodiesel da glicerina (GAN et al., 2010). A estratégia ideal para estes materiais é a de converter ambas as frações (ácidos graxos livres e triglicerídeos) em biodiesel. Para este objetivo, duas reações podem ser conduzidas sequencialmente: uma etapa de esterificação dos ácidos graxos livres seguida de uma etapa de transesterificação alcalina em meio homogêneo para produzir ésteres alquílicos simples a partir dos triglicerídeos remanescentes (GERPEN, 2005).

2.3.2 Reação de esterificação

A produção do biodiesel por transesterificação básica homogênea apresenta sérios inconvenientes que limitam a sua produção e aumentam o seu custo. Dentre estes, podem-se destacar a elevada corrosão dos reatores, a lenta e incompleta separação dos ésteres da fase que contém glicerol, além da inconveniente reação de saponificação, favorecida principalmente quando o teor de ácidos graxos livres é maior que 1,0% (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010; LAM; LEE; MOHAMED, 2009). Dessa forma, novas rotas para a obtenção do biodiesel tornam-se importantes para o processo, principalmente quando se tem óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres.

A formação de ésteres por meio da reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido é chamada esterificação e vem sendo considerada outra rota promissora para a obtenção de biodiesel (ARANDA et al., 2009). As reações para a produção de ésteres já encontram diversas aplicações industriais como na produção de perfumes, aromatizantes, plásticos, produtos farmacêuticos e plastificantes (RAMESH; PRAKASH; BHAT, 2010).

Apesar de esta reação ser um processo antigo, ainda existem muitas pesquisas por catalisadores que alcancem objetivos, como:

- a) realizar as reações em quantidades equimolares dos reagentes em vez de usar um deles em excesso;
- b) realizar a reação em temperaturas menores e em condições mais brandas;
- c) desenvolver catalisadores que possam ser facilmente removidos do meio reacional e reutilizados (OTERA, 2001).

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

Sendo a reação de esterificação um processo reversível, o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Na reação de esterificação, o ácido graxo é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster, como demonstrado na Figura 4.

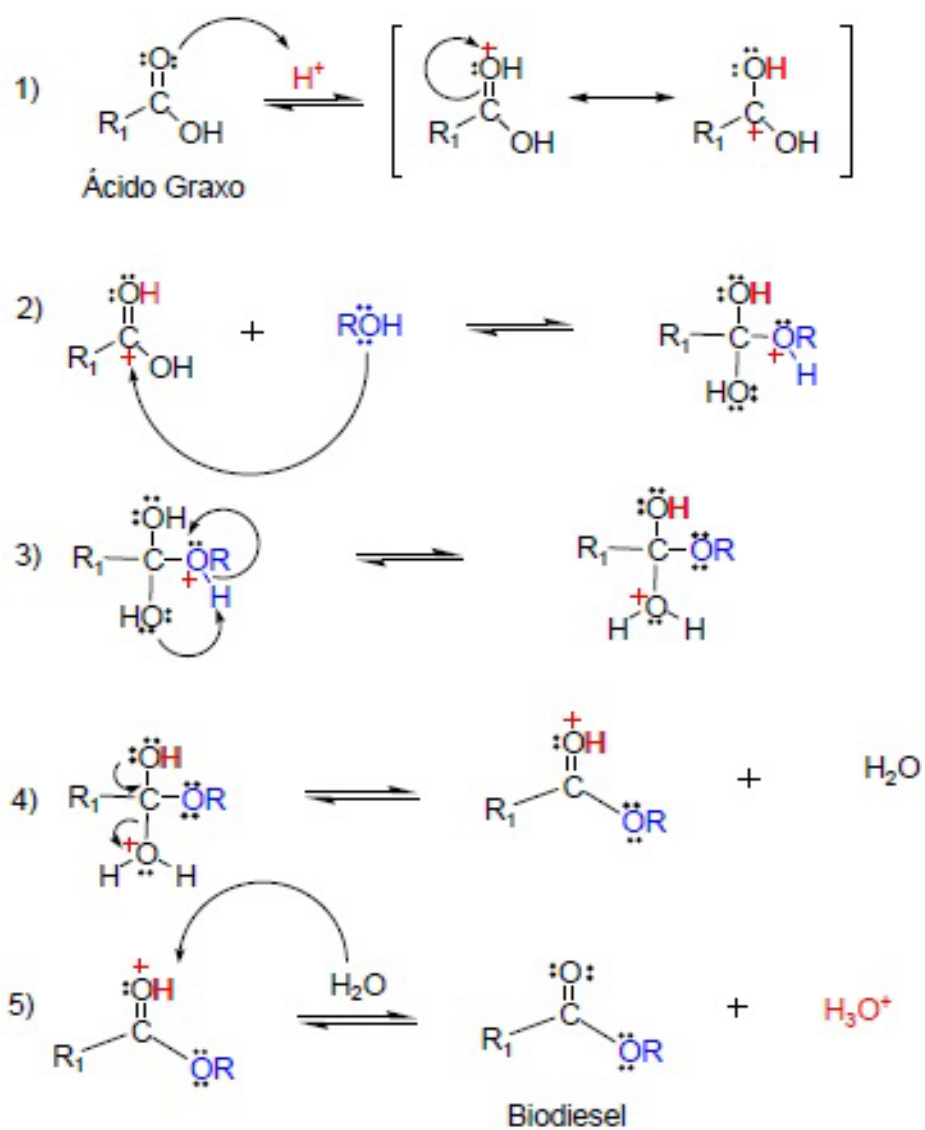


Figura 4 Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted

A reação de esterificação, geralmente, é de primeira ordem e vários fatores podem afetar a velocidade da reação, tais como temperatura reacional, pureza dos reagentes (ausência de água), razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (OLIVEIRA et al., 2010).

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

2.4 Catálise

Os processos químicos consistem na transformação de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador.

Catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Em ambos os processos relatados anteriormente (transesterificação e esterificação) é necessário o uso de catalisadores, que são espécies que atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo da reação, além, também, de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho

(ASAKUMA et al., 2009). Um catalisador altera a velocidade da reação, promovendo um caminho reacional diferente (mecanismo) para a reação. Todavia, este não afeta o equilíbrio químico uma vez que acelera tanto a reação direta como também a reação inversa.

Quanto à natureza físico-química, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Catalisadores são ditos homogêneos se estes estão presentes na mesma fase dos reagentes, ou seja, tais espécies estão presentes como solutos num líquido reacional. Por outro lado, catalisadores heterogêneos são aqueles presentes numa fase diferente daquela dos reagentes (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

2.5 Os catalisadores heterogêneos

Um dos grandes desafios da catálise em reações para a produção do biodiesel é a busca de um catalisador que reúna todas as vantagens dos catalisadores homogêneos, como seletividade e atividade e as dos catalisadores heterogêneos, como a facilidade da separação e a reutilização, além também de ser tolerante à água e estável em temperaturas mais elevadas.

Apesar de os aspectos mais fundamentais do processo de produção do biodiesel já estarem bem compreendidos, do ponto de vista científico e tecnológico, o custo total da produção do biodiesel baseada em processos homogêneos não está suficientemente competitivo, quando comparado ao preço da produção do diesel de petróleo. Como, neste processo, o catalisador encontra-se na mesma fase do produto, são necessários custos extras com a sua recuperação e também para o tratamento dos efluentes gerados (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010).

Os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Entre elas, a facilidade de separação do

produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo (ZHANG et al., 2010), o que os caracteriza como ambientalmente “amigáveis” ou “corretos” (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006; SEJIDOV; SERCHEL; VARGAS, 2005). Na produção de biodiesel usando catalisadores heterogêneos, o processo de separação do produto final é muito simples, consistindo nas etapas de centrifugação ou filtração, para separar o catalisador, seguida da evaporação do álcool não reagido, obtendo-se ésteres alquílicos com baixo grau de impurezas (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006).

Outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos é que eles não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos (quando usados em reações de transesterificação) (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010). No entanto, os catalisadores heterogêneos ainda requerem condições extremas em relação ao rendimento e ao tempo da reação, quando comparados aos catalisadores homogêneos (ZHANG et al., 2010).

De forma geral, os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. Num catalisador puro (ou mássico), toda a sua massa é constituída por centros ativos. Já os catalisadores suportados consistem de uma fase ativa e uma fase inerte ao processo catalítico, que pode ser um material quimicamente e termicamente estável, como a alumina (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). No entanto, sistemas catalíticos nos quais o suporte também participa do processo catalítico têm recebido muita atenção devido à sua elevada atividade e seletividade em reações de grande importância industrial. Isso porque a deposição de materiais catalíticos, como os óxidos, em um suporte também ativo, como as zeólitas, pode produzir novos catalisadores

com características diferentes devido às novas interações entre os dois componentes, modificando, assim, suas propriedades catalíticas iniciais (WOJCIECHOWSKA et al., 1999).

2.6 A acidez dos catalisadores sólidos heterogêneos

A indústria petroquímica gerou a necessidade do desenvolvimento de materiais com características ácidas para seu emprego como catalisadores. Dessa forma, atualmente, é empregada grande quantidade de sólidos ácidos como catalisadores em diversas reações orgânicas em âmbito industrial, como a isomerização, a acilação, a polimerização e a esterificação, reação esta usada para produzir biodiesel (PEREIRA, 2004; REDDY et al., 2009).

O conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores que promovem as reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir que se relacionem as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas. Quanto à natureza dos sítios ácidos, existem dois tipos: os centros de Brønsted, também chamados centros protônicos, em que existe uma espécie química capaz de atuar como doadora do cátion hidrogênio (próton, H^+) para uma base, e os centros de Lewis, em que uma espécie ácida pode receber um par de elétrons de uma espécie capaz de doar este par (base de Lewis) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

No entendimento da acidez em sólidos, a visão protônica de Brønsted e a eletrônica de Lewis respondem, tradicionalmente, por sistemas distintos. A acidez de Brønsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento ou hidrocrackeamento de hidrocarbonetos, dois dos processos mais importantes da indústria de refino de petróleo. O grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um H^+ ligado a um átomo de oxigênio

em superfícies de óxidos e é chamada de sítios ácidos de Brønsted ou BAS (*Brønsted acid site*). A acidez de Lewis está comumente associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição por meio de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente estes metais formam catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Um dos principais desafios para a avaliação da acidez em sólidos resume-se à busca de uma escala simples e representativa para a sua caracterização. Ou seja, enquanto, no meio líquido, é relativamente fácil estabelecer um padrão para a acidez, como o pKa ou a escala de Hammett (H_0), no sólido, apenas a acidez de Hammett tem algum significado prático, embora restrito. Como as superfícies dos sólidos são usualmente complexas, podem ocorrer vários tipos de interações ácido-base. A acidez de um sólido abrange quatro conceitos subjacentes e complementares: força ácida, número de sítios ácidos, distribuição de sua força e tipos de sítios, Brønsted e Lewis.

Não há, portanto, um modelo simples que forneça um valor representativo para a caracterização e entendimento da acidez no sólido. Existem, porém, diversas técnicas que se habilitam a qualificar e quantificá-los. Estas, normalmente, são complementares, havendo as que são melhores para a determinação da densidade dos sítios, enquanto outras são importantes na caracterização da natureza do sítio ácido. Isoladamente, cada um destes procedimentos permite interpretações importantes, mas ainda limitadas e algumas vezes incompatíveis com outros resultados esperados (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Entre as técnicas de medida da densidade de sítios ácidos, as mais importantes são os métodos de dessorção térmica programada (*thermal programmed desorption* ou TPD) tipicamente de moléculas sonda básica

quimissorvidas, como a amônia ou aminas e a caracterização da natureza do sítio ácido é normalmente realizada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), em que se utiliza a quimissorção da molécula de piridina, que é uma das técnicas mais comuns para se avaliar a natureza da acidez em sólidos porosos (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

2.6.1 TPD-NH₃

Para a determinação de sítios ácidos pela técnica de dessorção à temperatura programada, normalmente, é utilizada a molécula de NH₃ como adsorvato. O uso da NH₃ se justifica por sua característica básica, a possibilidade de adsorção na forma NH₃ e NH₄⁺, permitindo a identificação de sítios de Lewis e Brønsted. Além disso, como é uma molécula pequena, é fácil o seu acesso por todos os poros dos catalisadores.

Para a quantificação de sítios ácidos em zeólitas HZSM-5, os picos são geralmente observados em duas regiões de temperatura. As regiões entre 150° e 250°C são referidas como as de baixa temperatura e aquelas entre 350° e 550°C como as de alta temperatura. Os picos na região de alta temperatura são atribuídos à dessorção de NH₃ de sítios fortes de Brønsted e de Lewis, que são os mais importantes para a catálise. Os picos na região de baixa temperatura são atribuídos à dessorção de NH₃ fracamente adsorvida em grupos silanóis ácidos e a sítios fracos de Lewis oriundos de espécies de alumina extra-rede e de sítios da rede. A região de baixa temperatura também tem sido atribuída à ligação de hidrogênio, devido à formação de cátions NH₄⁺ (LÓNYI; VALYON, 2001).

2.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida

A técnica de infravermelho de piridina (Py) adsorvida tornou-se muito usual nos laboratórios de catálise, pois pode diferenciar sítios de Brønsted, de Lewis e de ligação hidrogênio. Isto porque esta técnica pode fornecer informações sobre as hidroxilas presentes no sólido, permitindo detectar qual destas pode interagir com a molécula prova (piridina) e, também, identificar os tipos de sítios ácidos que pertencem ao sólido e quais deles estão, ou não, acessíveis à base (CORMA, 1995).

A piridina adsorve em sítios de Brønsted, fornecendo uma banda em 1550 cm^{-1} e em sítios de Lewis, fornecendo uma banda em 1.450 cm^{-1} .

De acordo com Martins (2001), os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, pela análise de frequências de vibrações, são identificados nas frequências apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Força da ligação da piridina adsorvida em sítios de Lewis e Brønsted

Py ligada a sítios de Brønsted (cm^{-1})	Py ligada a sítios de Lewis (cm^{-1})
1655 F	1595 MF
1627 F	1575 M
1550 M	1442-1455 F
1490 MF	1490 F

Em que M – média; F – forte e MF – muito forte

2.7 Óxidos sulfatados - sólidos superácidos

O termo superácido foi relatado, pela primeira vez na literatura, em 1927, por Connat e Hall, que se referiram à capacidade de protonação de bases orgânicas fracas, aldeídos e cetonas, com uma mistura dos ácidos sulfúrico,

perclórico e acético. A definição de superácido foi estabelecida de forma arbitrária por Gillespie, segundo o qual um superácido é qualquer sistema ácido mais forte que o ácido sulfúrico 100%, o que corresponde a uma acidez de Hammet de $H_o \leq -12$ (KIYOMIN, 1996). A importância dos estudos envolvendo tais materiais foi comprovada pelo prêmio Nobel concedido ao cientista George A. Olah, em 1994, devido aos seus trabalhos sobre superácidos e suas aplicações em diversas reações orgânicas.

Os sólidos superácidos podem ser obtidos de duas formas: aumentando-se a acidez intrínseca de um sólido ácido, adicionando-se outro ácido ou suportando um líquido superácido no sólido. Nas últimas décadas, vários sólidos superácidos foram desenvolvidos para serem usados em diversas reações catalíticas. Entre estes, podem-se citar como exemplos (YAMAGUCHI, 1990):

- a) ácidos líquidos suportados;
- b) combinação de sais inorgânicos ($AlCl_3-CuCl_2$; $AlCl_3-CuSO_4$);
- c) óxidos metálicos promovidos por íons sulfatos;
- d) zeólitas.

Existem dois métodos para a preparação de óxidos sulfatados. O primeiro emprega a técnica de sol-gel em uma única etapa, misturando-se o íon sulfato com um alcóxido do metal e dissolvendo-o em um álcool. O segundo envolve duas etapas e é o mais usado. Consiste em preparar o óxido hidratado seguido de uma sulfatação. Neste processo usa-se uma solução aquosa do precursor do íon sulfato, sendo o ácido sulfúrico o mais usado (NODA et al., 2005).

Alguns estudos já comprovaram que as propriedades catalíticas destes sólidos dependem do óxido de partida, do agente sulfatante e do tratamento térmico empregado. Por isso, novas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de gerar sólidos com propriedades superácidas que tenham boa

estabilidade. Outro aspecto que deve ser mencionado é que a sulfatação pode aumentar a área superficial, o volume e o diâmetro médio dos poros presentes nos materiais (NODA et al., 2005).

Entre os óxidos sulfatados estudados como catalisadores superácidos podem-se destacar os óxidos de zircônio, ferro, titânio, bismuto, estanho, silício e alumínio (KUSTOV et al., 1994). Estes catalisadores heterogêneos superácidos podem ser utilizados tanto em reações de transesterificação como de esterificação para a produção de biodiesel. No entanto, ainda existem poucos trabalhos reportados na literatura que usam estes sólidos superácidos para tais reações.

2.8 As Zeólitas e a ZSM-5

As zeólitas são conhecidas há mais de dois séculos, quando foi descoberto o mineral stilbita, no ano de 1750, pelo então mineralogista sueco Axel Cronsted, que foi o responsável pela designação zeólitos, de origem grega (*zeo*: que ferve e *lithos*: pedra) (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial. Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. São constituídas de uma estrutura cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Fe$, entre outros) unidos entre si por meio de átomos de oxigênio compartilhados. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação e moléculas de água (GIANETTO, 1990; GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Sua composição química pode ser representada pela fórmula empírica geral:



em que o termo em colchetes corresponde à célula unitária e $(x + y)$ o número de tetraedros por célula; M é o cátion metálico (WEITKAMP, 2000).

A eficiência das zeólitas na catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, como:

- a) alta área superficial e capacidade de adsorção;
- b) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- c) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- d) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- e) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição, como esquematizado na Figura 5 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

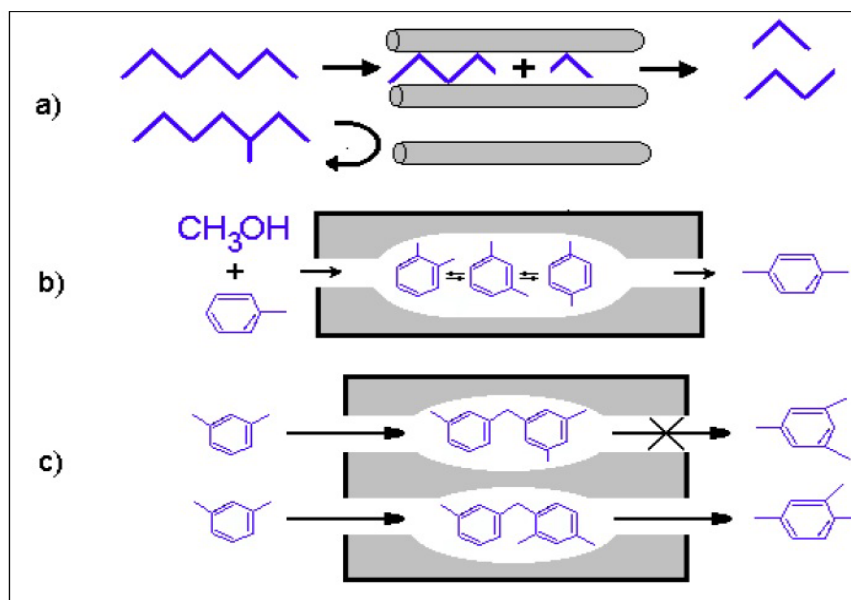


Figura 5 Tipos de seletividade de forma das zeólitas: (a) seletividade de reagente, (b) seletividade de produto e (c) seletividade do estado de transição (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)

A difusão de moléculas (reagentes e produtos) nos microporos das zeólitas tem um papel determinante na catálise. Sendo assim, na Tabela 2 é mostrada uma classificação das zeólitas, conforme o tamanho de poro e, do mesmo modo, uma notação utilizada pela International Zeolite Association (IZA) que serve para designar o tipo de estrutura zeolítica (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; WEITKAMP, 2000).

Tabela 2 Características estruturais de algumas zeólitas

Tamanho do microporo	Diâmetro de poro (Å)	Nome comum	Fórmula-Classificação de Meier
Pequeno (anel de 8)	4,1	Zeólita A	$\text{Na}^+_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ Grupo C4-C4*
Intermediário (anel de 10)	5,3 x 5,6	ZSM-5	$\text{Na}^+_n(\text{H}_2\text{O})_{16}[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$, $n < 27$ Grupo C5-T1*
Grande ou largo (anel de 12)	7,4	Zeólita X, Y Zeólita β	$(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+)_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ $\text{Na}^+_7[\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$, Grupo C6-C6*

*Classificação estrutural segundo Meier (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)

As aberturas dos poros são limitadas por átomos de oxigênio dos tetraedros conectados e o tamanho limite da abertura do canal principal é governado pelo tamanho do anel, que pode envolver 6, 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio, que pode alcançar um máximo de abertura com anéis regulares, como se observa na Figura 6 (WEITKAMP, 2000).

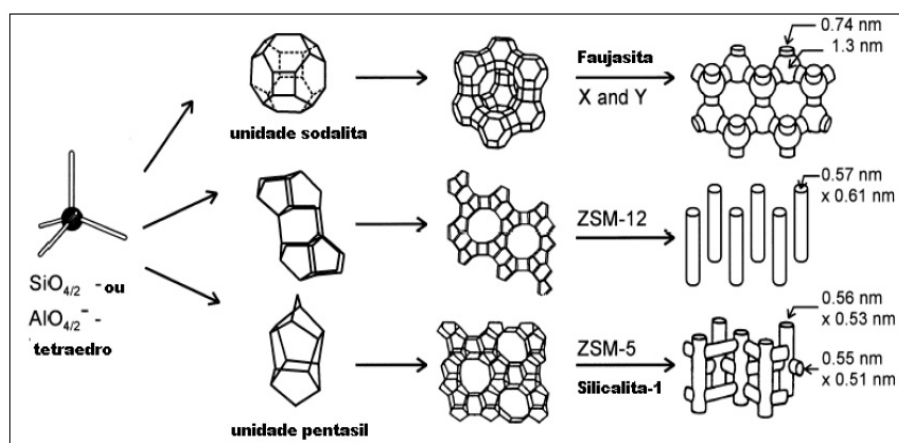


Figura 6 Unidades estruturais básicas, estruturas microporosas e dimensões de poros das zeólitas X, Y, ZSM-12 e ZSM-5 (WEITKAMP, 2000)

As zeólitas são materiais que podem apresentar uma elevada acidez, sendo também chamadas de sólidos superácidos. A acidez da zeólita se encontra no seu interior, portanto, pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Zeólitas contendo apenas unidades SiO_2 são neutras ($\text{Si}^{4+}/2\text{O}^{2-}$), mas, quando um átomo Si^{4+} é substituído por um cátion trivalente M (por exemplo, Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , etc.), a unidade tetraédrica MO_4 resulta em uma rede de carga negativa ($\text{M}^{3+}/2\text{O}^{2-}$). Essa carga negativa é balanceada, entre outros, pelo contraíon H^+ (mas também por, NH_4^+ , Na^+ , K^+ , etc.). Os prótons estão ligados ao oxigênio da ligação Si-O-M para formar grupos hidroxila que agem como ácidos fortes de Brønsted na interface sólido/gás ou sólido/líquido (CORMA, 1995). Dentre os átomos trivalentes citados, o Al é o mais encontrado tanto em zeólitas naturais quanto em sintéticas (Figura 7).

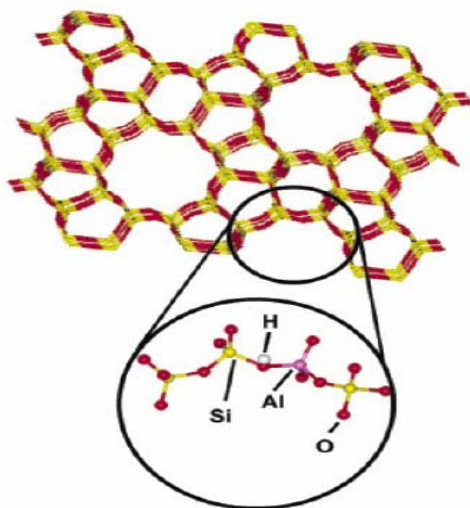


Figura 7 Estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5, ilustrando um Al substituinte com um átomo de hidrogênio ocupando o sítio de troca iônica associado. Adaptado de Cundy e Cox (2003)

Tanto sítios ácidos de Brønsted como de Lewis podem ser encontrados nesses materiais. A força ácida de sítios de Brønsted vai depender da composição química e da estrutura da zeólita (GUINET; RIBEIRO, 2004). Isso indica que a acidez mais forte de aluminossilicatos cristalinos pode estar relacionada à estrutura altamente ordenada de longo alcance das zeólitas (CORMA, 1995).

Sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas. Essas espécies são, tipicamente, alumina ou sílica-alumina, formadas por extração do alumínio da rede ou íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted. Esses cátions, juntamente com os átomos de oxigênio adjacentes da rede, irão agir como pares ácido-base de Lewis e podem polarizar ligações em moléculas reagentes (CUNDY; COX, 2003).

A ZSM-5 (do inglês *zeolite socony mobil*, sendo 5 a abertura do poro da zeólita em angstrom) é um membro cristalino do grupo dos aluminossilicatos com baixo conteúdo de alumínio em sua estrutura.

Do ponto de vista estrutural, a ZSM-5 é membro da família pentasil, pertencente ao grupo C_5-T_1 , que é caracterizada por uma elevada razão Si/Al (entre 15 e ∞). A substituição do íon Si^{4+} por Al^{3+} nessa estrutura requer prótons adicionais que, por sua vez, causam aumento na acidez dessa zeólita e, do mesmo modo, levando a um aumento de sua atividade (CUNDY; COX, 2003; TYNJDII; PAKKANEN, 1996).

Sua rede cristalina é formada por canais retos e paralelos que correspondem a um anel de 10 membros (a abertura de poros é caracterizada pelo tamanho do anel que define o poro, indicado pelo número de átomos tetraédricos presentes no anel) e por canais sinusoidais, também com abertura de um anel de 10 membros que se estendem numa direção perpendicular ao primeiro, intercalando-se e formando um sistema poroso tridimensional. A abertura dos canais da ZSM-5 é considerada de tamanho médio (BEKKUM, 2001).

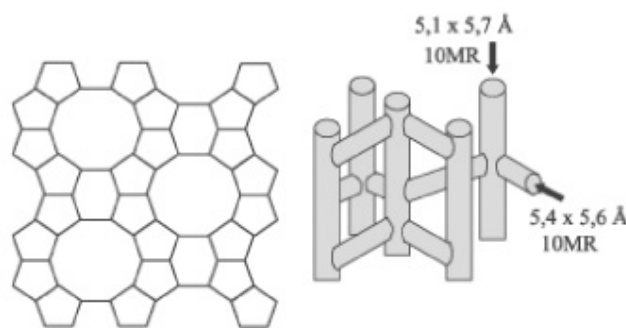


Figura 8 Representação da estrutura da zeólita ZSM-5 (MIGNONI; DETONI; PERGHER, 2007)

A ZSM-5 apresenta diversas aplicações industriais, devido à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida (FOLETTTO; KUHNEN; JOSÉ, 2000). O grande interesse na ZSM-5 vem, principalmente, da sua aplicação em craqueamento de parafinas, isomerização, conversão de metanol a gasolina (MTG) e muitas outras (CUNDY; COX, 2003).

2.9 Os metais de terras raras – Lantânio

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry, a IUPAC, chama-se de terras raras (TR) o conjunto dos elementos da série do lantânio (La), com números atômicos de 57 a 71, mais o ítrio (Y) e o escândio (Sc). Outra terminologia também muito aplicada para a série do lantânio é o termo “lantanídeos” (ou série dos lantanídeos). Os elementos de terras raras apresentam propriedades químicas e físicas muito parecidas e ocorrem na natureza juntos, em proporções variadas e em diversas fontes minerais (ABRÃO, 1994).

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

O nome terras raras foi dado pelo sueco Lieutenant Arrhenius, que as descobriu no final do século XVIII, em cavernas da Suécia. Este nome se deve ao fato de se achar, naquela época, que se tratava de um tipo de “terras” muito raras. Com o tempo, porém, os pesquisadores descobriram que estas “terras” se distribuem amplamente pela crosta terrestre, estando presentes em mais de 100 minerais (LOUREIRO, 1994).

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

As aplicações das terras raras têm crescido muito nos últimos anos. Atualmente, esses elementos são de vital importância no desenvolvimento tecnológico e industrial, com aplicações em diversas áreas das engenharias química, metalúrgica e de materiais, nas áreas: nuclear, aeronáutica e eletrônica, dentre outras (ABRÃO, 1994; LOUREIRO, 1994).

Dentre os diversos campos de aplicação industrial das terras raras podem-se citar (ABRÃO, 1994; LOUREIRO, 1994):

- a) metalurgia: aços especiais, ligas metálicas e produtos pirofóricos;
- b) catálise: craqueamento do petróleo e escapamento de veículos (antipoluentes);
- c) cerâmica: indústria eletrônica, microeletrônica e para a produção de fibras óticas;
- d) vidros: polimento, ótica, descoloração e coloração, controle de radiações, fluorescência e revestimento;
- e) supercondutores;
- f) outros (pigmentos, joalheria, sistemas de energia solar, micro-ondas, refrigeradores, feixes microscópicos, nutrientes agrícolas, etc.).

O lantânio é um metal situado no bloco *f* que, geralmente, é encontrado na natureza na forma de um fluorocarbonato denominado bastnaesita. Seu estado de oxidação mais comum é +3, atingindo uma configuração igual ao gás nobre

xenônio, sendo, portanto, muito eletropositivo. Seus compostos são incolores devido ao total preenchimento dos orbitais d e ausência de elétrons em orbitais f que, no caso de alguns lantanídeos, são responsáveis pela coloração de seus compostos. O ambiente geométrico adquirido pelos complexos de lantânio depende muito da orientação e volume do ligante, já que são relatados números de coordenação elevados para os compostos desse bloco (YAN et al., 2009).

O óxido de lantânio já vem sendo estudado na catálise como estabilizador térmico da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SCHAPER; DOESBURG; REIJEN, 1983), suporte para catalisadores de Ni na reforma a vapor do etanol (FATSIKOSTAS; KONDAKIDES; VERYKIOS, 2002), catalisador na reforma do metano (CASSINELLI et al., 2008) e catalisador para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e da reforma a vapor oxidativa do etanol (LIMA et al., 2010).

2.10 Catalisadores heterogêneos alternativos para a produção de biodiesel

Muitos estudos na literatura descrevem catalisadores sólidos ácidos em reações para a produção de biodiesel, entre os quais se destacam resinas de troca-iônica, zeólitas, óxidos mistos, aluminossilicatos de origem natural (argilominerais), polímeros e metais suportados em matrizes de sílica, entre outros. Uma característica que, em geral, alguns destes materiais apresentam é a existência de sítios ácidos de Lewis e ou de Brønsted, necessários para promoverem a reação (CAETANO et al., 2008; CARDOSO; NEVES; SILVA, 2008; CARMO JUNIOR et al., 2009; KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006; REDDY et al., 2009; XU et al., 2008).

Russbueltdt e Hoelderich (2010) estudaram uma série de óxidos de terras raras puros e suportados (10% em peso) (CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , La_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - La_2O_3 , La_2O_3 - ZrO_2 , La_2O_3 suportado em carvão ativado) como catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação de diferentes óleos e gorduras

com metanol. As reações foram conduzidas em autoclave, com agitação de 500 rpm. As relações em massa de triglicerídeos/álcool utilizadas foram de 1:27,5; 1:26,4, 1:14,8 e 1:6,9. Em todos os experimentos foi utilizado 10% de catalisador. Entre os óxidos puros, o que apresentou excelente atividade foi o La_2O_3 , com um rendimento acima de 90% na temperatura de 200°C, na relação de 1:27,5. O La_2O_3 suportado sobre a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10% de peso) também levou a um rendimento de aproximadamente 90% de ésteres, à temperatura de 250°C na relação de 1:27,5.

Yan, Salley e Ng (2009) desenvolveram um método para a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura não refinado por meio de uma série de catalisadores heterogêneos de óxidos de zinco e lantânio. O método de coprecipitação foi utilizado para a preparação dos catalisadores. Os efeitos dos óxidos puros (ZnO e La_2O_3) e mistos ($\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$ nas razões de 9:1; 3:1; 1:1), a presença de ácidos graxos livres, a quantidade de água na matéria-prima, a razão molar metanol/óleo (variando de 36:1 a 42: 1) e a temperatura de reação sobre o produção de biodiesel foram investigados. Os autores observaram que a forte interação entre as espécies Zn^{2+} e La^{3+} promovem maior atividade catalítica. A presença do La^{3+} promoveu maior distribuição do Zn^{2+} e, conseqüentemente, aumento na acidez da superfície. O catalisador com relação de 3:1 de Zn^{2+} para La^{3+} apresentou a melhor atividade, promovendo tanto a transesterificação dos triglicerídeos presentes no óleo como a esterificação dos ácidos graxos. A faixa de temperatura entre 170° a 220°C foi a melhor para a formação de biodiesel, pois favoreceu tanto a esterificação como a transesterificação. O alto rendimento (96%) de ésteres metílicos foi obtido em 3 horas.

Li et al. (2010) prepararam o $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$ utilizando os métodos de precipitação e impregnação do La^{3+} sobre a estrutura do material sulfatado e o testaram em reações de esterificação. As influências das condições de preparação do catalisador (quantidade de La^{3+} : 0-0,25%; concentração da

solução de H_2SO_4 : $0,1\text{-}3\text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de calcinação: $400^\circ\text{-}700^\circ\text{C}$) foram estudadas. Os resultados mostraram que a melhor quantidade de La^{3+} foi de $0,1\%$, a melhor concentração de H_2SO_4 para a impregnação foi de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e a temperatura de calcinação de 550°C . Além disso, os efeitos dos parâmetros de reação também foram estudados. Os autores avaliaram a quantidade de catalisador ($1\text{-}6\%$), a quantidade de metanol ($0,5\text{-}2,2\text{ mL}$ de metanol/g de ácido graxos) e a temperatura de reação ($40\text{-}90^\circ\text{C}$). Com uma quantidade de 5% de catalisador, na relação de 1 mL de metanol/g de ácido graxos, por um período de 5 horas a 60°C , a reação atingiu conversões acima de 95% .

A transesterificação de óleo de soja e a esterificação do ácido n-octanoico com metanol, catalisada por diferentes sólidos ácidos, zircônia tungstada (WO_3/ZrO_2), óxido de estanho sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) e zircônia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$), foram estudados por Furuta, Matsubishi e Arata (2004). As reações foram conduzidas nas seguintes condições: temperatura variando de $200^\circ\text{-}300^\circ\text{C}$, razão molar de 40 e 4 g de catalisador. A WO_3/ZrO_2 obteve os melhores resultados na transesterificação com conversão acima de 90% , a 250°C . Na esterificação, o $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ chegou a 100% de conversão a 175°C , devido, provavelmente, à maior concentração de sítios ácidos em comparação aos demais catalisadores.

Almeida et al. (2008) prepararam o sólido superácido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ pela técnica sol-gel e avaliaram a relação entre a estrutura formada e a atividade catalítica em reações de transesterificação. A sulfatação do TiO_2 foi feita com H_2SO_4 concentrado (com volumes que variaram de $0,1\text{-}0,4\text{ mL}$). O material resultante foi calcinado na temperatura de 300°C , por 4 horas e chamado de TS-X, em que X relaciona-se com a razão molar de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ usada na sulfatação. Por exemplo, o catalisador TS-10 significa que a razão $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ usada foi igual a 10. O catalisador que apresentou a maior atividade catalítica na metanólise dos óleos de soja e de mamona, a 120°C , durante 60 minutos, foi o

que apresentou a maior área de superfície específica (TS-5). Os autores observaram que as modificações propostas durante a preparação dos sistemas catalíticos $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, utilizando a técnica sol-gel, permitiu mudanças significativas nas propriedades físico-químicas do material sintetizado, em termos de composição química, estabilidade térmica, área superficial específica e sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Os rendimentos obtidos para a transesterificação do óleo de soja foram de, aproximadamente, 30% e 40%, para TS-10 e TS-5, respectivamente.

Peng et al. (2008) avaliaram a produção de biodiesel, empregando como catalisador o sólido superácido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Estes estudos foram realizados com o objetivo de verificar a atividade catalítica deste catalisador em reações de esterificação e transesterificação e, também, a sua estabilidade catalítica no reuso. Os catalisadores foram preparados pela técnica sol-gel, sulfatados com H_2SO_4 $0,5\text{molL}^{-1}$ e calcinados, a 450°C , por 4 horas. Para os estudos catalíticos os autores variaram: temperatura (180° , 200° e 220°C), quantidade de catalisador (1%-5%) e razão molar metanol/óleo (1:1 a 9:1). Os autores observaram que as melhores conversões (95%) ocorreram nas seguintes condições: temperatura de 200°C , 3%_{m/m} de catalisador, razão molar (álcool/óleo) de 9:1 e 6 horas de reação. O catalisador foi usado 4 vezes, sem perda significativa de sua atividade.

O óxido de estanho sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) puro e suportado sobre sílica ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$) e alumina ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi testado em reações de transesterificação, por Lam, Lee e Mohamed (2009). Para a preparação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, o SnO_2 foi adicionado a uma solução de H_2SO_4 2molL^{-1} e calcinado em temperaturas que variaram de 200° - 500°C , por períodos entre 2 e 5 horas. Para a preparação dos demais catalisadores ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), o mesmo procedimento foi seguido adicionando-se o SnO_2 a SiO_2 (ou Al_2O_3) em razões que variaram de 1:1 a 5:1 e sulfatado em seguida. O efeito do catalisador bimetalico foi estudado em diferentes relações de peso, a fim de reforçar a

atividade catalítica de SnO_2 . O efeito de diferentes parâmetros, como a temperatura de reação (200°C - 500°C), razão mássica de metanol/óleo (5:1 a 30:1), quantidade de catalisador (1-8%) e tempo reação (1-3 horas) foi estudado, a fim de otimizar as condições de reação para se obter a maior porcentagem de biodiesel. Os autores verificaram que o $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, na razão de 1:3, exibiu boa atividade com um rendimento de 92,3%, em 3 horas de reação, a 150°C , com 3% em peso de catalisador, com razão de metanol/óleo de 15:1.

Aranda et al. (2009) avaliaram os seguintes catalisadores ácidos heterogêneos para reações de esterificação: Nb_2O_5 , HBEA, HMOR, HZSM-5, HY e a resina polinaftaleno com ácido sulfônico (PSA). Foi estudada a influência do tipo, da forma e do tamanho das partículas dos catalisadores. As reações foram realizadas a 130°C , na presença de água, relação álcool (metanol ou etanol)/ácido graxo (3:1) e 2% em massa de catalisador. A caracterização textural dos catalisadores mostrou que a zeólita HMOR apresentou a maior área superficial ($510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), enquanto o Nb_2O_5 apresentou a menor ($80\text{-}150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Quanto à análise de acidez medida pela técnica de TPD- NH_3 , a resina PSA também apresentou a maior acidez ($1,82 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$). Mesmo apresentando a menor área e a menor acidez, o Nb_2O_5 apresentou o melhor desempenho frente aos catalisadores estudados, com rendimento próximo a 80%, enquanto para as zeólitas testadas esse rendimento não passou de 50%, provavelmente devido à formação de água que desativou os sítios ativos das zeólitas. A resina PSA também apresentou rendimento próximo de 80%. A reação com metanol apresentou maior conversão do que com o etanol, indicando que a polaridade do metanol favorece a reação.

A atividade catalítica de diferentes zeólitas foi estudada na esterificação do ácido oleico com metanol, por Chung e Park (2009). A influência de acidez e estrutura dos poros das zeólitas foi investigada em relação à conversão do ácido oleico a oleato de metila. As razões Si/Al das zeólitas foram: 25, 10, 3 e 13, para

HMFI, HMOR, HFAU e HBEA, respectivamente. A medida de acidez revelou que HMFI e HMOR possuem o maior número de sítios ácidos fortes, enquanto a HBEA possui sítios ácidos fracos e poucos sítios ácidos fortes e a HFAU, muitos sítios fracos. A conversão de ácido oleico foi de cerca de 80% nas zeólitas HMOR e HMFI. A conversão do ácido oléico a oleato de metila foi maior nestas zeólitas, pois a quantidade de sítios ácidos fortes em suas estruturas em relação às demais zeólitas é maior. Os autores concluíram que a quantidade de sítios ácidos das zeólitas afeta significativamente a atividade catalítica em reações de esterificação de ácido oleico. Para a HFAU e para a HBEA, as porcentagens de conversão foram de, aproximadamente, 75% e 70%, respectivamente.

Chung, Chang e Park (2008) avaliaram diferentes tipos de zeólitas na esterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura. Nestes estudos foram testadas as zeólitas mordenita (MOR), faujasita (FAU), HZSM-5, HMFI e HBEA, com diferentes razões Si/Al e com diferentes forças ácidas. Pelos resultados, os autores concluíram que o aumento da razão Si/Al influencia negativamente a conversão dos ácidos graxos aos ésteres correspondentes, já que o aumento da quantidade de alumínio está diretamente ligada à força ácida, ou seja, a conversão é maior quanto maior for a quantidade de sítios ácidos do catalisador. Os autores observaram também que tanto a ZSM-5 quanto a MOR obtiveram resultados próximos e similares (78% e 80%, respectivamente) e os melhores dentre as outras zeólitas, à temperatura de 60°C, em 3 horas de reação, razão molar de 30:1 (álcool-óleo) e 1g de catalisador. Os autores observaram também que nem só a acidez é importante para o processo, pois existem outros fatores importantes que também precisam ser avaliados.

De acordo com Chung, Chang e Park (2008), a ZSM-5 apresenta poros menores e com arquitetura na forma de zig-zag, podendo, assim, induzir o craqueamento de reagentes de cadeia longa no interior de seus poros, promovendo a redução da concentração dos ésteres no produto final. Na Tabela

3 são apresentadas algumas características das zeólitas utilizadas na esterificação dos ácidos graxos.

Tabela 3 Conversão de ácido graxo livre e TPD-NH₃ das zeólitas HMFI e HMOR com diferentes razões Si/Al. Adaptado de Chung, Chan e Park (2008)

Zeólita	Razão Si/Al	Acidez (mmol/g)	Temp.^{máx} (K)	% de conversão
HMFI	25	$7,9 \times 10^{-2}$	415	80,6
	50	$4,5 \times 10^{-2}$	395	77,1
	75	$3,8 \times 10^{-2}$	375	75,3
	350	$0,5 \times 10^{-2}$	360	60,6
HMOR	10	$15,1 \times 10^{-2}$	510	80,9
	13	$13,0 \times 10^{-2}$	508	79,4
	64	$6,6 \times 10^{-2}$	450	76,7
	100	$3,0 \times 10^{-2}$	425	76,5

Kirumakki, Nagaraju e Chary (2006) estudaram a reação de esterificação do ácido acético sobre as zeólitas HBEA, HY e ZSM-5. Os autores observaram que a acidez da zeólita determinou a extensão da reação de esterificação. Os autores concluíram, também, que o ácido acético é ativado por adsorção nos sítios ácidos das zeólitas, para, então, reagirem com o álcool para formar o acetato correspondente. O grau de esterificação dependeu do tipo de álcool e da acidez da zeólita. A zeólita que apresentou a maior atividade foi a HBEA, seguida da HZSM-5 e, por fim, a HY com rendimentos de 85%, 80% e 75%, respectivamente, na razão molar de 1:1, a 110°C, com 0,5g de catalisador. Na Tabela 4 são mostradas as características físico-químicas das zeólitas.

Tabela 4 Propriedades físico-química das zeólitas

Zeólita	Si/Al	Área (m ² g ⁻¹)	TPD-NH ₃ (mmol g ⁻¹)		
			Fraco	Médio	Forte
HBEA	8	434	1,03	2,30	4,50
HZSM-5	25	400	1,89	1,16	3,05
HY	30	730	1,51	1,70	0,99

O uso de zeólita HBEA pura e impregnada com o íon lantânio (La³⁺) na transesterificação do óleo de soja foi avaliado por Shu et al. (2007). O catalisador foi preparado pelo método da troca iônica e La(NO₃)₃ foi utilizado como precursor de troca iônica para incorporar íons La³⁺ na HBEA. Para as reações, foram avaliadas a quantidade de metanol (35-80mL), a temperatura (45°-70°C) e a quantidade de catalisador (0,5-1,5g). A concentração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi avaliada por FTIR-Piridina e, pelo espectro, foi observada a presença do íon piridino (piridina em sítios de Brønsted) em 1.620cm⁻¹ e de piridina em sítios de Lewis, em 1.455cm⁻¹. Os autores observaram que a conversão em ésteres metílicos elevou-se à medida que aumentou os valores de todos os parâmetros do processo. A zeólita modificada com La³⁺ (10% em peso) se mostrou mais efetiva devido à presença do La³⁺, alcançando 49% de rendimento dos triglicerídeos, com 1,1% de catalisador, com razão molar de 14,5 (álcool/óleo), em 4 horas de reação. Os autores também concluíram que, como o acesso dos triglicéridos ao interior da HBEA é restrito devido ao seu tamanho, a troca iônica com o La³⁺ provavelmente ocorreu na superfície externa da HBEA, devido ao grande tamanho do La³⁺ que, possivelmente, aumentou os sítios ácidos superficiais exteriores da HBEA. A HBEA/La³⁺ tem maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted externos disponíveis para a reação.

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 Preparações dos catalisadores

A metodologia usada neste trabalho foi baseada nos trabalhos de Lam, Lee e Mohamed (2009). Os catalisadores utilizados foram zeólita HZSM-5 e óxido de lantânio puro (La_2O_3) (Isifar) e sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$) e este suportado sobre a zeólita HZSM-5 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$).

O óxido de lantânio puro (La_2O_3) foi utilizado sem qualquer tratamento, para observar se as modificações propostas causariam algum efeito positivo na sua atividade catalítica. O óxido de lantânio sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$) foi preparado pelo método de impregnação, em que 30 g de La_2O_3 foram adicionados lentamente a 300 mL de uma solução de ácido sulfúrico 2 mol L^{-1} (Vetec) e mantidos sob agitação constante, por 3 horas, à temperatura ambiente. O sólido resultante foi filtrado a vácuo, seco em estufa a 100°C, por 2 horas. O material seco foi, então, calcinado em um forno tubular (Lindberg Blue), a 400°C, por 3 horas, sob fluxo de N_2 (150 mL min^{-1}) a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} .

A zeólita (HZSM-5) foi sintetizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Maringá e, para os testes, passou apenas por um aquecimento, a 120°C, por 24 horas, para a eliminação de umidade. Para a preparação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, 10g de HZSM-5 e 1g de La_2O_3 foram adicionados lentamente a 100 mL de ácido sulfúrico 2 mol L^{-1} e mantidos sob agitação constante, por 3 horas, à temperatura ambiente. O material resultante foi seco e calcinado nas mesmas condições para a preparação do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$.

3.2 Caracterizações físico-químicas dos catalisadores

3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG - 60AH. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio (150 mL min^{-1}), taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e faixa de temperatura de 25°C (temperatura ambiente) a 1.000°C .

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho Leo Evo 40XVP, à tensão de 25 kV. As amostras foram montadas em um suporte *stubs*, com fita de carbono dupla face e colocadas sobre uma película de papel alumínio e cobertas com uma fina camada de ouro em um evaporador (Balzers SCD 050).

3.2.3 Determinação da área superficial específica, volume e tamanho dos poros (BET)

Para calcular a área superficial específica dos catalisadores produzidos foi utilizado o método Brunauer-Emmet-Teller (BET), por meio da adsorção física de nitrogênio, N_2 , em diferentes pressões, à temperatura de 77 K (temperatura do nitrogênio (N_2) líquido). Após a adsorção, foi realizada a dessorção, sendo possível, com isso, construir uma curva de adsorção/dessorção de N_2 que permitiu o cálculo do volume e do tamanho dos poros pelo método BJH para a HZSM-5 e para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$. As análises foram realizadas no Nucat/COPPE/UFRJ. As análises foram realizadas em um aparelho Micromeritics ASAP 2020.

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

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Os espectros de absorção de IV foram obtidos com pastilhas de KBr, todas elas contendo 300 mg de KBr e 3 mg da amostra .

3.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho de piridina (FTIR-piridina)

Os materiais foram submetidos à determinação qualitativa de sítios ácidos de Brönsted e Lewis pela técnica de espectroscopia de infravermelho utilizando como molécula sonda a piridina. As amostras, em forma de pastilhas autossuportada, com massa entre 14 a 32,1 mg, foram aquecidas a 400°C, durante uma hora sob alto vácuo, seguido de 5 pulsos de ar e 30 minutos de alto vácuo. Os sítios ácidos de Lewis e Brönsted foram identificados pela análise dos espectros de FTIR da piridina adsorvida (25°C) e dessorvida (25°, 150°, 250° e 35°C, por 30 minutos, sob alto vácuo). As análises foram realizadas no equipamento Nicolet Magnum 560. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia, no Rio de Janeiro.

3.3 Obtenção do biodiesel - testes catalíticos

Para os testes catalíticos foi utilizado o ácido oleico (Vetec) como molécula modelo. O produto (oleato de metila) foi obtido por meio da rota metílica usando metanol com 99,9% de pureza (Cromoline). Os experimentos

foram realizados em batelada, em diferentes temperaturas, em que variadas quantidades de ácido oleico e catalisador foram levadas a recipientes de vidro contendo 5 mL de metanol. O sistema foi lacrado e mantido sob agitação constante a 300 rpm. As reações foram conduzidas num forno acoplado a um cromatógrafo gasoso com sistema de “headspace”. A quantidade de catalisador usada foi calculada em relação à massa de ácido oleico. As condições testadas para se obter a maior porcentagem de conversão de ácido oleico a oleato de metila foram as seguintes:

- a) temperatura do sistema: 50°, 75° e 100°C;
- b) tempo de contato: 1, 3, 5 e 7 horas;
- c) % de catalisador: 5%, 10% e 20%;
- d) relação mássica ácido oleico/álcool: 1:5, 1:10 e 1:20.

Em tempos determinados, uma alíquota de 10 µL era retirada, diluída em 1 mL de hexano (RMaia) e analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID), nas condições apresentadas no item 3.5. O catalisador foi removido e avaliado quanto a uma possível reutilização.

3.4 Reciclagem dos catalisadores

O teste de reuso foi realizado nas melhores condições reacionais estabelecidas pelos experimentos com os catalisadores frescos. Após a primeira reação, os produtos formados foram retirados do sistema e os catalisadores foram lavados com água quente (aproximadamente 60°C) na proporção de 1:30 (para cada um grama de catalisador foram usados 30 mL de água destilada para a lavagem). Os sólidos foram secos em estufa, a 120°C, por 15 horas. Em seguida, novas quantidades de reagentes foram adicionadas ao frasco para uma segunda reação. Esse procedimento foi realizado para três reações consecutivas.

Ao final dos testes de reutilização, os catalisadores foram secos em estufa, a 120°C, por 15 horas e caracterizados por espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR), nas mesmas condições descritas no item 3.2.5. Essa caracterização foi realizada com o objetivo de se identificar possíveis modificações estruturais que possam ter ocorrido nos materiais.

3.5 Síntese do padrão de oleato de metila

O oleato de metila foi sintetizado via catálise ácida homogênea em que 22,5 mL de ácido oleico (Vetec), 20 mL de metanol (Cromoline) e 2,25 mL de ácido sulfúrico (Vetec) (10% em peso em relação à massa de ácido oleico) foram adicionados a um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo e mantidos sob agitação constante, na temperatura de refluxo do metanol por 2 horas. Ao término da reação, o produto obtido foi transferido para um funil de separação, juntamente com 20 mL de hexano (RMaia) e agitado. A fase orgânica foi, então, lavada com água destilada até pH neutro e, em seguida, transferida para um béquer, seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e submetida a um sistema de rota-evaporação, à pressão reduzida, para a evaporação do hexano.

3.6 Análises cromatográficas

A quantificação do oleato de metila foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID), em um aparelho Shimadzu CG-2010.

A coluna capilar usada foi a SPTM-2560 Supelco (100 m x 0,25 mm x 0,2 µm), com fase polar de bis-cianopropil polisiloxano. As condições

cromatográficas foram: temperatura inicial de 140°C, por 5 minutos, seguida de aquecimento até 240°C, a 4°C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos (tendo o tempo total de corrida sido de 35 minutos), temperatura do injetor: 260°C, temperatura do detector FID: 260°C, gás carreador hélio (1,1 mL min⁻¹), taxa de split 1:10 e volume injetado de 1 µL.

A quantificação foi feita pelo método da padronização externa, com o padrão de oleato de metila produzido no item 3.4. A curva analítica foi construída por diluições de uma solução estoque contendo 5,00 g L⁻¹ do padrão de oleato de metila em hexano. A curva analítica foi obtida por regressão linear, plotando a área do pico versus número de mols de cada concentração. As porcentagens de conversão do ácido oleico a oleato de metila foram calculadas por meio da área de cada pico formado durante as reações nas diferentes condições propostas no item 3.3.1 e de acordo com a equação 1.

$$\%Convers\tilde{a}o = 1 - \frac{(N_{Total\acute{e}ster}) - (N_{final\acute{e}ster})}{(N_{Total\acute{e}ster})} \times 100 \quad (1)$$

em que: $N_{Total\acute{e}ster}$ = n^o total de mol formado, segundo a estequiometria da reação
 $N_{Final\acute{e}ster}$ = N^o de mol formado no final da reação e quantificado por CG.

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações físico-químicas dos catalisadores

4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

No Gráfico 1 são mostradas as curvas de TGA /DTA do La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, HZSM-5 e da $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$.

O $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ apresentou dois intervalos de perda de massa entre 25° e 300°C e entre 800° e 1.000°C, referentes à perda de água e material volátil e à decomposição dos grupos sulfato adsorvidos na superfície do sólido durante a etapa de sulfatação (CORMA et al., 1994), respectivamente.

A perda de massa por decomposição do sulfato é muito superior na amostra de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ e, na amostra $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, praticamente não é observada. A HZSM-5 apresentou um termograma estável, apresentando uma pequena perda de massa relativa a moléculas de água. O La_2O_3 apresentou dois intervalos de perda de massa: entre 260° a 370°C e 380° a 470°C, provavelmente devido à perda de moléculas e de água e impurezas que estavam retidas sobre a superfície do material.

A análise do DTA do La_2O_3 (Gráfico 1A) mostrou 2 picos endotérmicos em 300° e 455°C, que podem caracterizar processos físicos, como vaporização de água e/ou algumas reações de desidratação. Já o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ apresentou picos endotérmicos em aproximadamente 100° e 940°C, respondendo à perda de água por vaporização e à decomposição de grupos sulfatos, respectivamente (BERNAL et al., 2002).

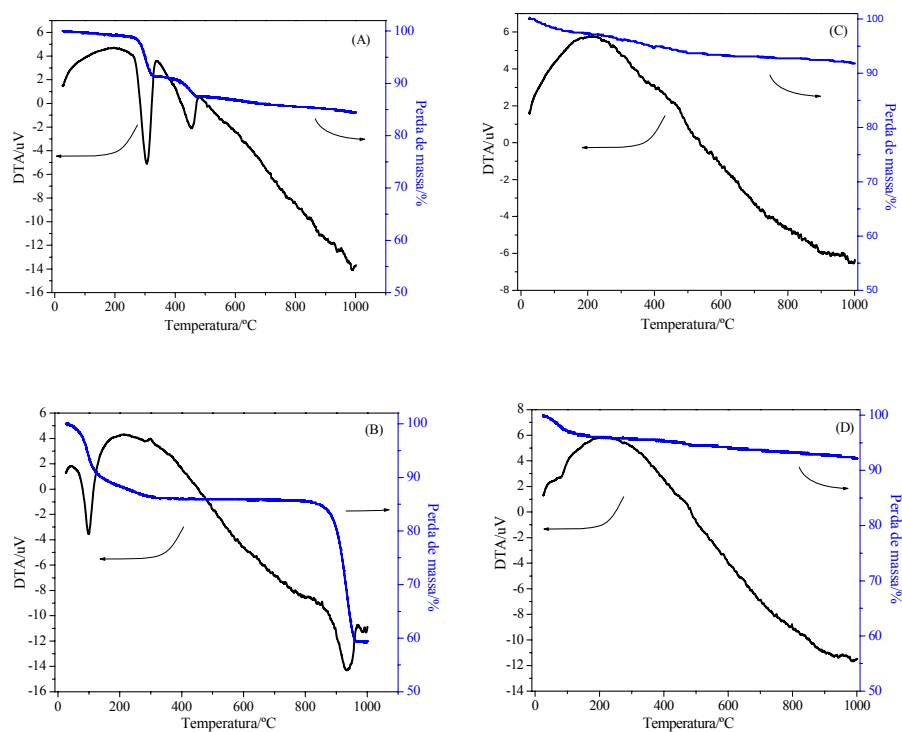


Gráfico 1 ATG dos catalisadores: La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D)

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos catalisadores foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fotomicrografias são mostradas nas Figuras 9 a 12.

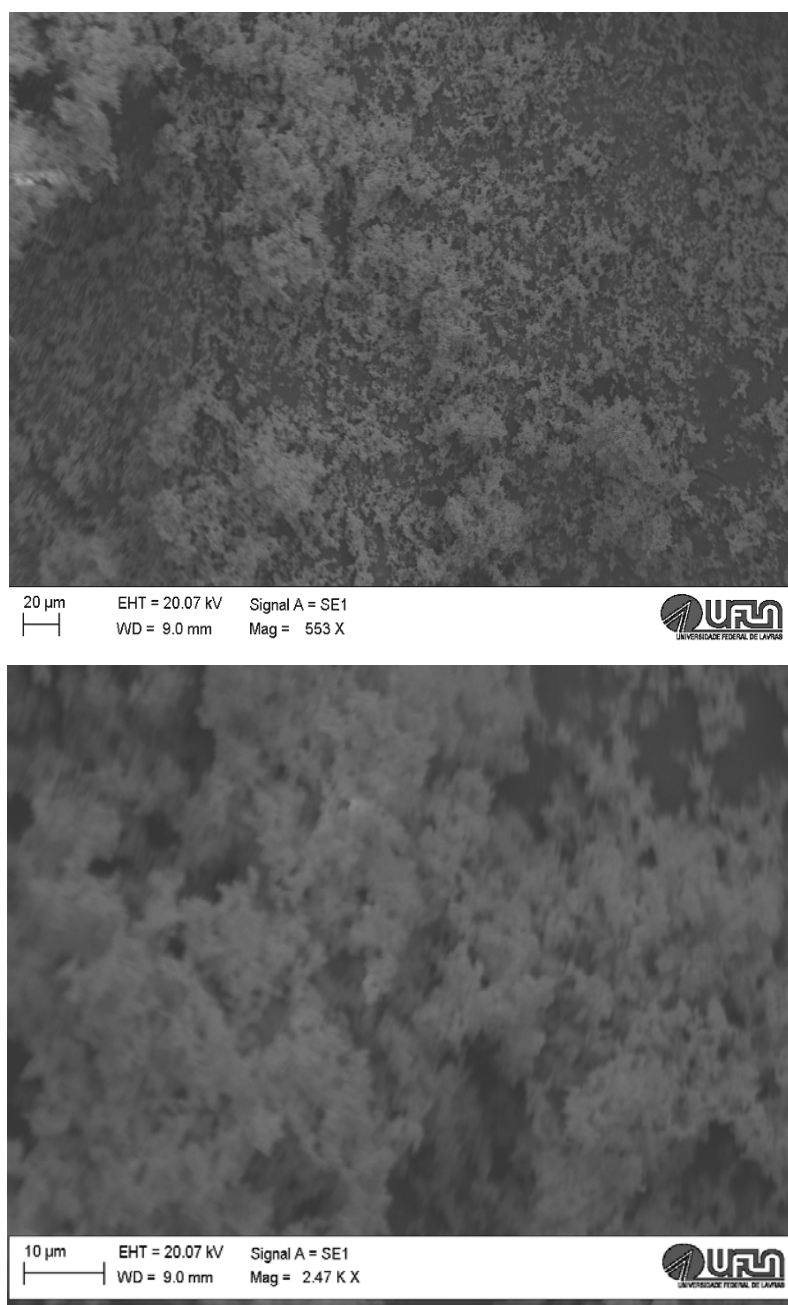


Figura 9 Fotomicrografia MEV do La_2O_3

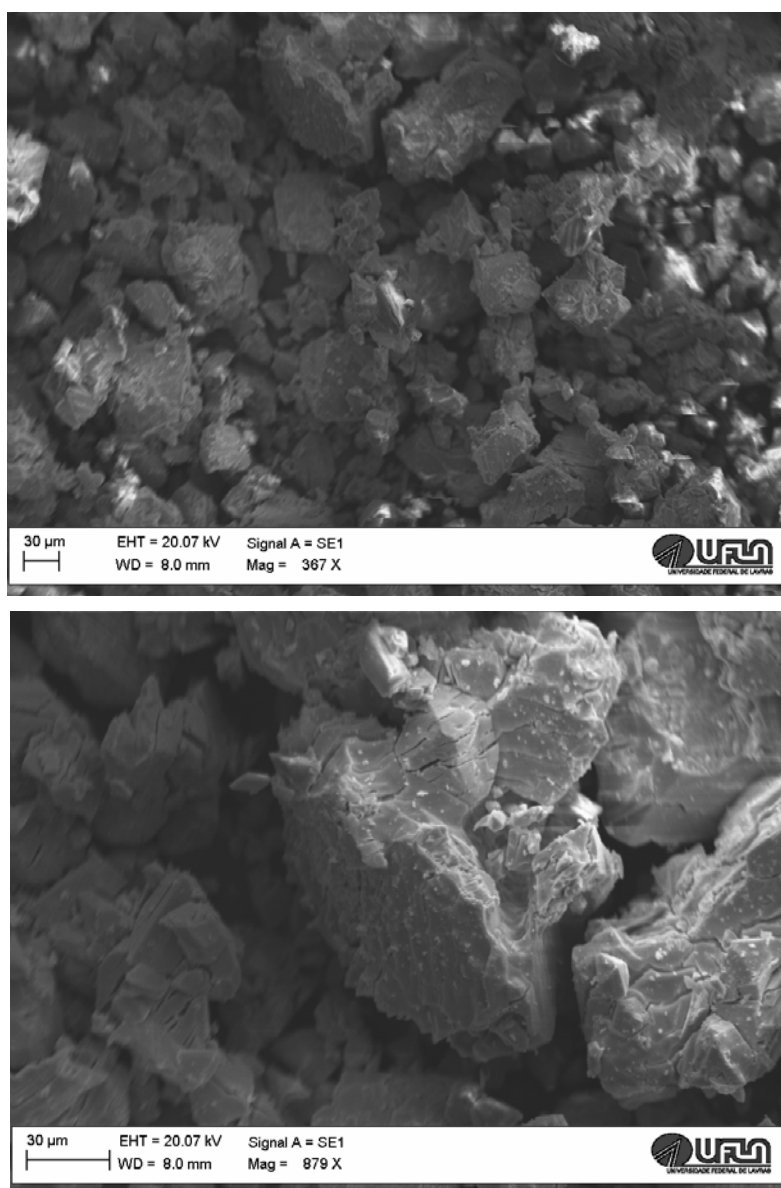


Figura 10 Fotomicrografia MEV do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$

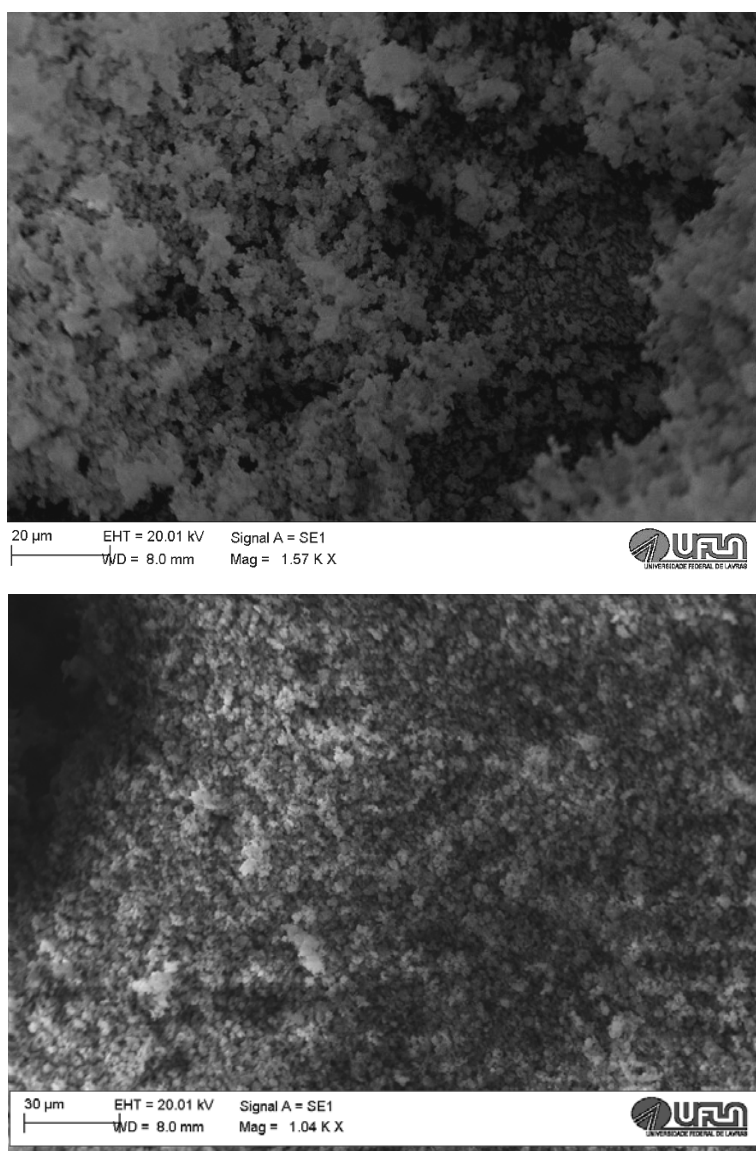


Figura 11 Fotomicrografia MEV da HZSM-5

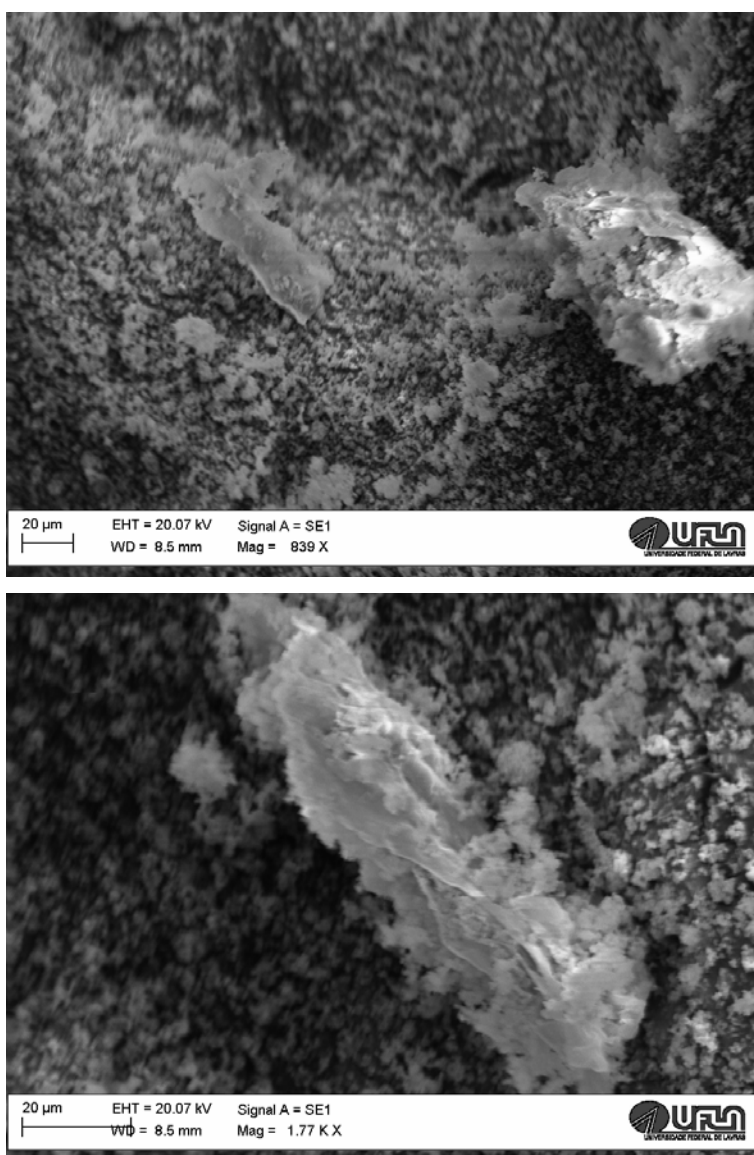


Figura 12 Fotomicrografia MEV da $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$

Observa-se que o La_2O_3 apresentou o menor tamanho de grãos (Figura 9). O $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ apresentou uma variação na forma e no tamanho de seus grãos, sendo estes compreendidos entre 17 e 150 μm . Observa-se, também, que esta amostra continha grupos SO_4^{2-} caracterizados pela porção mais clara na Figura 10.

A HZSM-5 também apresentou grãos pequenos e continha frações de materiais amorfos, caracterizados pela porção mais clara da Figura 11, indicando que esta amostra contém alumínio extrarrede (NORONHA, 1995).

Na amostra $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (Figura 12), a porção mais clara pode ser tanto o alumínio extrarrede como o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$.

4.1.3 Determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros (BET)

A determinação da área superficial específica e da porosidade (volume e diâmetro de poros) é de extrema importância quando se pretende empregar materiais sólidos como catalisadores, pois existem algumas correlações entre atividade catalítica e propriedades texturais.

Para se obter tais informações, a construção de isotermas é muito importante, pois a sua forma pode revelar muitos detalhes sobre as características destes materiais. Uma isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, à temperatura constante, em função da pressão do gás. Normalmente, elas são construídas por meio de gráficos, nos quais se tem o V (volume de gás adsorvido) em função de P/P_0 (pressão relativa), em que P_0 é a pressão de saturação.

As áreas específicas das amostras dos catalisadores estudados obtidas a partir do método BET, bem como as áreas e os volumes de microporos, áreas externas (método t-plot) e áreas e volumes de mesoporos (método BJH) das amostras HZSM-5 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ encontram-se na Tabela 5.

Observa-se que a sulfatação dos materiais levou a uma diminuição na área superficial específica (A_{BET}) que foi mais significativa para o óxido de lantânio. A partir destes resultados, pode-se concluir que a temperatura de calcinação e também a concentração da solução de ácido sulfúrico usada no processo de sulfatação dos materiais podem ter causado efeitos negativos nos valores de A_{BET} dos materiais sujeito a processos de sulfatação, conforme observado por Pereira (2004). Este autor observou que o aumento da concentração de ácido sulfúrico de 0,25 para 0,5 mol L⁻¹ levou a uma diminuição nos valores de área superficial específica dos materiais, assim como ao aumento da temperatura de calcinação dos mesmos.

Tabela 5 Resultados da caracterização da superfície dos catalisadores

Catalisador	Área			Volume			
	A_{BET} (m ² /g)	A_{MICR} (m ² /g)	A_{EXT} (m ² /g)	V_{T} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)	V_{MICRO} (cm ³ /g)	D_{p} (Å)
La ₂ O ₃	2,39	-	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃	0,21	-	-	-	-	-	-
HZSM-5	286,29	266,87	19,42	0,182	0,0708	0,125	25,48
SO ₄ ²⁻ / La ₂ O ₃ /	217,13	199,93	17,20	0,134	0,0546	0,094	24,68
HZSM-5							

Avaliando-se os resultados obtidos para a HZSM-5 e a SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5, observa-se que a incorporação do SO₄²⁻/La₂O₃ a HZSM-5 levou não só a uma diminuição na A_{BET} , mas também de todos os demais parâmetros avaliados, indicando uma obstrução parcial dos poros da zeólita pelo SO₄²⁻/La₂O₃.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras HZSM-5 e $SO_4^{2-}/La_2O_3/HZSM-5$ se encontram no Gráfico 2.

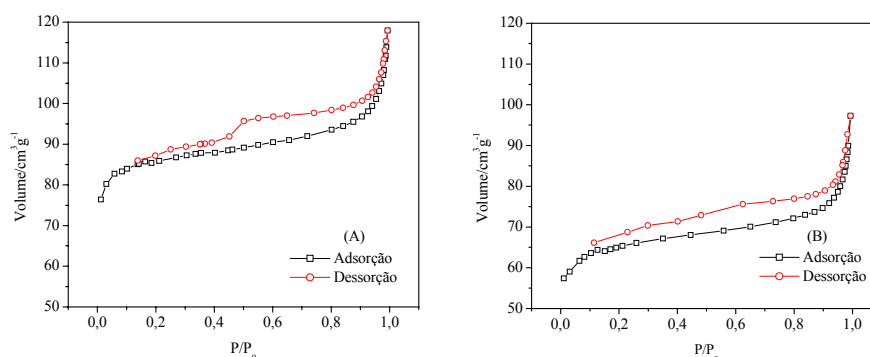


Gráfico 2 Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da HZSM-5 (A) e da $SO_4^{2-}/La_2O_3/HZSM-5$ (B)

Para a HZSM-5 e para a $SO_4^{2-}/La_2O_3/HZSM-5$, as isotermas obtidas são típicas do tipo IV, quando a adsorção ocorre em materiais que contêm mesoporos. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada fica completa e, com o aumento da pressão, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que, na saturação, seu número seja infinito (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Pelos dados apresentados no Gráfico 2, pode-se observar a formação de histerese tanto para a HZSM-5 quanto para a $SO_4^{2-}/La_2O_3/HZSM-5$, indicativo de mesoporosidade. No Gráfico 3 observa-se a distribuição dos poros da HZSM-5 e da $SO_4^{2-}/La_2O_3/HZSM-5$ calculada pelo método de BJH.

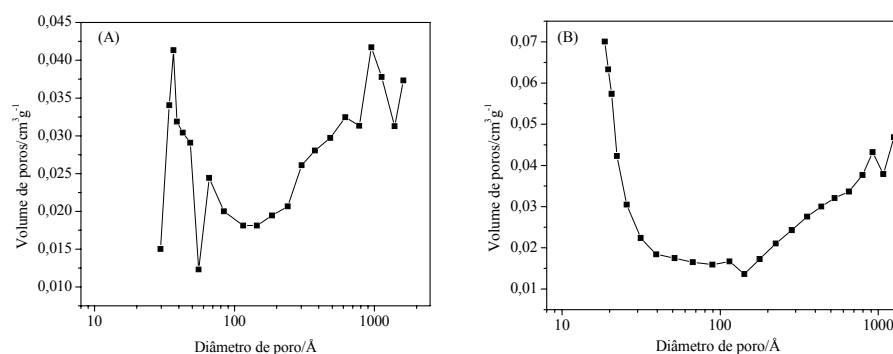


Gráfico 3 Curvas de distribuição de diâmetro de poro, de acordo com o método BJH para HZSM-5 (A) e SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5 (B).

No Gráfico 3 pode-se observar que a distribuição de poros da HZSM-5 (Gráfico 3A) variou de 35 a 2.100 Å, enquanto para a SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5 (Gráfico 3B) essa distribuição foi de 52 a 1.200 Å. Observa-se que os poros com diâmetros compreendidos entre 35-56 Å e superiores a 1.200 Å não foram observados na amostra SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5, indicando que, provavelmente, os grupos SO₄²⁻/La₂O₃ estão obstruindo os poros da HZSM-5.

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

No Gráfico 4 Figura 13 são apresentados os espectros de FTIR dos catalisadores. Analisando-se o espectro do La₂O₃, (Gráfico 4A) observa-se uma banda na região de 3.600 cm⁻¹ que pode ser atribuída a ligações LaOH (TYNJALA; PAKKANEN, 1996) e também à molécula de água adsorvida. Já a banda encontrada em 635 cm⁻¹ pode ser atribuída à ligação La-O.

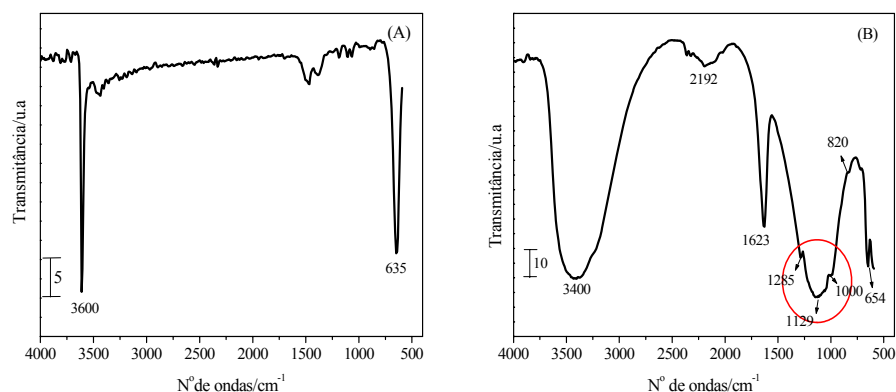


Gráfico 4 FTIR do La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B)

Pela análise do Gráfico 4B observa-se que o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ apresentou bandas de absorção entre 1.285 e 1.000 cm^{-1} , que são atribuídas aos modos de vibração do grupo sulfato. As bandas em 1.285 e 1.129 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos assimétricos e simétricos da ligação $\text{S}=\text{O}$, respectivamente. Além disso, as bandas encontradas em 1.000 e 820 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos assimétricos e simétricos da banda de $\text{S}-\text{O}$, respectivamente (ALMEIDA et al., 2008; NODA et al., 2005). A banda encontrada em 3.400 cm^{-1} é atribuída a vibrações da ligação $\text{O}-\text{H}$ e também de grupos $\text{La}-\text{OH}$.

Os grupos sulfatos podem aparecer em três estruturas (Figura 13): na forma livre (17c) e também coordenados ao metal por meio de dois átomos de oxigênios, podendo, neste caso, ocorrer dois tipos de coordenação: na forma de quelato (17a) e na forma de ponte (17b). O íon sulfato livre pode apresentar uma banda intensa na região de 1.100 cm^{-1} , podendo aparecer também na região de 990 a 1.020 cm^{-1} (ALMEIDA et al., 2008; NODA et al., 2005).

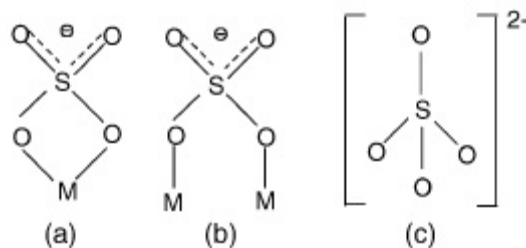


Figura 13 Estruturas do grupo sulfato: a) coordenada, (quelato); b) coordenada, (ponte); c) sulfato livre. Adaptado de Noda et al. (2005)

No Gráfico 5 apresenta-se o espectro vibracional da HZSM-5 e da $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$. As bandas de frequências de vibrações das zeólitas são normalmente encontradas na região de $300\text{-}1.300\text{ cm}^{-1}$.

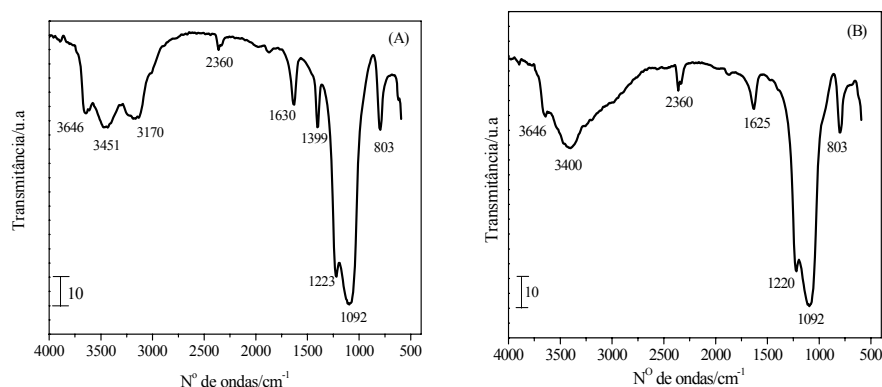


Gráfico 5 FTIR da HZSM-5 (A) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (B)

As vibrações encontradas nas estruturas das zeólitas, normalmente, são divididas em dois tipos:

- as bandas de vibrações internas dentro dos tetraedros TO_4 que constituem as unidades primárias da estrutura;
- as bandas correspondentes às vibrações entre tetraedros TO_4 .

Quando um oxigênio de um tetraedro é compartilhado com outro

tetraedro para formar as unidades secundárias, estas vibrações externas são específicas da estrutura das zeólitas.

Na Tabela 6 são apresentados os diferentes grupos de vibrações e suas constituições.

Tabela 6 Atribuições de IV da rede das zeólitas (FLANIGEN, 1976)

Vibrações de ligações internas aos tetraedros	Número de onda (cm⁻¹)
Estiramento assimétrico T-O	1250-950
Estiramento simétrico T-O	720-650
Deformação angular da ligação T-O	500-420
Vibrações de ligações externas aos tetraedros	
Estiramento assimétrico T-O	1150-1050
Estiramento simétrico T-O	820-750
Vibrações do anel duplo de 6 membros	650-500

As bandas devido aos grupos hidroxilas das zeólitas (Gráfico 5A) são as mais importantes e são divididas em: silanóis terminais (3.740 cm⁻¹), grupos hidroxilas de sítios defeituosos (3.720 cm⁻¹), OH fora da rede cristalina (3.680 cm⁻¹) e OH em ponte como Al-OH-Si com caráter ácido de sítios de Brønsted (3600-3650 cm⁻¹) e estiramentos OH da molécula de água (3440 cm⁻¹). As bandas em 1.223 e 1.092 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento simétrico de Si-O-Si. A banda presente na região de 803 cm⁻¹ refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na estrutura de rede. A banda em 1.630 cm⁻¹ corresponde a moléculas de água adsorvidas (NORONHA, 1995).

A amostra SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5 mostrou uma diminuição na intensidade da banda em 3.646 cm⁻¹ (Fig. 18B), que pode estar relacionada à interação das espécies de lantânio com a zeólita, como observado por Moreira et

al. (2010), que atribuíram isto a grupos hidroxilas associados com cátions de terras raras e que pode estar relacionada com a presença de espécies oligomerizadas de La^{3+} com o material zeolítico. Esta amostra também apresentou uma banda intensa na região de 3.400 cm^{-1} , que pode ser atribuída à presença de ligações de grupos OH da molécula de água adsorvida. A banda em 1.625 cm^{-1} é atribuída à molécula de água adsorvida.

As bandas encontradas para a HZSM-5 na região de 1.223 a 803 cm^{-1} foram encontradas no espectro da $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ e observa-se que a presença de bandas nesta região também foi característica no $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, que são atribuídas aos modos de vibração do grupo sulfato.

4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho de piridina (FTIR-piridina)

A atividade catalítica que sólidos ácidos apresentam não está só relacionada com a quantidade e a natureza dos sítios ácidos (se doadores de prótons (tipo Brønsted) ou aceptores de elétrons (tipo Lewis)), mas também com a força ácida destes sítios.

Na maioria dos catalisadores sólidos, a acidez de Brønsted está diretamente relacionada à presença de grupo hidroxila ($-\text{OH}$). Sendo assim, determinar o número e a força dos sítios de Brønsted de um sólido ácido corresponde, portanto, a quantificar o número de grupos ($-\text{OH}$) e a capacidade que esses sítios possuem de transferir prótons para uma determinada base. Entre todos os sólidos ácidos, as zeólitas são os materiais mais caracterizados e a força ácida dos sítios de Brønsted é um dos parâmetros mais importantes que determinam o desempenho catalítico desse tipo de material (GONÇALVES, 2006). Na Figura 14 são apresentados os sítios ácidos presentes na estrutura das zeólitas.

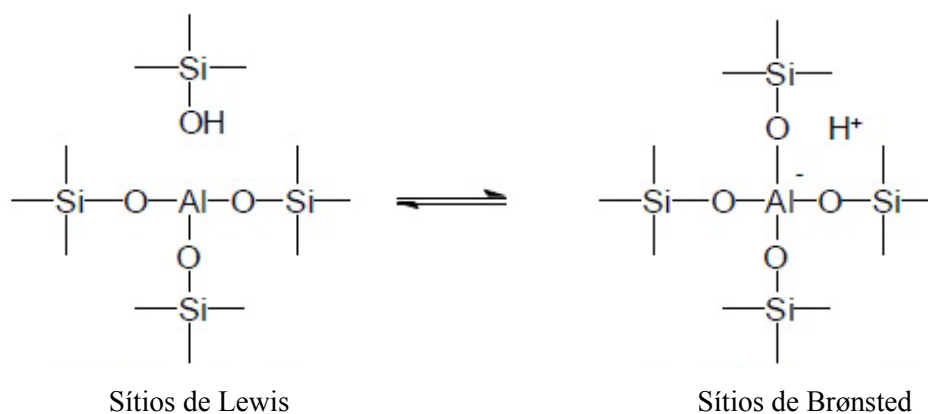


Figura 14 Sítios ácidos presentes nas zeólitas. Adaptado de Luna e Schuchardt (2001)

Quando se fala em acidez de óxidos sulfatados, deve-se levar em consideração que o grupo sulfato esteja ligado covalentemente ao metal, levando a alterações na sua estrutura, o que, então, tem reflexo em seus espectros vibracionais. Nos óxidos sulfatados podem existir muitos sítios ácidos de Brønsted. A superacidez desses materiais pode ser atribuída a sítios de Brønsted criados ou já existentes na superfície destes materiais, cuja acidez é aumentada pela presença de sítios ácidos de Lewis vizinhos. A força desses sítios ácidos de Lewis deve-se a um efeito indutor exercido pelo grupo sulfato sobre o cátion metálico, que se torna mais deficiente em elétrons, como pode ser visto na Figura 15 (ALMEIDA et al., 2008; NODA et al., 2005).

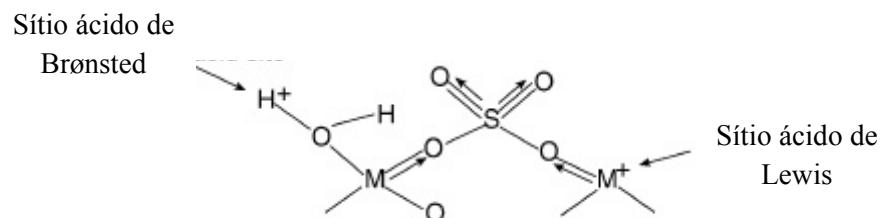


Figura 15 Representação de como os grupos sulfatos estariam ligados ao La^{3+} (M). Adaptado de Noda et al. (2005)

Os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted foram identificados pela análise dos espectros de FTIR, utilizando como molécula sonda a piridina, a qual gerou espécies com vibrações características que foram correlacionadas aos sítios, identificadas nas frequências apresentadas nos Gráficos 6 e 7.

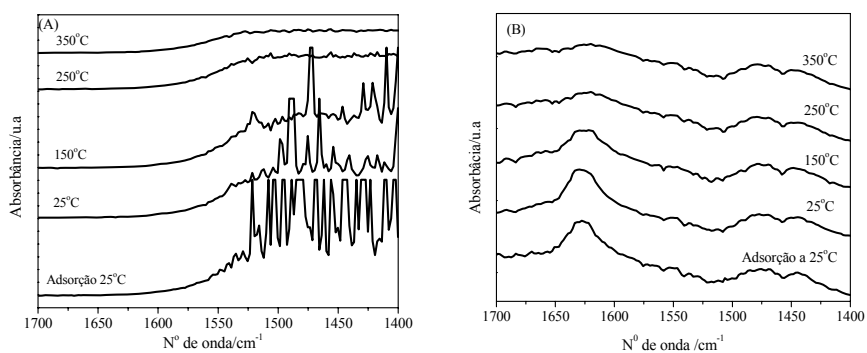


Gráfico 6 FTIR da molécula básica de piridina adsorvida sobre La_2O_3 (A) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B)

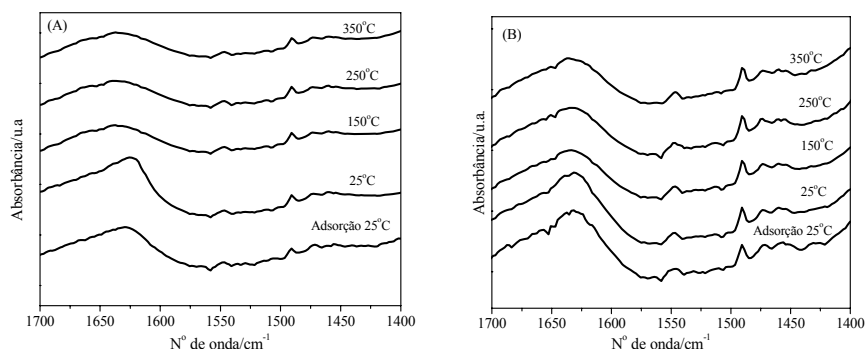


Gráfico 7 FTIR da molécula básica de piridina adsorvida sobre HZSM-5 (A) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (B)

De acordo com a literatura (TYNJALA; PAKKANEN, 1996; WEITKAMP, 2000), os sítios de Brønsted podem ser encontrados entre 1.630-1.540 cm^{-1} e os sítios de Lewis, na região de 1.455-1.450 cm^{-1} . A banda encontrada na região de 1.490 cm^{-1} pode ser atribuída a sítios de Brønsted e Lewis.

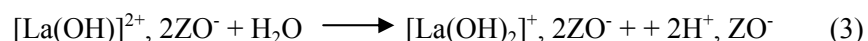
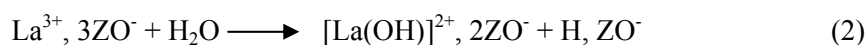
Para a amostra La_2O_3 (Gráfico 6A), foram encontradas bandas apenas relacionadas a sítios ácidos de Lewis e uma única banda (1490 cm^{-1}) que pode ser atribuída a sítios de Brønsted e Lewis. Os sítios Lewis encontrados são fracos, pois, acima de 250°C, estes não foram mais observados.

Para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Gráfico 6B), observa-se a presença de sítios ácidos de Brønsted (1.640, 1.545 e 1.470 cm^{-1}) e de Lewis (1.610, 1.470 e 1.445 cm^{-1}). A amostra apresenta sítios de Brønsted fortes e fracos e sítios de Lewis fracos.

A HZSM-5 apresentou um ombro na região entre 1.660-1.600 cm^{-1} , compreendendo sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Também foi observada uma banda em 1.540 cm^{-1} (sítio de Brønsted) e em 1.490 cm^{-1} (sítios de Brønsted e de Lewis). As curvas de dessorção da HZSM-5 mostraram que os sítios ácidos de Brønsted são fortes. O mesmo perfil do espectro observado para a HZSM-5

também foi observado para a amostra de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$. No entanto, sítios mais fortes puderam ser observados.

De acordo com Shu et al. (2007), o átomo de lantânio poderia substituir o átomo de alumínio nos grupos de hidroxilas em ponte, e essa substituição isomórfica resultaria na formação de novos sítios ácidos semelhantes aos sítios ácidos de Brønsted. Além disso, como demonstrado nas Equações 2 e 3 (GUINET; RIBEIRO, 2004), a troca que ocorre entre o La^{3+} e as zeólitas pode resultar na formação de hidrato de cátions metálicos $[\text{La}(\text{OH})]^{2+}$, devido ao campo eletrostático do cátion metálico. A divisão da molécula de água irá ocorrer para formar $\text{La}(\text{OH})_2^+$ e um novo sítio ácido de Brønsted também será formado a partir deste processo (SHU et al., 2007).



Na Figura 16 é mostrado um esquema de como o La^{3+} estaria na estrutura da ZSM-5.

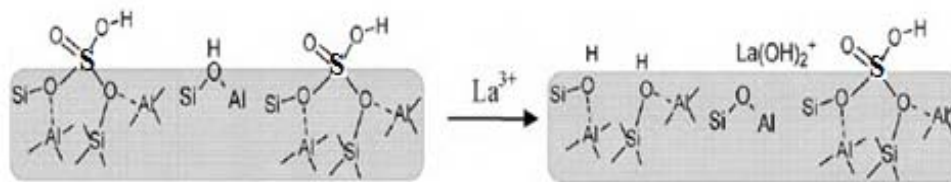


Figura 16 Esquema de como o La^{3+} estaria na estrutura da HZSM-5. Adaptado de Xue et al. (2010)

4.2 Processo catalítico heterogêneo para a obtenção do biodiesel

Neste trabalho, avaliou-se a influência da relação mássica ácido oleico/metanol ($M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$), temperatura e quantidade de catalisadores à base de lantânio e zeólitas na conversão do ácido oleico a oleato de metila.

Com a finalidade de garantir a formação dos produtos, um excesso de metanol foi adicionado para deslocar o equilíbrio químico da reação no sentido da formação do oleato de metila.

Foram realizados estudos variando-se a temperatura, pois o aumento desta acarreta um aumento na energia cinética média das moléculas, aumentando, assim, a probabilidade de colisões. Com este aumento de colisões, um maior número de moléculas poderá se chocar e, com isso, poderá ocorrer uma maior probabilidade de estas moléculas atingirem uma energia igual à energia de ativação, produzindo maior quantidade de produto em menor tempo.

Além das reações catalíticas, também foram realizados estudos sem o uso dos catalisadores para poder garantir que a porcentagem de conversão alcançada durante a reação catalisada fosse alcançada somente pelo uso dos catalisadores. No sistema não foi usado nenhum tipo de pressão adicional. A pressão gerada foi relativa ao sistema operacional usado.

A identificação e a quantificação do oleato de metila foram feitas por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama. A identificação do éster metílico foi realizada por comparação do tempo de retenção do constituinte da amostra com uma mistura constituída de 37 padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos da marca Sigma.

A cromatografia em fase gasosa foi usada para a quantificação do éster formado, pois esta é uma técnica muito eficaz na determinação da composição e da quantificação dos ésteres presentes no biodiesel e reconhecida mundialmente (MARQUES et al., 2010). Para as quantificações, uma curva analítica do padrão

de oleato de metila sintetizado via catálise homogênea (item 3.4), com números de mol que variaram de $3,3727 \times 10^{-8}$ a $6,7453 \times 10^{-5}$ mol (preparadas por diluições em hexano de uma solução estoque) foi construída. Para a construção da curva, cada solução foi injetada três vezes seguidas no cromatógrafo para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A influência das variáveis de reação na atividade dos catalisadores foi determinada pela conversão do ácido oleico em oleato de metila. Para verificar se os catalisadores preparados apresentavam atividade catalítica, um primeiro teste foi realizado usando a razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:10, com 10% de catalisador na temperatura de 100°C. As conversões obtidas para cada catalisador estão apresentadas no Gráfico 8.

Como essas reações também podem ocorrer devido à influência da temperatura (ARANDA et al., 2009), testes de conversões térmicas foram realizados nas mesmas condições na ausência de catalisador e, apesar do baixo rendimento, pode-se observar a formação do produto. Este comportamento pode ser explicado pela presença de acidez de Brønsted presente nos ácidos graxos. Esses testes também foram realizados para verificar a influência da temperatura e do ambiente reacional, na ausência do catalisador, para comparação com os resultados obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio. Com essa comparação foi possível afirmar que uma reação catalítica realmente ocorreu e dizer o quanto ela contribui também para o aumento da conversão do ácido oleico a oleato de metila.

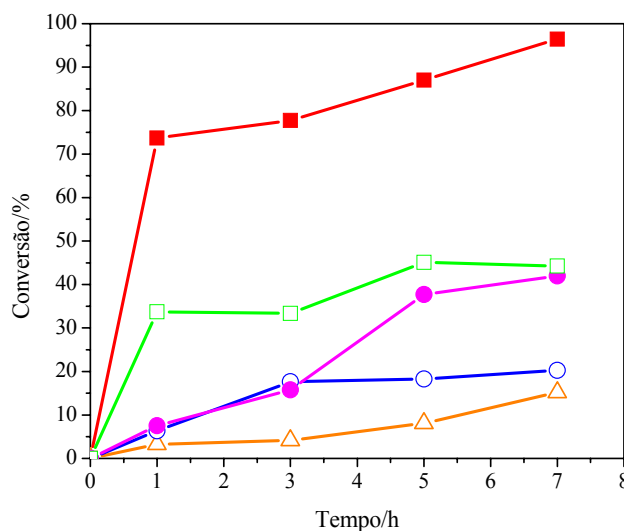


Gráfico 8 Avaliação do desempenho dos catalisadores preparados nas condições de 1:10, 10% a 100°C: sem catalisador (Δ), La_2O_3 ($\circ$), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ ($\bullet$), HZSM-5 ($\square$) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ($\blacksquare$)

A análise dos resultados permite observar que, de maneira geral, o aumento do tempo reacional até 7 horas, levou a um aumento no rendimento do éster. A maior porcentagem de conversão foi obtida para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ com um resultado próximo de 100%. Para a HZSM-5 e para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, as porcentagens de conversões foram, respectivamente, de 44% e 42%. Para o La_2O_3 , a porcentagem de conversão foi próxima da conversão obtida para a reação sem catalisador (20% e 15%, respectivamente). A baixa conversão do catalisador La_2O_3 pode ser atribuída à sua baixa acidez; já a alta conversão obtida para $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ pode ser atribuída à formação de sítios ácidos de Brønsted e novos sítios de Lewis, devido à presença do ânion sulfato, conforme observado pelo FTIR-piridina.

Observa-se também que a sulfatação do La_2O_3 levou a um aumento de mais de 20% na porcentagem de conversão, quando comparado ao La_2O_3 puro.

Este aumento na atividade dos catalisadores sulfatados pode ser atribuído ao fato de que, quando óxidos metálicos são sulfatados, eles têm sua atividade catalítica aumentada devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos (sólidos com $\text{pK}_a \leq -12$) (MATSUHASHI et al., 2001; NODA et al., 2005).

A superacidez destes materiais é atribuída à formação de vários sítios ácidos de Brønsted que são vizinhos de sítios ácidos de Lewis fortes e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez destes catalisadores. Os sítios ácidos de Lewis aparecem devido ao efeito indutor exercido pelo sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Já os sítios de Brønsted são formados pela presença de água, como pode ser observado na Figura 17.

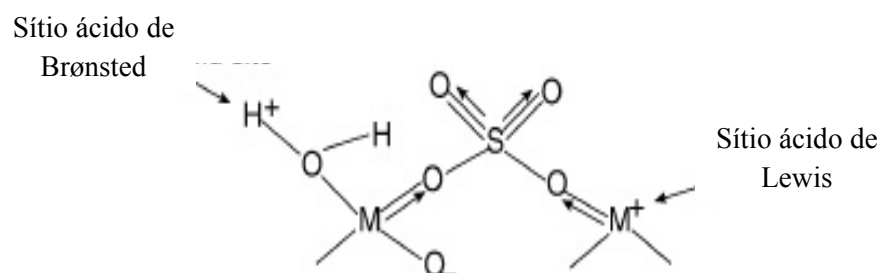


Figura 17 Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em óxidos metálicos sulfatados (NODA et al., 2005)

Lam, Lee e Mohamed (2009) encontraram uma conversão de 92,3% para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, em 3 horas de reação, a 150°C, com 3% em peso de catalisador e, com uma razão de metanol/óleo de 15:1. Já Almeida et al. (2008), estudando o $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, obtiveram conversões entre 30% e 40% na reação de transesterificação dos óleos de soja e de mamona, a 120°C, durante 60 minutos.

Kirumakki, Nagaraju e Chary (2006), ao utilizarem a ZSM-5 para a esterificação de ácido acético, observaram que a conversão máxima obtida foi de 80%, na razão molar de 1:1, a 110°C, com 0,5g de catalisador. Chung, Chan e

Park (2008) também testaram a ZSM-5 na esterificação de ácidos graxos livres de óleos de fritura e a conversão encontrada foi de 78%, a 60°C, com 3 horas de reação, na razão molar de 30:1 (álcool-óleo) e com 1 g de catalisador.

Shu et al. (2007), ao incorporarem o La^{3+} sobre a zeólita HBEA, obtiveram 49% de rendimento na reação de transesterificação, com 1,1% de catalisador, com uma razão molar de 14,5 (álcool/óleo), em 4 horas de reação.

Dessa forma, os testes preliminares utilizando estes catalisadores mostraram resultados promissores, evidenciando que estes materiais têm potencial para a produção de biodiesel via reação de esterificação.

4.2.1 Avaliação da melhor quantidade de catalisador

Estudar a influência da quantidade de catalisador nas reações químicas é de extrema importância, do ponto de vista econômico, pois, assim, pode-se determinar a quantidade de catalisador mínima e viável para um rendimento reacional máximo.

A partir dos resultados obtidos, optou-se por variar todas as condições operacionais para todos os catalisadores estudados neste trabalho. Esta decisão foi tomada, pois se pretendiam alcançar altos rendimentos para os demais catalisadores testados. Dessa forma, optou-se por trabalhar com uma razão de $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ menor (1:5) e maior (1:20) que a testada inicialmente (1:10). Também se escolheu trabalhar com uma porcentagem de catalisador maior (20%) e menor (5%) que a usada no teste inicial (10%). Os resultados obtidos são apresentados nos Gráficos 9, 10 e 11.

No Gráfico 9 apresenta-se a influência da porcentagem de catalisador nas condições reacionais: $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ 1:10 e temperatura de 100°C.

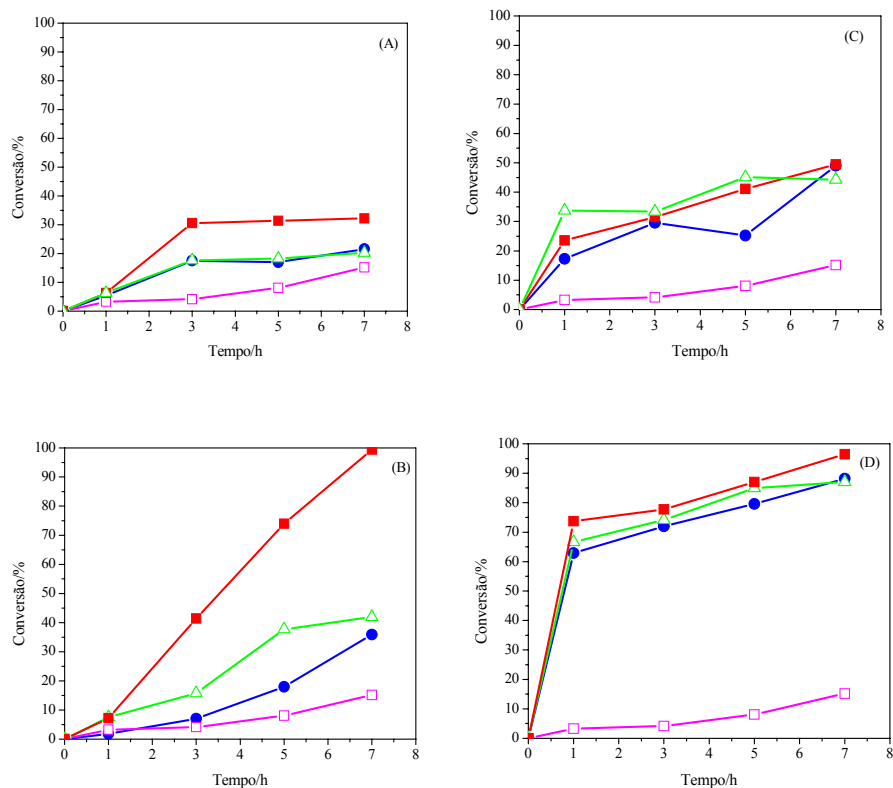


Gráfico 9 Influência da quantidade de catalisador (La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D)) na conversão de ácido oleico a oleato de metila nas condições reacionais $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:10, $T = 100^\circ\text{C}$. Quantidade de catalisador: sem catalisador (□), 5% (●), 10% (Δ) e 20% (■)

Para todos os catalisadores, houve um aumento na conversão com o aumento da quantidade de catalisador. Porém, a influência da quantidade de catalisador nas reações foi mais acentuada para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$. As maiores porcentagens de conversão foram obtidas utilizando-se 20% de catalisador para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (100%) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (98%).

Para o La_2O_3 , as conversões foram inferiores a 40% para todas as quantidades de catalisador testadas. Para a HZSM-5, as conversões foram

próximas a 45%. A baixa conversão para estes dois catalisadores pode estar relacionada à baixa acidez do La_2O_3 , juntamente com sua baixa área superficial específica e a formação de coque sobre a superfície da HZSM-5 devido à quebra da molécula de ácido oleico.

No Gráfico 10 apresentam-se os resultados obtidos na razão de $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:5, $T=100^\circ\text{C}$. Para todos os catalisadores houve um aumento na conversão com o aumento da quantidade de catalisador. Porém, nestas condições, a influência da quantidade de catalisador nas reações foi mais acentuada para os catalisadores La_2O_3 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$. As maiores porcentagens de conversão (100%) foram obtidas utilizando-se 20% do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ e 10% do catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$. Para a HZSM-5, as conversões foram inferiores a 40%.

Nestas condições reacionais, o La_2O_3 obteve resultados mais expressivos, alcançando valores próximos a 67% com 10%.

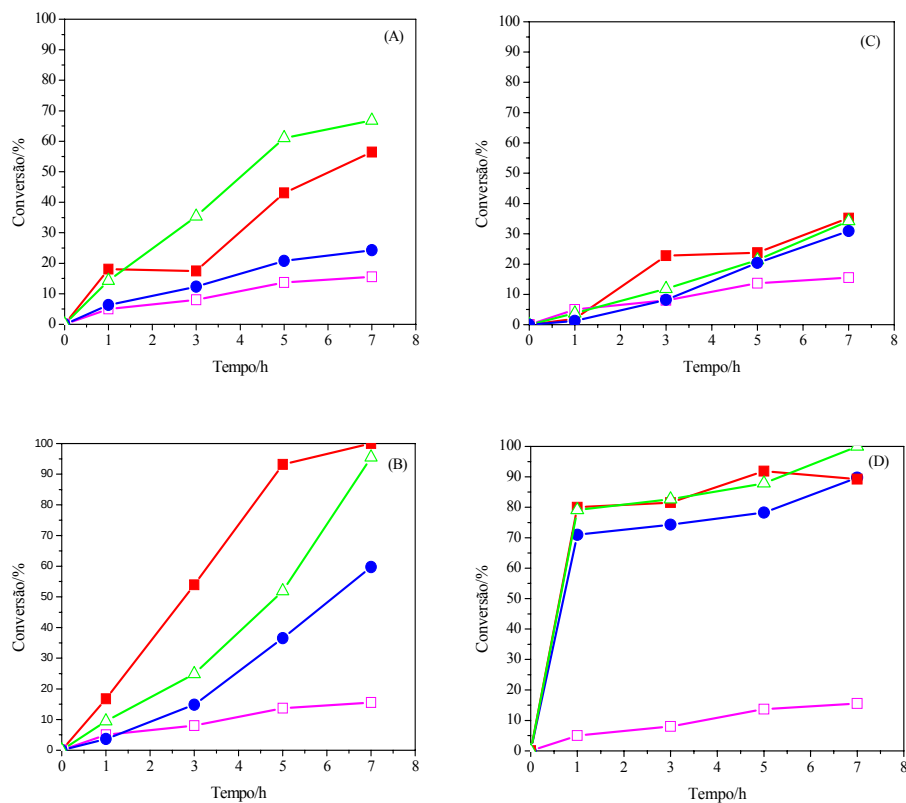


Gráfico 10 Influência da quantidade de catalisador (La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D)) na conversão de ácido oleico a oleato de metila nas condições reacionais $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:5, $T = 100^\circ\text{C}$. Quantidade de catalisador: sem catalisador (□), 5% (●), 10% (Δ) e 20% (■)

No Gráfico 11, em que os resultados apresentados referem-se à razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:20 e $T = 100^\circ\text{C}$, observa-se que as conversões foram, respectivamente, de 50%, 77% e 81%, para 5%, 10% e 20% de HZSM-5 (Gráfico 11 C), em reação.

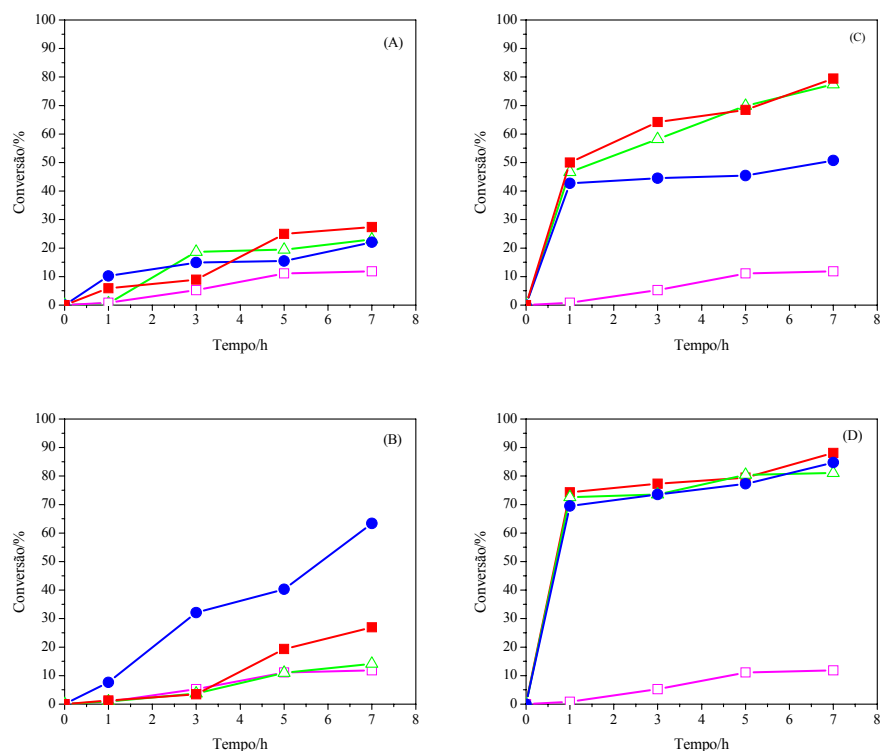


Gráfico 11 Influência da quantidade de catalisador (La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C) e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D)) na conversão de ácido oleico a oleato de metila nas condições reacionais $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:20, $T = 100^\circ\text{C}$. Quantidade de catalisador: sem catalisador ($\square$), 5% ($\bullet$), 10% (Δ) e 20% ($\blacksquare$)

Para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (Gráfico 11D), os resultados também foram expressivos e as conversões para todas as quantidades de catalisador usadas foram superiores a 80% e inferiores a 90%. Para o La_2O_3 (Gráfico 11A), os resultados foram próximos dos valores obtidos para a reação sem catalisador. Os dados obtidos para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Gráfico 11B) mostraram que, para esta razão molar, com 5% de catalisador, têm-se os melhores resultados (60% de conversão).

Na maioria dos resultados avaliados pode-se observar que à medida que se aumenta a quantidade de catalisador aumenta-se a quantidade de oleato de metila formado. Isso pode ser explicado, pois, aumentando-se a quantidade de catalisador no ambiente reacional, aumenta-se, conseqüentemente, a quantidade de sítios ativos necessários para que a reação ocorra (LAM; LEE; MOHAMED, 2009). Percebe-se também, pelos resultados, que existe um limite em que a variação da quantidade de catalisador provoca um aumento insignificante na conversão, ou seja, a partir daquela quantidade, mesmo aumentando-se a massa de catalisador no meio reacional, não são observadas variações significativas nas conversões.

Para muitos dos resultados, a quantidade de catalisador não influenciou significativamente a conversão. Segundo Shu et al. (2007), como a solubilidade do óleo vegetal em metanol é limitada, a reação será conduzida na interface destas duas fases. Uma vez que o éster formado atua tanto como reagente como produto, os reagentes ficarão em uma única fase e, neste caso, o efeito da quantidade de catalisador não será notado nitidamente.

4.2.2 Avaliação da melhor $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ para a reação

Nos Gráficos 12, 13, 14 e 15 apresentam-se os resultados obtidos, avaliando-se a variação da $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ para cada catalisador a 100°C. Os dados apresentados no Gráfico 12 mostram que, para o La_2O_3 , a razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$, em que se obtiveram os melhores resultados foi de 1:5 em todas as variações de quantidade de catalisador testada. A influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ foi mais acentuada quando se utilizaram 10% e 20% de catalisador.

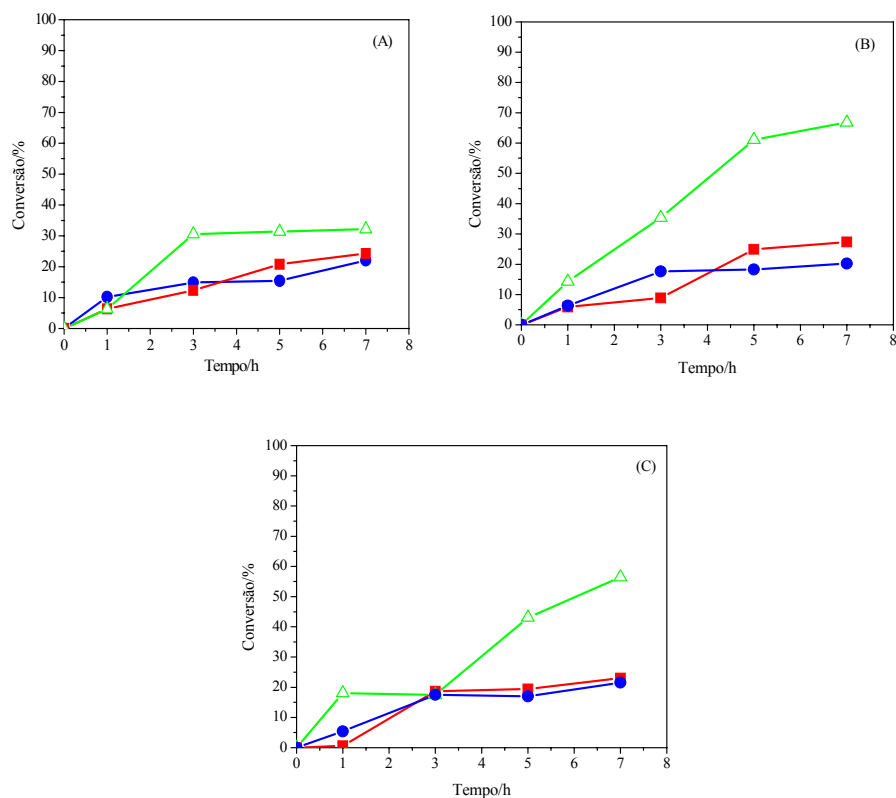


Gráfico 12 Influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ (1:5 (Δ), 1:10 ($\blacksquare$) e 1:20 ($\bullet$)) usando 5% (A), 10% (B), 20% (C) de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre La_2O_3 a 100°C

Para o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Gráfico 13) houve um aumento da conversão com o decréscimo da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$. Para este catalisador, a influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ foi mais acentuada quando se utilizou 10% de catalisador. Para a razão de 1:5, as conversões foram, respectivamente, de 61%, 96% e 100%, para 5%, 10% e 20% de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ em reação.

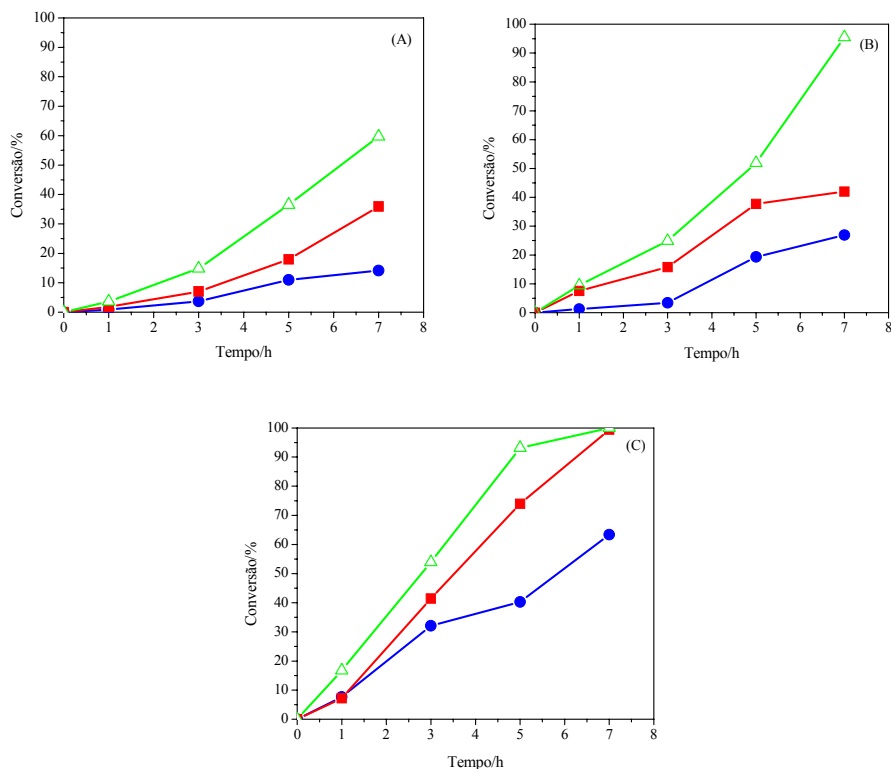


Gráfico 13 Influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ (1:5 (Δ), 1:10 ($\blacksquare$) e 1:20 ($\bullet$)) usando 5% (A), 10% (B), 20% (C) de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, a 100°C

Ao contrário dos resultados apresentados pelos catalisadores La_2O_3 e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Gráficos 12 e 13), para HZSM-5 (Gráfico 14), houve um aumento da conversão com o aumento da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ e este foi mais acentuado quando se utilizaram 10% e 20% de catalisador. Esta tendência pode estar relacionada com o aumento da possibilidade de choques entre as moléculas do ácido oleico e do metanol e também pode estar auxiliando neste processo a menor viscosidade em que se encontra o sistema.

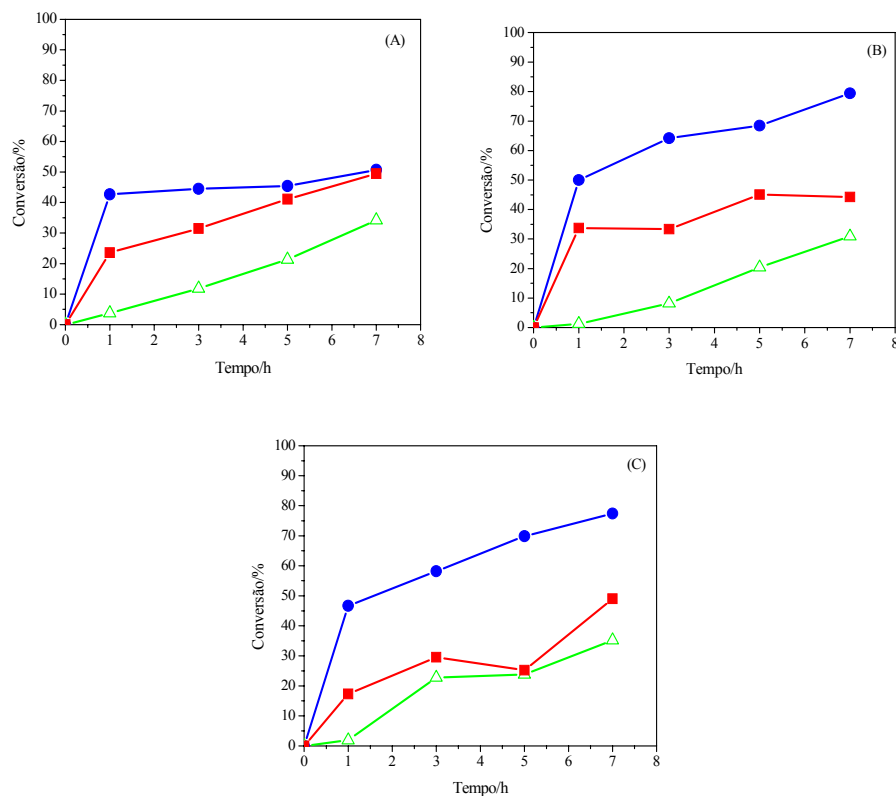


Gráfico 14 Influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ (1:5 (Δ), 1:10 ($\blacksquare$) e 1:20 ($\bullet$)) usando 5% (A), 10% (B), 20% (C) de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre HZSM-5 a 100°C

No Gráfico 15, observa-se que a razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ não influenciou tão significativamente a conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ como para os demais catalisadores estudados, assim como para o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ houve um aumento da conversão com o decréscimo da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$. As conversões foram próximas a 100% para 1:5 e 1:10, com 10% de catalisador e próxima a 90%, com 20% de catalisador.

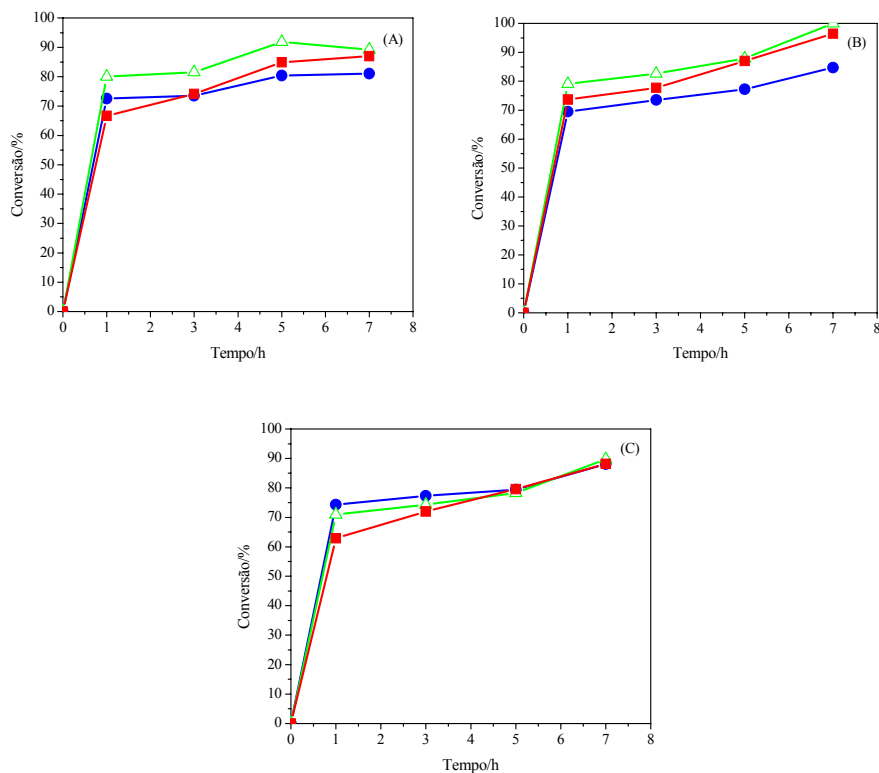


Gráfico 15 Influência da razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ (1:5 (Δ), 1:10 ($\blacksquare$) e 1:20 ($\bullet$)) usando 5% (A), 10% (B), 20% (C) de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila sobre $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ a 100°C

Para os catalisadores La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, o aumento da quantidade de álcool pode impedir a reação de esterificação do ácido oleico, provavelmente devido a uma competição entre o metanol e o ácido oleico pelos sítios ativos do catalisador.

Já para a HZSM-5, as melhores conversões foram obtidas na razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:20. A razão para este fato pode ser o princípio de Le Chatelier. Quando a concentração de álcool aumenta, a tendência do equilíbrio, a princípio, seria a de se deslocar a favor dos produtos, aumentando-se, assim, o

rendimento do éster formado. Adicionalmente, para a transferência de massa, o aumento na concentração de álcool promove uma queda na viscosidade da mistura, promovendo, assim, uma melhor mistura entre reagentes e catalisador e uma melhora na taxa de transferência de massa, resultando, dessa forma, em uma maior conversão (GAN et al., 2010).

4.2.3 Influência da temperatura na reação de esterificação

Após determinadas as melhores condições de razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ e quantidade de catalisador para a obtenção da maior conversão de ácido oleico a oleato de metila, estudou-se o efeito da temperatura na reação. O estudo foi realizado utilizando-se duas porcentagens diferentes de catalisador (10% e 20%). Estes dois parâmetros foram testados, pois, pelos resultados obtidos, alguns catalisadores apresentaram resultados próximos para a mesma razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$. Nos Gráficos 16 e 17 são apresentados os resultados.

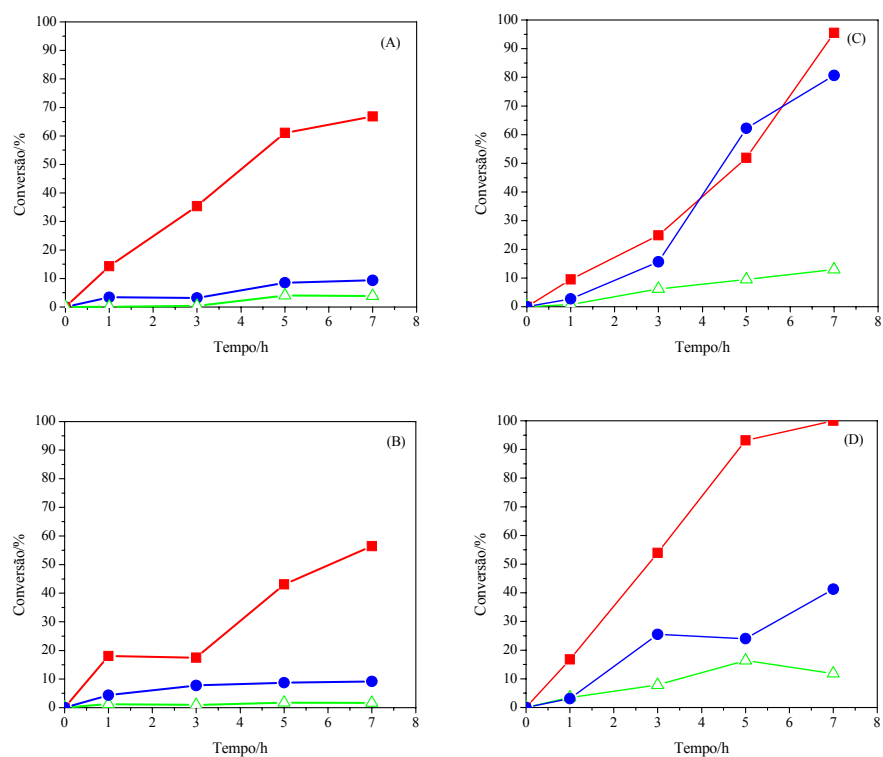


Gráfico 16 Influência da temperatura (50°C (Δ), 75°C (●) e 100°C (■)) na atividade do La₂O₃ (A-10% e B-20% e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ - 1:5) e do SO₄²⁻/La₂O₃ (C-10% e D-20% e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ - 1:5)

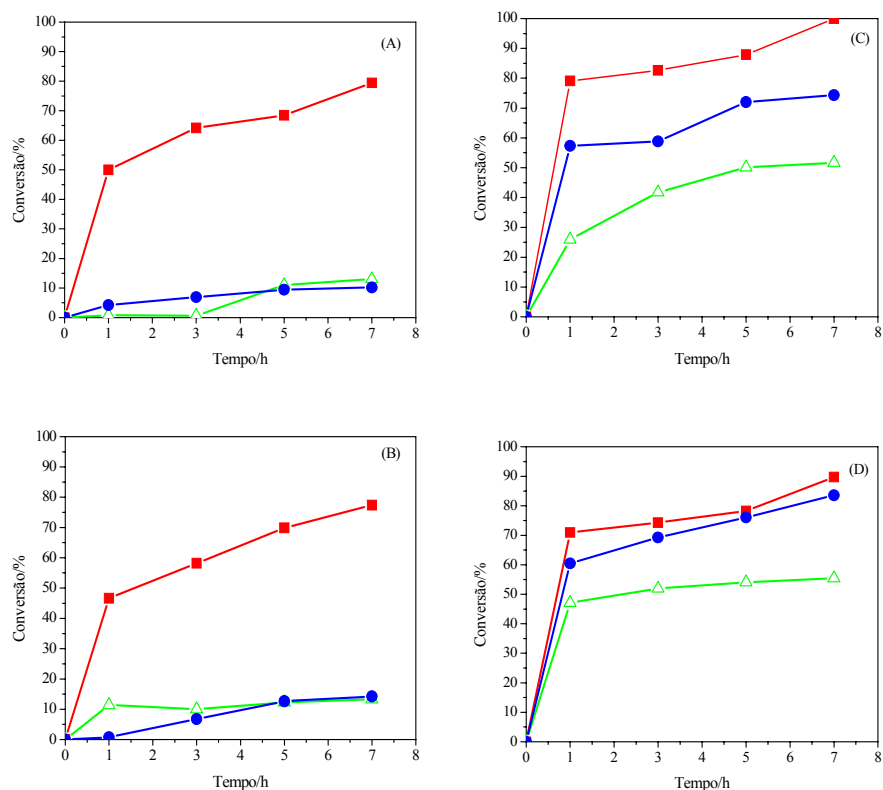


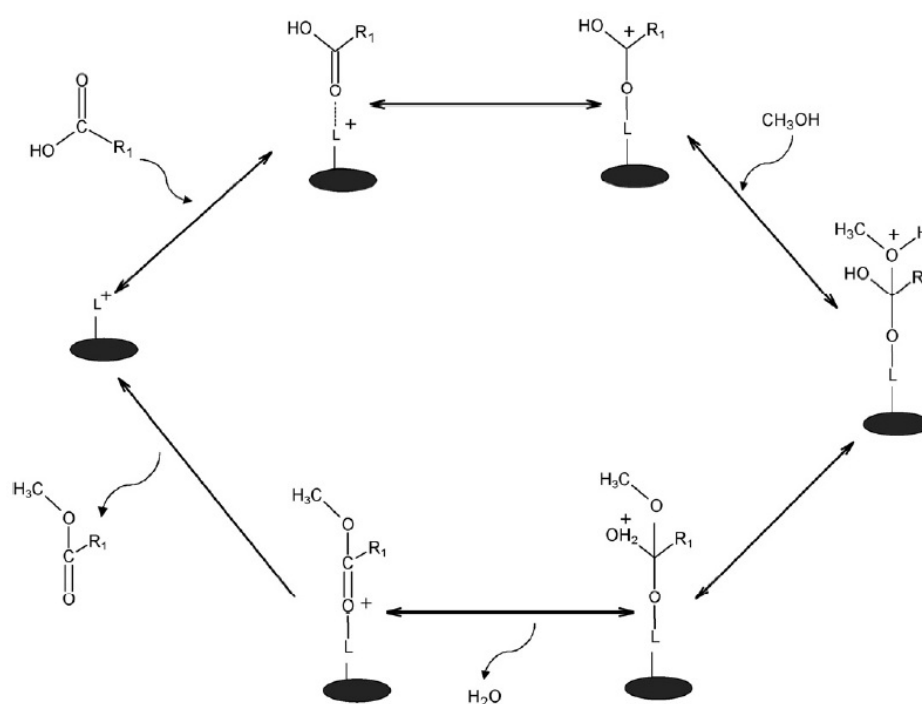
Gráfico 17 Influência da temperatura (50°C (Δ), 75°C (●) e 100°C (■)) na atividade da HZSM-5 (A-10% e B-20% e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}} = 1:20$) e do $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (C-10% e D-20% e $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}} = 1:5$)

Para todos os catalisadores, o aumento da temperatura acarretou um aumento na conversão, o que vai ao encontro da teoria cinética (Arrhenius) e da termodinâmica.

Segundo Ramesh, Prakash e Bhat (2010), devido ao fato de a reação de esterificação ser endotérmica, um maior rendimento será alcançado quanto maior for a temperatura.

De acordo com Yan, Salley e Ng (2009), a reação de esterificação ocorre entre o ácido graxo adsorvido na superfície do catalisador e o álcool livre. A

interação do oxigênio carbonílico do ácido graxo com os sítios ácidos (L^+) do catalisador vai levar à formação do carbocátion. O ataque nucleofílico do álcool no carbocátion produzirá um intermediário tetraédrico, conforme observado na Figura 18. Durante a esterificação, o intermediário tetraédrico elimina a molécula de água para formar a molécula do éster. Nesta reação, como já mencionado, o excesso de álcool proporciona maior rendimento do éster.



L^+ : Sítio ácido do catalisador; R_1 : grupo alquila do ácido graxo

Figura 18 Representação esquemática de um possível mecanismo de esterificação de ácidos graxos com metanol. Adaptado de Yan, Salley e Ng (2009)

Para o catalisador La_2O_3 , a maior conversão foi obtida quando se trabalhou a $100^\circ C$ e praticamente não houve reação à temperatura de $50^\circ C$.

Observa-se que, para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, as conversões para ambas as quantidades de catalisadores usadas nas reações a 100°C foram praticamente iguais e próximas de 100%. A 75°C , com 10% de catalisador, a conversão foi maior que para a reação catalisada com 20% de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$. Neste caso, a quantidade de catalisador teve um efeito negativo, portanto, o maior rendimento foi obtido nas menores quantidades de catalisador, como também avaliado por Kansedo, Lee e Bhatia (2009), que alcançaram uma condição ótima com menores quantidades de catalisador.

Para a HZSM-5, as quantidades de catalisador utilizadas não influenciaram as quantidades formadas de oleato de metila. A melhor conversão foi obtida para a temperatura de 100°C (80%). Para a $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, a melhor conversão foi alcançada a 100°C , com 10% do catalisador (conversão próxima de 100%). Com 20% de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$, nas temperaturas de 100° e 75°C , as conversões foram respectivamente de 90 e 84%.

De maneira geral, para todos os catalisadores utilizados, as conversões mais baixas foram obtidas na temperatura de 50°C , tornando o processo inviável nessa temperatura. A literatura reporta que, em reações de esterificação via catálise heterogênea, maiores temperaturas de reação são exigidas (ARANDA et al., 2009; KANSEDO; LEE; BHATIA, 2009). Isso sugere que o estado físico do metanol é um fator importante no processo.

O ponto de ebulição do metanol é 65°C . Assim, de acordo com o mecanismo proposto por Yan, Salley e Ng (2009) (Figura 18) e com os resultados obtidos, pode-se sugerir que a reação se processa com metanol em fase gasosa. Dessa forma, ao aumentar a temperatura de 50°C para 75°C , o aumento da conversão pode ser atribuído, principalmente, à mudança de fase do metanol. Já quando se aumentou a temperatura de 75°C para 100°C , o aumento da conversão pode ser atribuído aos efeitos cinéticos e termodinâmicos.

4.2.4 Melhores condições para cada catalisador

Para todas as reações testadas com 5% de catalisador não se obtiveram rendimentos expressivos do produto. Para os catalisadores com lantânio (La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$), a melhor conversão foi obtida na relação de 1:5, enquanto para a HZSM-5 a melhor relação foi de 1:20.

De acordo com os dados apresentados no Gráfico 18 e na Tabela 7, para cada catalisador, uma condição diferente resultou em uma maior atividade. Para todos os catalisadores, a conversão aumentou com o aumento da quantidade de ácido oleico na reação, com exceção para a HZSM-5, que obteve os melhores resultados com a menor quantidade de ácido graxo presente. Isso pode ser explicado pelo fato de que a maior quantidade de ácido oleico em solução pode obstruir os sítios ativos do catalisador, pois, como se sabe, a HZSM-5 pode craquear estas moléculas no interior de seus poros.

Quanto à quantidade de catalisador usada em cada reação, para todos os catalisadores, com 10% já foi possível alcançar bons rendimentos.

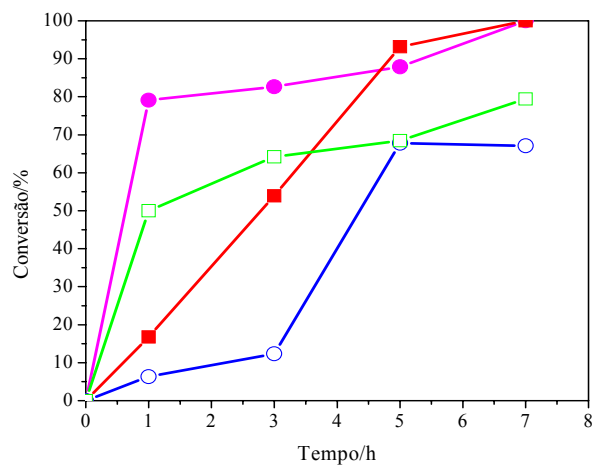


Gráfico 18 Melhores condições otimizadas para cada catalisador. La₂O₃ (○), SO₄²⁻/La₂O₃ (●), HZSM-5 (□) e SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5 (■)

As melhores condições para cada catalisador e a conversão alcançada para cada um estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 Melhores condições encontradas para cada catalisador testado

Catalisador	Temperatura (°C)	M _{ác.oleico} /M _{metanol}	% de catalisador	% de conversão
La ₂ O ₃	100	1:5	10	67
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃	100	1:5	10	96
HZSM-5	100	1:20	10	80
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃ / HZSM-5/	100	1:5	10	100

Pelos resultados apresentados pode-se concluir que não é somente área superficial, tamanho de poro ou a presença de sítios ativos, isoladamente, que irão conduzir a um bom rendimento, mas sim as três propriedades juntas que, sinergicamente, conduzem a melhores resultados.

Na literatura encontram-se trabalhos que obtiveram altos rendimentos em ésteres empregando óxidos, argilas, zeólitas e resinas. Alguns destes trabalhos usam sinergismo, como, por exemplo, uma zeólita modificada com lantânio, com o objetivo de aumentar o rendimento da reação, como demonstrado por Shu et al. (2007) e em outros trabalhos que também usam as diversas características dos materiais num efeito sinérgico para aumentar o rendimento dos produtos, como também analisado por Li et al. (2010) e Yan, Salley e Ng (2009).

4.2.5 Determinação da ordem da reação para cada sistema

Para a determinação da ordem de reação, desconsiderou-se a contribuição do álcool, pois, em todos os casos, o metanol foi usado em excesso, não sofrendo, dessa forma, variações significativas durante o processo. Portanto, a ordem da reação está relacionada somente com a concentração do ácido oleico.

Os sistemas foram avaliados para cada temperatura e para cada catalisador estudado. As análises foram feitas de acordo com o modelo cinético de primeira ordem, conforme a equação 4. De acordo com a literatura (YAN et al., 2009), as reações de esterificação seguem este modelo. Para a determinação da ordem da reação, trabalhou-se com os dados obtidos nas melhores condições.

$$[A] = [A_0]e^{-k_1t} \quad (4)$$

em que:

$[A]_{\text{final}}$ = concentração final de ácido oleico

$[A]_{\text{inicial}}$ = concentração inicial de ácido oleico

k_1 = constante de primeira ordem

t = tempo em horas

Na Tabela 8 são apresentados os resultados.

Tabela 8 Parâmetros cinéticos determinados para cada catalisador

Catalisador	T (°C)	k_1 (h ⁻¹)	R^2
La ₂ O ₃	50	0,00976	0,9321
	75	0,01375	0,8988
	100	0,1668	0,9940
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃	50	0,0207	0,9885
	75	0,0978	0,8960
	100	0,1942	0,9518
HZSM-5	50	0,01485	0,9202
	75	0,02174	0,9003
	100	0,2668	0,9507
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃ /HZSM-5	50	0,156	0,8970
	75	0,2447	0,9324
	100	1,427	0,9757

Pelos dados cinéticos apresentados pode-se concluir, por meio da análise dos coeficientes de correlação, que a reação de esterificação do ácido oleico com metanol na presença dos catalisadores propostos neste trabalho é de primeira ordem em relação ao ácido oleico, ou seja, a velocidade da reação depende linearmente somente da concentração do ácido oleico, já que o metanol está em excesso.

4.2.6 Determinação da energia de ativação dos sistemas

Com as informações obtidas nos itens 4.2.3 e 4.2.5, determinaram-se as energias de ativação (E_a) dos sistemas para cada catalisador estudado. A partir da avaliação da concentração de ácido oleico formado em função tempo, foi possível obter o valor das constantes de velocidade que permitiram calcular a energia de ativação do processo por meio da Equação 5, denominada de equação de Arrhenius. Um gráfico de $(\ln k)$ versus $(1/T)$ mostrou uma relação linear com coeficiente angular $(-E_a/R)$, permitindo o cálculo da energia de ativação do processo (Equação 7):

$$k = [A]e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

$$\ln k = \ln[A] - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

em que: k = constante de velocidade

A = fator de Arrhenius

E_a = energia de ativação do processo

R = constante = $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T = temperatura em K^{-1}

Sendo a E_a a energia mínima necessária que as moléculas dos reagentes devem atingir para a reação ocorrer, os valores determinados para cada sistema com um catalisador são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 Parâmetros de Arrhenius para a reação de esterificação do ácido oléico e metanol

Catalisador	E_a (kJmol ⁻¹)	R^2
La ₂ O ₃	55,77	0,8991
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃	45,18	0,9839
HZSM-5	56,78	0,9038
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃ /HZSM-5	43,66	0,9322
Sem catalisador	68,37	0,9927

As energias de ativação obtidas estão de acordo com os resultados de conversões, ou seja, os menores valores foram encontrados para os catalisadores mais ativos, com exceção da HZSM-5. Porém, vale a pena lembrar que, para esta amostra, a relação entre a quantidade de álcool e ácido oleico foi diferente dos demais catalisadores.

4.2.7 Avaliação da estabilidade dos catalisadores

Os catalisadores foram avaliados quanto à estabilidade, durante 24 horas. Os resultados encontram-se no Gráfico 19. Pode-se observar que os catalisadores que passaram pelo processo de sulfatação (SO₄²⁻/La₂O₃ e SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5) não apresentaram desativação, durante o período de 24 horas de reação, mantendo a porcentagem de conversão de ácido oleico a oleato de metila próxima a 100%. A explicação para este fato pode estar relacionada com a presença dos sítios superácidos formados sobre estes materiais.

Já o La₂O₃ e a HZSM-5 apresentaram uma desativação, no período de 24 horas, tendo a máxima conversão obtida para estes catalisadores em 7 horas decaído de 64% para 38% para o La₂O₃ e, para a ZSM-5, esta queda foi de 76% para 27%.

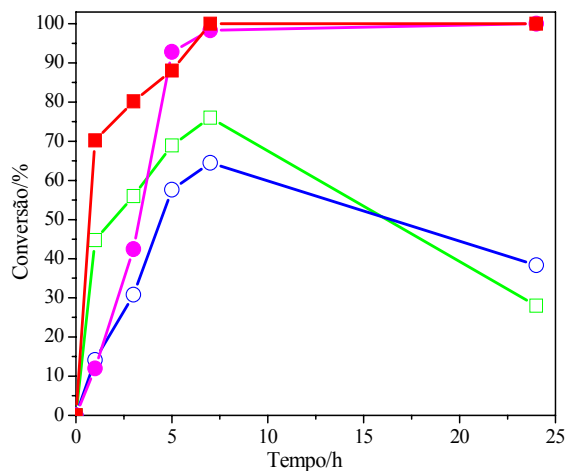


Gráfico 19 Influência do tempo na atividade dos catalisadores. La₂O₃ (○), SO₄²⁻/La₂O₃ (●), HZSM-5 (□) e SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5 (■)

Na Tabela 10 apresenta-se uma melhor visualização destes resultados.

Tabela 10 Análise dos dados de conversão com 7 e 24 horas de reação

Catalisador	Temperatura (°C)	$M_{\text{ác.oleico}}/$ M_{metanol}	% de catalisador	% de conversão	% de conversão
				em 7 horas	em 24 horas
La ₂ O ₃	100	1:5	10	67	38
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃	100	1:5	10	96	96
HZSM-5	100	1:20	10	80	28
SO ₄ ²⁻ /La ₂ O ₃ / HZSM-5	100	1:5	10	100	100

4.2.8 Teste de reuso nas melhores condições

Os catalisadores foram testados quanto aos seus reusos. Os resultados do rendimento de oleato de metila obtido para os catalisadores durante seus reciclos encontram-se no Gráfico 20.

Observa-se que os catalisadores La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ e a HZSM-5 foram desativados após o primeiro uso, fato este não observado para o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ que manteve sua atividade em 50% após o terceiro reuso.

A literatura reporta que óxidos metálicos sulfatados apresentam, do ponto de vista prático, alguns inconvenientes. Além dos problemas na preparação, a maior desvantagem é a rápida desativação do catalisador. A razão para a desativação desse catalisador pode ser atribuída à perda do grupo sulfato durante o processo ou, ainda, durante a regeneração do catalisador e a formação de depósito de carbono sobre a superfície.

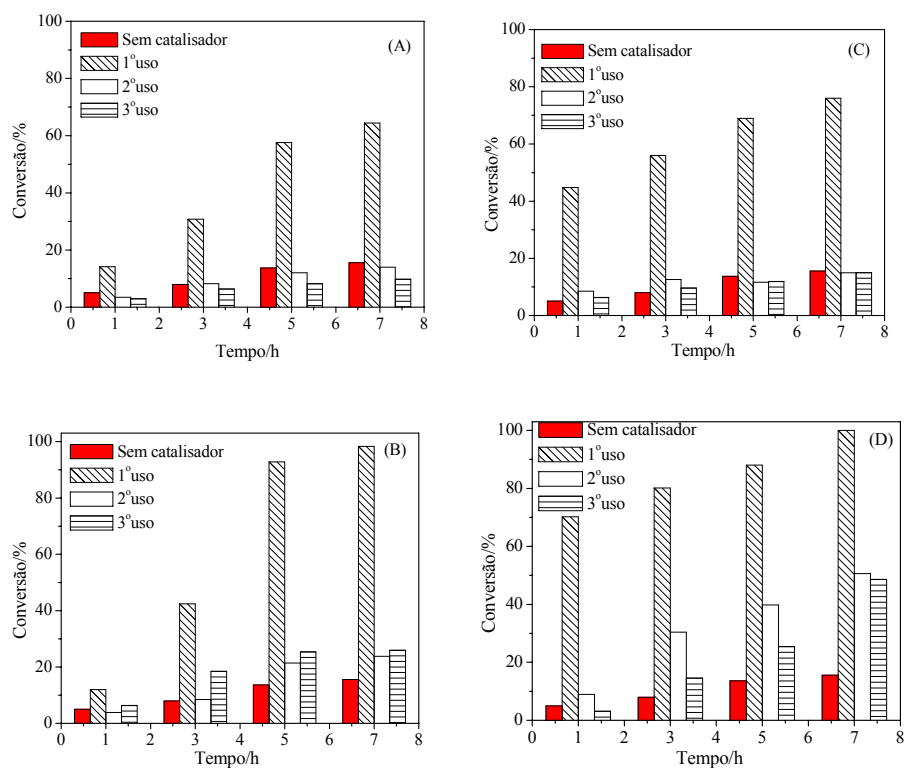


Gráfico 20 Teste de reuso dos catalisadores nas melhores condições reacionais (La_2O_3 (A), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (B), HZSM-5 (C), $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (D))

Estas desativações podem ter ocorrido, pois as propriedades da estrutura dos catalisadores podem ter sido modificadas no processo de lavagem e secagem, podendo ter havido impregnação de ácido oleico ou, até mesmo, do oleato de metila nos sítios ativos. Para a HZSM-5, além destas, pode ter ocorrido a formação de coque em sua estrutura, que não foi retirada pelo processo de regeneração empregado.

4.2.9 Caracterização dos catalisadores após os testes catalíticos

Os catalisadores usados nas reações de esterificação foram analisados quanto a uma possível mudança estrutural por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros de FTIR dos catalisadores após o terceiro reuso e da molécula de oleato de metila estão representados no Gráfico 21. O surgimento de bandas em 2.926 e 2.854 cm^{-1} , correspondendo, respectivamente, à vibração de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C–H do grupo metila e vibrações de estiramento assimétrico e simétrica da ligação C–H do grupo metileno (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006), sugerem a presença de resíduos orgânicos não removidos da estrutura dos materiais após a lavagem dos sólidos. A banda próxima de 1.740 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo funcional éster carbonílico e as bandas em 1.238 e 1.163 a estiramento vibracional do grupo C–O (YAN et al., 2009).

A desativação dos catalisadores usados neste trabalho pode ter ocorrido, pois o método de regeneração dos mesmos não foi eficiente, portanto, novos estudos mais detalhados a respeito de processos de reativação devem ser realizados em trabalhos futuros, já que eles apresentaram excelentes atividades para a reação de esterificação proposta.

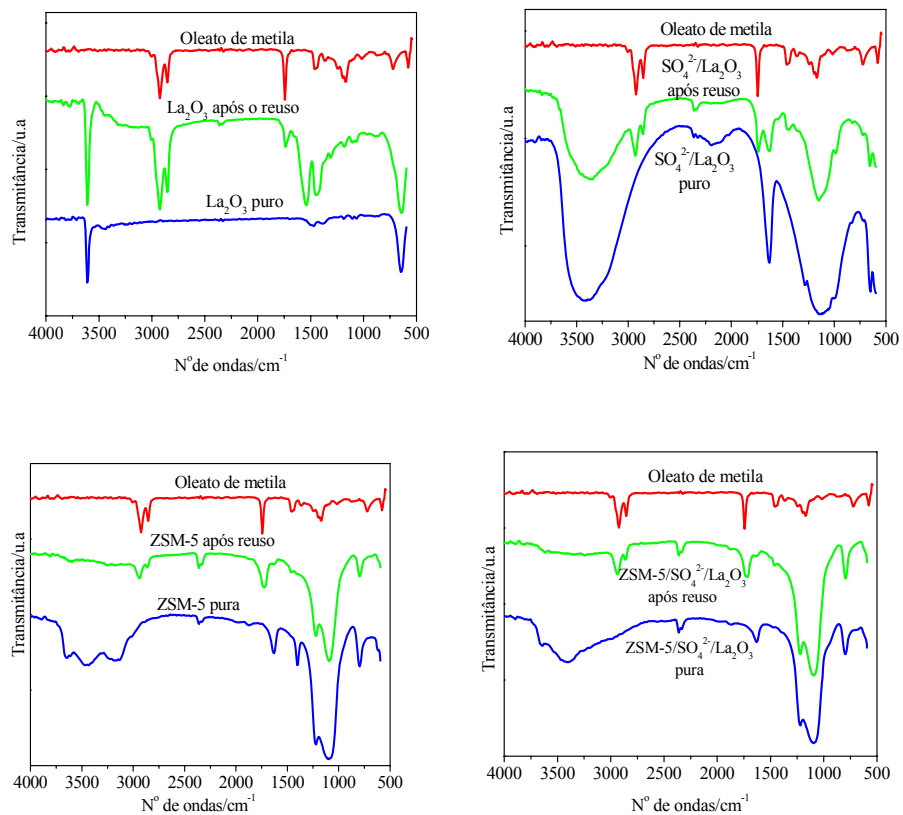


Gráfico 21 FTIR do padrão de oleato de metila e dos catalisadores após o terceiro reuso

5 CONCLUSÕES

A partir dos dados experimentais apresentados neste trabalho pode-se concluir que os catalisadores ácidos heterogêneos testados mostraram-se eficientes e promissores para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

As medidas de área superficial específica dos materiais indicaram que o processo de sulfatação levou a uma diminuição da área superficial específica dos catalisadores. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a sulfatação do óxido de lantânio e a impregnação do óxido de lantânio sulfatado sobre a HZSM-5 levaram à formação de cristais mais definidos. A análise de FTIR mostrou bandas características dos materiais, indicando a presença de grupos sulfatos. O processo de sulfatação ocasionou a formação de sítios ácidos de Brønsted forte na estrutura dos materiais.

Os testes catalíticos mostraram que, para La_2O_3 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ na razão $M_{\text{ác.oleico}}/M_{\text{metanol}}$ de 1:5, obtiveram-se os melhores resultados, enquanto para a HZSM-5 a melhor razão foi de 1:20. Para todos os catalisadores, com 10% de catalisador foi suficiente para se alcançar bons rendimentos.

A temperatura foi um dos parâmetros que mais influenciaram a conversão do ácido oleico a oleato de metila. A 100°C obtiveram-se as melhores conversões, enquanto a 50°C esses rendimentos foram muito inferiores, sugerindo que o estado físico do metanol pode ser um fator importante.

A análise da reação por 24 horas indicou que a HZSM-5 e o La_2O_3 sofreram um processo de desativação significativo, enquanto a $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ e o $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ não foram desativados, indicando que a sulfatação do La_2O_3 e a introdução do lantânio na estrutura da HZSM-5 estabilizaram os sítios ácidos destes materiais.

Os testes de reuso indicaram que apenas a $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ manteve sua atividade após o reuso, tendo esta caído de 100% para 50%, enquanto os demais catalisadores foram totalmente desativados. Essa desativação pode ser atribuída ao processo de regeneração dos mesmos, que não foi eficiente como apresentado pela análise de FTIR dos catalisadores após o reuso, que indicaram a presença de bandas características do oleato de metila na sua superfície.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p. (Série Tecnologia Mineral, 66).
- ALMEIDA, F. R. et al. Transesterification reaction of vegetable oil, using superacid sulfated TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 347, n. 3, p. 100-105, Sept. 2008.
- ARANDA, D. A. G. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal Physical Organic Chemistry**, London, v. 22, n. 7, p. 709-716, July 2009.
- ASAKUMA, Y. et al. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, London, v. 88, n. 5, p. 786-791, May 2009.
- BEKKUM, V. et al. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 2001. 1062 p.
- BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais, DSC. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 849-855, set./out. 2002.
- CAETANO, C. S. et al. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, New York, v. 9, n. 1, p. 1996-1999, Feb. 2008.
- CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G.; SILVA, M. J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by SnCl₂: a kinetic investigation. **Energies**, Paris, v. 1, n. 2, p. 79-92, Sept. 2008.
- CARMO JUNIOR, A. C. et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, London, v. 88, n. 3, p. 461-468, Mar. 2009.
- CASSINELLI, W. H. et al. Effect of CeO₂ and La₂O₃ on the activity of CeO₂-La₂O₃/Al₂O₃ supported pd catalysts for steam reforming of methane. **Catalysis Letters**, Basel, v. 120, n. 1, p. 86-94, Jan. 2008.

CHUNG, K. H.; CHANG, D.; PARK, B. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 9, p. 7438-7443, Nov. 2008.

CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Oxford, v. 15, n. 5, p. 388-392, May 2009.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar**, terceiro levantamento, janeiro/2011. Brasília, 2011. 19 p.

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. et al. Influence of preparation condition on the structure and catalytic properties of SO₄²⁻/ZrO₂ superacid catalystic. **Applied Catalysts A: General**, Amsterdam, v. 116, n. 9, p. 151-163, Sept. 1994.

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.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776-792, abr. 2009.

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

FATSIKOSTA, A. N.; KONARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cell by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 75, n. 7, p. 145-155, July 2002.

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

FLANIGEN, E. M. Structural analysis by infrared spectroscopy. In: RABO, J. A. (Ed.). **Zeolite chemistry and catalysis**. Washington: American Chemical Society, 1976. p. 80-117. (ACS Monograph, 171).

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, São Paulo, v. 6, n. 300, p. 210-213, jan. 2000.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, New York, v. 5, n. 12, p. 721-723, Dec. 2004.

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUZA, R. A. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 571-581, abr. 2009.

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

GERPEN, J. van. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 86, n. 2, p. 1097-1107, June 2005.

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

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 582-587, abr. 2009.

GONÇALVES, V. L. C. **Acidez de Brönsted de sólidos ácidos**: um estudo de correlação linear de energia livre para a troca H/D. 2006. 122 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

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

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, Washington, v. 106, n. 9, p. 40-45, Jan. 2006.

JIMENEZ-MORALES, J. et al. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 379, n. 5, p. 61-68, May 2010.

JUAN, J. C.; ZHANG, J. Z.; YARMO, M. A. 12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 267, n. 4, p. 265-271, Apr. 2007.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 271-276, Feb. 2009.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 299, n. 1, p. 185-192, Jan. 2006.

KIYOMIN, L. Superácidos: uma breve revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 2, p. 135-147, mar./abr. 1996.

KUSTOV, L. M. et al. Investigation of the acid properties of ZrO_2 modified by SO_4^{2-} anions. **Journal of Catalysis**, New York, v. 150, n. 6, p. 143-149, Nov. 1994.

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. 10, p. 134-139, Nov. 2009.

LI, Y. et al. Fatty acid methyl ester synthesis catalyzed by solid superacid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$. **Applied Energy**, London, v. 87, n. 1, p. 156-159, Jan. 2010.

LIMA, S. M. et al. Evaluation of the performance of $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ catalyst prepared from LaNiO_3 perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 377, n. 4, p. 181-190, Apr. 2010.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH_3 -TPD patterns of H-ZSM-5 and H-MOR. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 293-301, Oct. 2001.

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

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

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

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. 9, p. 892-895, Sept. 2008.

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

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

MARQUES, M. V. et al. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 978-980, mar. 2010.

MARTINS, R. L. **Espectroscopia ao infravermelho: acidez de catalisadores**. São Carlos: UFSCar, 2001. 218 p.

MATSUHASHI, H. et al. Preparation of a solid superacid of sulfated tin oxide with acidity higher than that of sulfated zirconia: its applications to aldol condensation and Benzoylation. **Chemical of Materials**, Washington, v. 13, n. 9, p. 3038-3042, Sept. 2001.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 10, n. 2, p. 248-268, June 2006.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 45-48, jan./fev. 2007.

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

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

NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO_2 prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 225, n. 10, p. 39-46, Oct. 2005.

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

OLIVEIRA, J. F. G. et al. Biodiesel production from waste coconutoil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 2581-2584, Nov. 2010.

OTERA, J. In search of practical esterification. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 40, n. 11, p. 2044-2045, June 2001.

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

PEREIRA, A. L. C. **Efeito das condições de preparação sobre as propriedades do óxido de zircônio sulfatado contendo ferro**. 2004. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, Nov./Dec. 2005.

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

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

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications**. San Diego: Academic, 1999. 467 p.

RUSSBUELDT, B. M. E.; HOELDERICH, W. F. New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol. **Journal of Catalysis**, New York, v. 271, n. 5, p. 290-304, May 2010.

SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M.; REIJEN, L. L. The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of γ -alumina catalyst supports. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 7, n. 1, p. 211-220, Jan. 1983.

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

SEJIDOV, F. T.; MANSOORIB, Y.; GOODARZIAN, N. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 240, n. 10, p. 186-190, Oct. 2005.

SHU, Q. et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+} . **Catalysis Communications**, New York, v. 8, n. 6, p. 2158-2164, Dec. 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006. 490 p.

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

TYNJALA, P.; PAKKANEN, T. T. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba^{2+} , Al^{3+} and La^{3+} ion-exchange. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 110, n. 8, p. 153-161, Aug. 1996.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, London, v. 89, n. 11, p. 1-9, Nov. 2010.

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

WOJCIECHOWSKA, M. et al. Structure and catalytic activity of double oxide system: Cu–Cr–O supported on MgF₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 141, n. 5, p. 155-170, May 1999.

XU, L. et al. Preparation of mesoporous polyoxometalate-tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. **Catalysis Communications**, New York, v. 9, n. 4, p. 1607-1611, Apr. 2008.

XUE, N. et al. 1-Butene cracking to propene over P/HZSM-5: effect of lanthanum. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 327, n. 7, p. 12-19, July 2010.

YAMAGUCHI, T. Recent progress in solid superacid. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 61, n. 1, p. 1-25, May 1990.

YAN, S. et al. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 360, n. 6, p. 163-170, June 2009.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 353, n. 1, p. 203-212, Feb. 2009.

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

ZHANG, J. et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, London, v. 89, n. 10, p. 2939-2944, Oct. 2010.