



SAMARA ANDRADE CARVALHO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO
UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS BIFUNCIONAIS**

**LAVRAS – MG
2017**

SAMARA ANDRADE CARVALHO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO
UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS BIFUNCIONAIS**

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

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

**LAVRAS – MG
2017**

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

Carvalho, Samara Andrade.

Produção de biodiesel via esterificação e transesterificação
utilizando catalisadores heterogêneos bifuncionais / Samara
Andrade Carvalho. - 2017.

78 p. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Orientador(a): Zuy Maria Magriotis.

Bibliografia.

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

SAMARA ANDRADE CARVALHO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO
UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS BIFUNCIONAIS**

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

APROVADA em 28 de julho de 2017.

Dr. Fabiano Magalhães
Dra. Priscila Ferreira de Sales
Dra. Renata de Aquino Brito Lima Corrêa
Dr. Sergio Scherrer Thomasi

UFLA
IFMG
UFLA
UFLA

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis
Orientadora

**LAVRAS – MG
2017**

*A Deus.
Aos meus amados pais, Sueli e Hermis, pelo
apoio, incentivo e carinho.
A meu noivo Luan, pelo carinho,
companheirismo e apoio.
Dedico*

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as graças concedidas em minha vida.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar meus estudos.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

À professora Zuy Maria Magriotis, pela orientação, confiança e por todo ensinamento.

À professora Adelir Aparecida Saczk pelas valiosas sugestões.

Ao Laboratório Central de Análise e Prospecção Química, em especial à Lidiany, pela realização das análises cromatográficas.

Ao Departamento de Engenharia de Minas, na Universidade Federal de Minas Gerais, em especial ao professor Paulo Viana, pelas análises de Potencial Zeta.

Ao professor Paulo Trugilho e ao Departamento de Ciências Florestais, na Universidade Federal de Lavras, pelas análises térmicas.

Ao Departamento de Química, da Universidade Federal de Alfenas, em especial a Sara, pelas análises de DRX.

Ao Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biocombustíveis (G-Óleo), pelas análises de caracterização do óleo de soja.

Ao Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos pelo auxílio nas análises realizadas.

Aos Departamentos de Ciência do Solo, Fitopatologia e Ciência dos Alimentos pela grande ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus amados pais, Sueli e Hermis, pelo carinho, paciência, orações e por sempre me apoiarem.

Ao meu noivo, Luan, pelo carinho, incentivo, paciência e por todo auxílio na execução do experimento, com certeza sem a sua ajuda não chegaria até aqui.

À minha irmã, Maiara, pelos ensinamentos e palavras de incentivo.

À Bethânia, pela amizade, carinho e a valiosa ajuda na execução do trabalho.

Ao professor Paulo Estevão e colegas do Departamento de Fitopatologia, em especial a Ana, Sílvio, Adriana, Letícia e Fran, por todo incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Biocombustíveis, João Paulo, Sara, Ricardo e Sabrina, por toda a ajuda.

Enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho. Muito Obrigada!

RESUMO

O uso de biodiesel como combustível alternativo tem se apresentado como uma opção promissora, por ser menos agressivo ao meio ambiente. Ele pode ser produzido por meio das reações de esterificação e/ou transesterificação. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar catalisadores heterogêneos bifuncionais a base de óxido de cálcio e tungstênio suportados em sílica-alumina para serem aplicados em reações de esterificação e transesterificação, visando maior conversão de triglicerídeos e ácidos graxos livres, simultaneamente, a ésteres metílicos correspondentes. Para isto, foram preparados oito catalisadores, contendo diferentes proporções de óxido de cálcio (5, 10 e 20% em massa) e óxido de tungstênio (5% em massa) suportados em sílica-alumina. A temperatura de calcinação para cada catalisador foi determinada pelas análises termogravimétrica e térmica diferencial (TGA e DTA). Os catalisadores foram denominados de SiAl, 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl, 20Ca/SiAl, 5Ca5W/SiAl, 10Ca5W/SiAl, 20Ca5W/SiAl e 5W/SiAl, sendo caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Inicialmente, os catalisadores foram testados em reações simultâneas de esterificação e transesterificação de óleo de soja acrescido de ácido oleico (óleo ácido), numa proporção de 75% e 25%, respectivamente. Os testes catalíticos foram realizados com diferentes porcentagens de catalisador e razão molar óleo ácido/metanol. Posteriormente, novos testes catalíticos foram realizados, nas melhores condições, porém variando o teor de ácido oleico no óleo ácido e a contribuição de cada reação, esterificação e transesterificação, foi determinada. De acordo com os resultados de caracterização foi observado que houve incorporação do óxido de cálcio e tungstênio na sílica-alumina. Com os testes catalíticos constatou que os catalisadores sintetizados foram eficientes na conversão dos ácidos graxos e triglicerídeos simultaneamente, a ésteres metílicos correspondentes, sendo que o melhor catalisador foi o 5Ca/SiAl, apresentando rendimento de 96,1% na reação realizada com 5% de catalisador e razão molar óleo ácido/metanol 1:20. Já para os testes catalíticos variando o teor de ácido oleico foi constatado que adição de ácido oleico favoreceu a reação, demonstrando que os catalisadores bifuncionais promoveram, simultaneamente, as reações de esterificação e transesterificação. Observou-se a existência de um limite na adição de ácido oleico no óleo ácido, sendo que valores acima de 25% promoveram uma diminuição na conversão para os catalisadores bifuncionais. Para os catalisadores ácidos (SiAl e 5W/SiAl) o aumento no teor de ácido oleico proporcionou altos valores de rendimento, obtendo 99,9% de rendimento para o catalisador 5W/SiAl, numa reação realizada com 100% de ácido oleico. Os catalisadores sintetizados no trabalho se mostraram ativos e tolerantes à presença de ácidos graxos livres, o que representa uma alternativa na produção de biodiesel, podendo serem aplicados em reações com matéria-prima de baixa qualidade.

Palavras-chave: Catálise. Catalisadores Bifuncionais. Ésteres de ácidos graxos.

ABSTRACT

The use of biodiesel as an alternative fuel has been a promising option since it is less aggressive to the environment. It may be produced by reactions of esterification and/or transesterification. The present work aimed to synthesize bifunctional heterogeneous calcium oxide and tungsten-based catalysts supported by silica-alumina to be applied on esterification and transesterification reactions in order to provide a better conversion of triglycerides and free fatty acids, simultaneously, to the corresponding methyl esters. Thereunto, eight catalysts were prepared with different proportions of calcium oxide (5, 10, and 20% in mass) and tungsten oxide (5% by of) supported by silica-alumina. The calcination temperature for each catalyst was determined by thermogravimetric and differential thermal analyses (TGA and DTA). The catalysts were called SiAl, 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl, 20Ca/SiAl, 5Ca5W/SiAl, 10Ca5W/SiAl, 20Ca5W/SiAl and 5W/SiAl, which were characterized using the techniques of X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Initially, the catalysts were tested in simultaneous esterification and transesterification reactions of soy oil plus oleic acid (acid oil) at a proportion of 75 and 25%, respectively. The catalytic tests were conducted with different proportions of catalysts and molar ratio acid oil/methanol. Posteriorly, new catalytic tests were conducted in the best conditions, however varying the content of oleic acid in the acid oil, and the contribution of each reaction (esterification and transesterification) was determined. The results of characterization indicated that there was an incorporation of calcium and tungsten oxide to silica-alumina. The catalytic tests showed that synthesized catalysts were efficient on converting the fatty acids and triglycerides to the methyl esters simultaneously. The 5Ca/SiAl was the best catalyst with 96.1% of yield in the reaction conducted with 5% of catalyst and molar ratio acid oil/methanol 1:20. Regarding the catalytic tests varying the content of oleic acid, the addition of oleic acid favored the reaction, thus demonstrating that bi-functional catalysts promoted, simultaneously, the reactions of esterification and transesterification. It was observed the existence of a limit for the addition of oleic acid to the acid oil since values higher than 25% decreased the conversion into the bi-functional catalysts. Increasing the oleic acid content provided high yield for the acid catalysts (SiAl and 5W/SiAl) obtaining 99.9% for the catalyst 5W/SiAl in a reaction conducted with 100% of oleic acid. The catalysts synthesized in the present work were active and tolerant to the presence of free fatty acids, what represents an alternative for the production of biodiesel, which may be applied in reactions with a low-quality raw material.

Keywords: Catalysis. Bifunctional catalysts. Fatty acid esters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura química do triglicerídeo.....	17
Figura 2 -	Esquema de uma reação de transesterificação.....	20
Figura 3 -	a: Mecanismo de reação de transesterificação catalisada por base b: Mecanismo de reação de transesterificação catalisada por ácido.....	21
Figura 4 -	Reação de esterificação de ácido graxo.....	22
Figura 5 -	Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted. (a) Esterificação (b) Recuperação do catalisador e produção do éster.....	23
Figura 6 -	Estrutura tridimensional do trióxido de tungstênio (WO_3).....	26
Figura 7 -	Análises térmicas dos catalisadores impregnados com $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	42
Figura 8 -	Análises térmicas dos catalisadores impregnados com $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$	44
Figura 9 -	Potencial Zeta dos catalisadores impregnados com óxido de cálcio.....	45
Figura 10 -	Difratogramas de Raios X dos catalisadores suportados em sílica-alumina e impregnados com óxido de cálcio (a) e com óxido de cálcio e/ou tungstênio (b).....	47
Figura 11 -	Espectros de Infravermelho (FTIR) dos catalisadores impregnados com óxido de cálcio e tungstênio.....	48
Figura 12 -	Rendimento (%) das reações segundo a variação das porcentagens de catalisador.....	54
Figura 13 -	Rendimento (%) das reações segundo a variação das razões molares.....	56
Figura 14 -	Comparação entre esterificação e transesterificação.....	61
Figura 15 -	Mecanismo de reação de transesterificação para catalisadores bifuncionais.....	64
Figura 16 -	Mecanismo de reação de transesterificação para catalisadores bifuncionais.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Denominação dos catalisadores.....	32
Tabela 2 -	Espécies de tungstênio formadas conforme pH do meio.....	46
Tabela 3 -	Caracterização físico-química óleo de soja utilizado.....	50
Tabela 4 -	Perfil de ácidos graxos no óleo de soja.....	51
Tabela 5 -	Rendimento reacional (%) – Reação não catalisada.....	52
Tabela 6 -	Rendimento reacional (%) – Reação catalisada.....	53
Tabela 7 -	Melhores condições obtidas para cada catalisador.....	57
Tabela 8 -	Efeito do teor de ácido oleico no rendimento da reação em porcentagem.....	58

LISTA DE ABREVIATURA

TGA	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de Raios X
PIE	Ponto Isoelétrico
AGL	Ácido Graxo Livre
AO	Ácido Oleico
OS	Óleo de soja
SiAl	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
5Ca/SiAl	5%CaO/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃
10Ca/SiAl	10%CaO/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃
20Ca/SiAl	20%CaO/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃
5Ca5W/SiAl	5%CaO-5WO ₃ / SiO ₂ -Al ₂ O ₃
10Ca5W/SiAl	10%CaO-5WO ₃ / SiO ₂ -Al ₂ O ₃
20Ca5W/SiAl	20%CaO-5WO ₃ / SiO ₂ -Al ₂ O ₃
5W/SiAl	5WO ₃ / SiO ₂ -Al ₂ O ₃

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1	Combustíveis fósseis.....	16
2.2	Biomassa.....	16
2.2.1	Óleo Vegetal.....	17
2.3	Biodiesel.....	19
2.3.1	Reação de Transesterificação.....	20
2.3.2	Reação de Esterificação.....	22
2.4	Catálise.....	24
2.5	Catalisadores Heterogêneos Ácidos.....	24
2.5.1	Óxido de Tungstênio.....	25
2.6	Catalisadores Heterogêneos Básicos.....	27
2.6.1	Óxido de cálcio.....	28
2.7	Catalisador Heterogêneo Bifuncional.....	30
3	MATERIAL E MÉTODO.....	32
3.1	Preparação dos catalisadores.....	32
3.1.1	Preparação catalisador $\text{CaO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	33
3.1.2	Preparação catalisador $\text{WO}_3\text{-CaO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	33
3.2	Caracterização físico-química dos catalisadores.....	34
3.2.1	Análises térmicas (TGA/DTA).....	34
3.2.2	Potencial Zeta.....	34
3.2.3	Difração de Raios X (DRX).....	34
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.3	Matéria-prima na síntese do biodiesel.....	35
3.3.1	Caracterizações óleo de soja.....	35
3.3.1.1	Índice de acidez.....	35
3.3.1.2	Índice de saponificação.....	36
3.3.1.3	Densidade relativa.....	37
3.3.1.4	Determinação do perfil de ácidos graxos do óleo de soja.....	37
3.4	Síntese do padrão óleo de soja.....	38
3.5	Teor de ácido e conversão de ácidos graxos livres.....	39
3.6	Obtenção do biodiesel – Testes catalíticos.....	39
3.7	Efeito do teor de ácido oleico no óleo ácido.....	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	Caracterização dos catalisadores.....	42
4.1.1	Análises térmicas (TGA/DTA).....	42
4.1.2	Potencial Zeta.....	45
4.1.3	Difração de Raios X (DRX).....	46

4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.2	Caracterização óleo de soja.....	49
4.3	Obtenção do biodiesel – Testes catalíticos.....	51
4.4	Efeito do teor de ácido oleico no óleo ácido.....	58
5	CONCLUSÕES.....	66
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	67
	REFERÊNCIAS.....	68
	APÊNDICE.....	78

1 INTRODUÇÃO

A maior parte da energia do mundo é fornecida pelos combustíveis fósseis, tais como petróleo, carvão mineral e gás natural. Entretanto, a utilização intensiva dos combustíveis fósseis para o suprimento das necessidades energéticas da humanidade levou a uma diminuição considerável das suas reservas mundiais e aos prognósticos do seu esgotamento num futuro próximo. Além disso, as mudanças climáticas, resultado do aquecimento global provocado pelos gases do efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono (CO_2), produto da queima de combustíveis fósseis, estão provocando alterações significativas nos ecossistemas (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009; HAMDEH; ALNEFAIE, 2015; LEUNG; WU; LEUNG, 2010; LORA; VENTURINI, 2012).

Levando em consideração os problemas descritos, pesquisas têm sido desenvolvidas buscando soluções sustentáveis. Dessa forma, a utilização da biomassa para usos energéticos torna-se atrativa a cada dia. Entre as fontes de biomassa, os óleos vegetais aparecem em destaque por serem renováveis, podem ser produzidos em larga escala e são ambientalmente amigáveis. Os óleos vegetais são matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácido graxo (EMAG), é um composto que surgiu para substituir, parcial ou totalmente, o combustível diesel derivado do petróleo. O biodiesel é um composto biodegradável e não tóxico, seu uso reduz as emissões de monóxido de carbono, sulfatos, compostos aromáticos e compostos particulados (BORGES; DÍAZ, 2012; KISS; DIMIAN; ROTHENBERG, 2008).

Dentre os métodos utilizados na produção de biodiesel podem-se destacar as reações de transesterificação e esterificação. A reação de transesterificação consiste na reação entre moléculas de triglicerídeos (presentes em óleos vegetais) com álcool de cadeia curta, sob ação, em geral, de um catalisador básico (MA; HANNA, 1999). Já a reação de esterificação é o método mais adequado para matéria-prima com elevado teor de ácido graxo livre ($> 1\%$). A reação consiste da formação de um éster a partir da reação entre um ácido graxo livre e álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido (CHAI et al., 2014).

A reação de transesterificação, utilizando catálise homogênea básica, é o processo mais utilizado para a produção de biodiesel. Porém, neste processo, é necessária a utilização de matérias-primas que apresentam baixo teor de ácidos graxos livres, uma vez que o catalisador alcalino reage com os ácidos graxos livres formando sabão, o que diminui o rendimento da

produção e acelera a desativação do catalisador (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; TAUFIQ-YAP et al., 2011).

Para solucionar esse problema, desenvolveu-se um processo de produção de biodiesel envolvendo duas etapas. Num primeiro passo, um pré-tratamento por meio da reação de esterificação da matéria-prima é realizado com intuito de reduzir o teor de ácido graxo livre. Em um segundo passo, um catalisador básico é usado para converter os triglicerídeos aos ésteres correspondentes (CANAKCI; GERPEN, 2001; CHAROENCHAITRAKOOL; THIENMETHANGKOON, 2011). Porém, segundo Enweremadu e Mbarawa (2009), o método de duas etapas apresenta alguns problemas, como a eliminação dos catalisadores em ambas as etapas. Dessa forma, os catalisadores heterogêneos bifuncionais são apresentados como uma alternativa para a produção de biodiesel (BORGES; DÍAZ, 2012).

Os catalisadores bifuncionais são aqueles que contêm dois tipos de sítios ativos, como por exemplo, os sítios ácido e básico (SOUZA, 2007). Novas pesquisas estão voltadas para a busca de catalisadores heterogêneos bifuncionais que possam realizar simultaneamente e em uma única etapa a esterificação dos ácidos graxos livres e a transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel (FAROOQ; RAMLI; SUBBARAO, 2013). Neste sentido os sólidos bifuncionais são apresentados como uma nova forma de desenvolver a produção de biodiesel. Assim, matéria-prima de baixo custo, contendo altos teores de ácidos graxos livres não mais serão uma entrave na produção de biodiesel.

Diante do exposto, o objetivo geral do trabalho foi sintetizar e avaliar catalisadores heterogêneos bifuncionais à base de óxido de tungstênio e óxido de cálcio suportados em sílica-alumina para serem aplicados em reações de esterificação e transesterificação com metanol, visando uma maior conversão de triglicerídeos e ácidos graxos livres, simultaneamente, aos ésteres metílicos correspondentes.

Entre os objetivos específicos do trabalho destacam-se:

- a) Preparar catalisadores bifuncionais do tipo $\text{WO}_3\text{-CaO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com WO_3 (5%) e diferentes proporções de CaO (5, 10 e 20%), pelo método de impregnação e caracterizá-los química e estruturalmente;
- b) Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores na produção do biodiesel, utilizando óleo ácido (óleo de soja + ácido oleico);
- c) Estudar a influência do teor de WO_3 e CaO sobre a conversão dos produtos;
- d) Avaliar as condições reacionais, porcentagem de catalisador e razão molar óleo ácido/álcool sobre a eficiência na obtenção do biodiesel;
- e) Avaliar a influência do teor de ácido oleico no óleo ácido na reação catalítica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Combustíveis fósseis

Os combustíveis fósseis são responsáveis por cerca de 87% da demanda global de energia. Entre os três tipos de combustíveis fósseis, o petróleo é a principal fonte de consumo global de energia, seguido pelo carvão mineral e gás natural (ABAS; KALAIR; KHAN, 2015, BIRESELIOGLU; YELKENCI, 2016).

Quando um combustível fóssil é queimado, gases do efeito estufa são formados e liberados para o meio ambiente. Um importante gás do efeito estufa é o dióxido de carbono (CO_2). Entretanto, dependendo das condições de combustão, os combustíveis fósseis podem emitir quantidades significativas de metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O).

Emissões significativas de gases do efeito estufa têm levantado preocupação devido à desestabilização do clima e os consequentes impactos para os sistemas físicos, biológicos e sociais (SATHRE, 2014). Isso, somado ao fato de que especialistas tem alertado sobre o esgotamento desta fonte em um futuro próximo têm estimulado o desenvolvimento de fontes alternativas em substituição aos combustíveis fósseis (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009; LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Neste contexto, a utilização da biomassa representa uma das fontes de energia renovável com maior perspectiva para substituir, no futuro, o petróleo. Ela pode ser convertida em formas úteis de energia por diversos processos, que incluem a queima direta para a geração de calor e eletricidade ou conversões termoquímicas e bioquímicas para dar origem a biocombustíveis nas formas sólidas (por exemplo, o carvão), líquida (biodiesel, metanol e etanol) e gasosa (metano e hidrogênio) (SAXENA; ADHIKARI; GOYAL, 2009).

2.2 Biomassa

Biomassa é um termo genérico aplicado a resíduos sólidos de origem animal, vegetal, industrial e florestal, voltados para produção de energia alternativa. São hidrocarbonetos, compostos principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, embora o enxofre esteja presente apenas em quantidades insignificantes. Além disso, a biomassa apresenta algumas impurezas inorgânicas, tais como cinzas, cuja concentração varia de espécie para espécie (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008; PATEL; KUMAR, 2016; YAMAN, 2004).

Ao contrário da energia dos combustíveis fósseis, a biomassa, considerada a maior fonte renovável de energia, pode ser usada de forma ambientalmente sustentável, pois não

contribui para o acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, ou seja, todo o CO₂ liberado pelo uso da biomassa é absorvido novamente no processo de fotossíntese para sua formação (DARMSTADT et al., 2004).

De todas as formas de energia renovável, a biomassa é a única que efetivamente armazena a energia solar. Além disso, é a única fonte renovável de carbono e que pode ser empregada na produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

A biomassa pode ser obtida de vegetais não-lenhosos, de vegetais lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos, de resíduos orgânicos, nos quais encontramos os resíduos agrícolas, urbanos e industriais, e além disso, a biomassa pode ser obtida de biofluidos, como os óleos vegetais (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

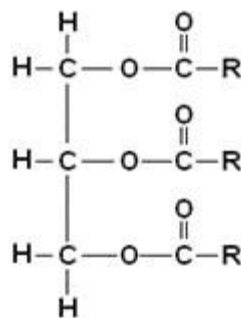
2.2.1 Óleo Vegetal

Os óleos vegetais compreendem um dos componentes mais importantes da biomassa. Eles são ambientalmente amigáveis, biodegradáveis, não tóxicos e altamente disponíveis (RAFIQ et al., 2015; SHARMIN et al., 2015).

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triglicerídeos (93 a 98% em peso), de diglicerídeos, monoglicerídeos e fosfoglicerídeos em menores quantidades, além de ceras, esteróis (colesterol e fitoesterol) e vitaminas, cuja maior parte é removida durante os processos de refinamento, branqueamento e desodorização (SHARMIN et al., 2015; LORA; VENTURINEI, 2012).

Os triglicerídeos (Figura 1) são ésteres formados pela junção do glicerol e de três moléculas de ácidos graxos.

Figura 1- Estrutura química do triglicerídeo.



Os ácidos graxos são compostos formados por uma cadeia longa de carbonos e um grupo carboxila terminal, proporcionando características ácidas. A maioria dos ácidos graxos

presentes nos vegetais possui uma cadeia de 12 a 24 átomos de carbono (MCNUTT; HE, 2016). A presença ou não de insaturações classifica-os como saturados, insaturados ou poliinsaturados (GRAZIOLA; SOLIS; CURI, 2002).

As diferenças entre os ácidos graxos podem ser devido ao comprimento da cadeia, pelo número e posição de duplas ligações na cadeia hidrocarbônica e pela configuração (cis ou trans). Os ácidos graxos que compõem os óleos são armazenados na planta na forma de triglicerídeos, porém existe uma porcentagem de ácidos graxos que não estão ligados ao glicerol, são os chamados ácidos graxos livres que são responsáveis pela acidez dos óleos (CANAKCI; GERPEN, 2001).

Apesar de várias partes da planta poder produzir o óleo, comercialmente, o óleo é extraído principalmente das sementes (RAFIQ et al., 2015). O óleo vegetal pode ser extraído de mais de 350 diferentes culturas com sementes oleaginosas em todo mundo. As matérias-primas mais comuns incluem palma, canola, girassol, colza, algodão e soja (MCNUTT; HE, 2016).

A soja (*Glycine max* L.) é a oleaginosa mais cultivada em todo o mundo, principalmente porque combina conteúdo de óleo moderado e grande quantidade de proteínas, o que representa cerca de 20 a 40% da sua massa total, respectivamente (DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015). De acordo com dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), o Brasil é o segundo maior produtor de soja no mundo, o que representa 31,34% da produção mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos, com 33,86% (USDA, 2016).

O óleo de soja se caracteriza por ser rico em ácidos graxos insaturados, mais especificamente ácido linoleico, ácido oleico, ácido palmítico e ácido linolênico. A composição e o teor de cada ácido graxo do óleo de soja podem ser afetados pelas diferenças de variedade e pelos vários fatores geográficos e do meio ambiente, principalmente pelas condições climáticas (HAMMOND et al., 2005; MA; HANNA, 1999; NETO et al., 2000).

O biodiesel derivado do óleo de soja, em especial, tem atraído atenção devido ao seu grande potencial como fonte renovável (BERGMANN et al., 2013) e também pelo seu preço, geralmente menor que o de outras matérias-primas. Com isso, o óleo de soja se tornou a principal matéria-prima na produção do biodiesel (HAJJARI et al., 2017).

2.3 Biodiesel

O biodiesel é definido quimicamente como um combustível constituído de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. O uso do biodiesel como combustível alternativo tem se apresentado como opção promissora, por ser menos agressivo ao meio ambiente e representar uma fonte de energia renovável que pode vir a substituir o diesel de petróleo (ARANSIOLA et al., 2014; BORGEZ-DIAZ, 2012).

Segundo Cortez, Lora e Gómez (2008), o uso de biodiesel em motores de combustão interna reduz substancialmente as emissões de monóxido de carbono, sulfatos, compostos aromáticos e materiais particulados. Esse efeito aumenta conforme é maior o teor de biodiesel na mistura com diesel, e as maiores reduções são observadas quando B100 é utilizado, ou seja, quando a concentração de biodiesel na mistura diesel/biodiesel é 100% (LORA; VENTURINEI, 2012). Além disso, seu uso gera numerosos benefícios à sociedade, como a revitalização rural, criação de novos postos de trabalho e redução do aquecimento global (KISS; DIMIAN; ROTHENBERG al., 2008).

A utilização de biodiesel nos motores ciclos diesel teve início no século XX, quando em 1911, Rudolf Diesel apresentou um motor baseado na compressão-ignição para o qual não existia um combustível específico, utilizando o óleo de amendoim, demonstrando que este motor poderia ser alimentado diretamente com óleos vegetais (MA; HANNA, 1999, HELWANI et al., 2009).

Contudo, percebeu-se que a utilização direta dos óleos vegetais puros como combustíveis em motores a combustão interna causava sérios problemas. A alta viscosidade (11 a 17 vezes maior que a do diesel convencional) causa dificuldades de atomização do combustível na câmara de combustão do motor resultando em problemas de operação, a baixa volatilidade faz com que a combustão não seja completa e gere depósitos de carbono em partes internas do motor, além de problemas de corrosão devido à presença de ácidos graxos livres. Além disso, foi verificado que a utilização prolongada dos óleos vegetais resultava em eventual falha no motor. Portanto, antes da utilização como combustível, o óleo vegetal precisa ser transformado em biodiesel a fim de solucionar estes problemas (HELWANI et al., 2009; PINZI et al., 2009; AZAKUMA et al., 2009).

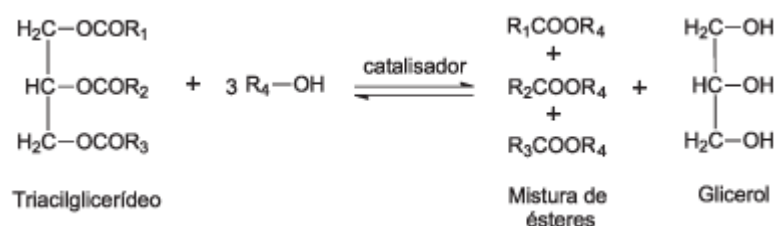
As reações mais utilizadas na síntese do biodiesel são reações de craqueamento térmico (pirólise), transesterificação e esterificação, sendo que a transesterificação e esterificação são os métodos de produção mais investigados atualmente (LEUNG; WU;

LEUNG, 2010; BORGES; DÍAZ, 2012; HOEKMAN et al., 2012; SHARMA et al., 2010; MEHER et al., 2006).

2.3.1 Reação de Transesterificação

A síntese do biodiesel por transesterificação, também conhecida como alcoólise, é o processo mais usado industrialmente para a produção de biodiesel. A transesterificação consiste na reação entre moléculas de triglicerídeos (presente em óleos vegetais) com um álcool de cadeia curta sob ação de um catalisador, para obtenção do éster, que constitui o biodiesel em sua essência, e do glicerol conforme Figura 2 (ARANSIOLA et al., 2014; BADDAY; ABDULLAH; LEE, 2014; BORGES; DÍAZ, 2012; MA; HANNA, 1999).

Figura 2 - Esquema de uma reação de transesterificação



Fonte: Borges; Díaz (2012)

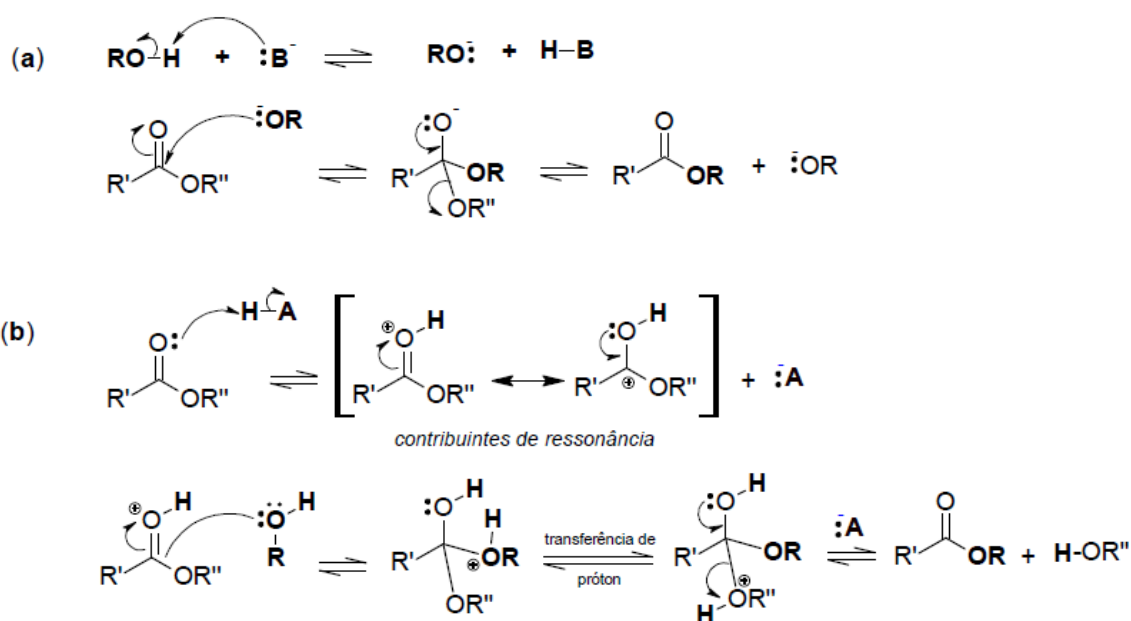
Essa reação é reversível e seu rendimento depende essencialmente da relação molar entre o óleo e o álcool, da temperatura da reação, do álcool utilizado, do tempo da reação e da quantidade e tipo de catalisador utilizado (ácido ou básico). Como é uma reação reversível, o álcool normalmente é usado em excesso para criar novas condições de equilíbrio, fazendo com que o mesmo seja deslocado no sentido dos produtos (DEMIRBAS, 2008).

Em geral, utiliza-se álcoois de cadeia curta, pois quanto menor o tamanho da cadeia maior será a capacidade de reação do álcool. O metanol e o etanol são os mais frequentemente utilizados. Embora o etanol seja o álcool preferido, uma vez que é um produto renovável derivados de produtos agrícolas, o metanol é o mais empregado por causa do seu baixo custo e suas vantagens físico-químicas, além disso, ele é mais reativo, sendo assim, a reação com o metanol é realizada num menor tempo e em menor temperatura (DEMIRBAS, 2008; LORA; VENTURINI, 2012).

A transesterificação pode ser conduzida por catalisadores ácidos ou básicos, tanto em condições homogêneas quanto heterogêneas. Os catalisadores homogêneos são aqueles que estão na mesma fase que os reagentes empregados no processo. Normalmente, o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico são os mais usados como catalisador homogêneo básico e ácido, respectivamente (FRASCARI et al., 2008; NOUREDDINI; GAO; PHILKANA, 2008).

De acordo com Aransiola et al. (2014), os fatores-chave para a catálise envolvendo catalisadores ácidos são a protonação do grupo carbonila do triglicerídeo e o ataque do álcool ao carbono protonado para criar um intermediário tetraédrico, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 – a: Mecanismo de reação de transesterificação catalisada por base
b: Mecanismo de reação de transesterificação catalisada por ácido.



Já na reação catalisada por catalisadores básicos, o fator chave para que a reação ocorra é a criação de um alcóxido nucleofílico (RO^-) a partir do álcool, que irá atacar a parte eletrofílica do grupo carbonila dos triglicerídeos.

A catálise básica homogênea tem sido a mais empregada, em laboratório e em níveis de escala industrial, na produção de biodiesel. O custo de produção destes catalisadores é baixo e eles apresentam um desempenho muito elevado, uma vez que esta reação conduz a alta conversão de triglicerídeos ao éster correspondente (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). No entanto, este método apresenta desvantagens, devido ao fato dos óleos vegetais utilizados apresentarem ácidos graxos livres em sua composição. Esses ácidos são neutralizados pelo

catalisador básico formando sabão, interferindo negativamente na separação de fases do biodiesel e da glicerina e, também, consome o catalisador, diminuindo, assim, a sua eficiência e o rendimento da reação, além do fato de que uma etapa de lavagem é indispensável neste tipo de catálise (GAN et al., 2010; MAÇAIRA et al., 2011).

Devido aos grandes problemas enfrentados pela catálise homogênea junto à indústria de produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação, pesquisas têm sido realizadas sobre os benefícios que a catálise heterogênea pode trazer para a produção deste biocombustível (VIEIRA et al., 2017).

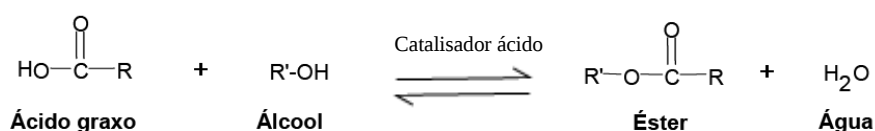
Em geral, processos de produção de biodiesel por catálise heterogênea apresentam vantagens em relação a catálise homogênea, tais como, facilidade na separação dos produtos da reação, facilidade de regeneração, possibilidade de reutilização do catalisador e eliminação da etapa de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduo ao final do processo. Outra vantagem está associada ao fato de não produzirem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos (ZHANG et al., 2010; KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006).

2.3.2 Reação de Esterificação

A reação de esterificação é o método mais adequado para matéria-prima com elevado teor de ácido graxo livre, como por exemplo, resíduo de óleo de cozinha. A utilização desses resíduos para a produção de biodiesel reduz o custo associado à matéria-prima e aumenta a sustentabilidade na sua produção (CHAI et al., 2014).

A esterificação consiste na formação do éster por meio da reação do ácido graxo livre e um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido (Figura 4) (PATEL; KUMAR, 2012; CORRO et al., 2013).

Figura 4 - Reação de esterificação de ácido graxo

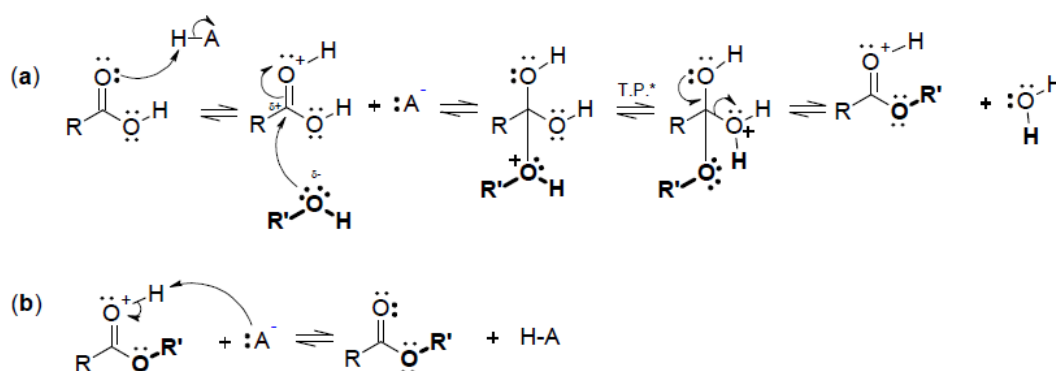


Fonte: Corro et al. (2013)

A reação de esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação), quanto a reação inversa (hidrólise). Dessa forma, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos, por meio da otimização de variáveis como temperatura, concentração do catalisador e seu caráter ácido, além da quantidade de reagentes (VIEIRA et al., 2015).

O mecanismo para a reação de esterificação catalisada por ácido envolve inicialmente a protonação do ácido carboxílico por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico da molécula de álcool na carbonila e formando um intermediário que, posteriormente, sofre um rearranjo, seguido da perda da molécula de água e formação de uma molécula de éster, conforme a Figura 5 (SOLOMONS; FRYHLE; JOHNSON, 2012).

Figura 5 - Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted. (a) Esterificação (b) Recuperação do catalisador e produção do éster



T.P = Transferência de próton.

A reação de esterificação é usualmente conduzida usando catalisadores ácidos homogêneos. Os catalisadores homogêneos apresentam excelentes rendimentos reacionais (100%), mas são associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificultarem a separação dos produtos. Dessa forma, os catalisadores heterogêneos têm atraído grande atenção, devido a facilidade na separação dos produtos, eliminando a necessidade da etapa de lavagem e levando a diminuição na quantidade de águas residuais, bem como a excelente eficiência catalítica (LIU et al., 2014; KWONG; YUNG, 2016).

2.4 Catálise

A catálise tem desempenhado um papel significativo na redução da poluição em nosso ambiente. Com a catálise, as reações podem ser mais eficientes e seletivas, eliminando, desse modo, grandes quantidades de subprodutos e outros resíduos. A catálise tem importância crucial para a indústria química e é utilizada na síntese de uma variedade de produtos. Estima-se que cerca de 90% dos produtos químicos sejam obtidos mediante processos que requerem o uso de um catalisador em pelo menos uma das etapas de sua produção (ARMOR, 2011; FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Os catalisadores aceleram reações, permitindo que a reação seja realizada sob condições mais favoráveis, temperaturas e pressões mais baixas. Assim, os catalisadores são o fator-chave para reduzir o investimento e os custos de operação em um processo químico (GUPTA; PAUL, 2014).

A catálise é, geralmente, dividida em dois tipos, homogênea e heterogênea. A catálise heterogênea é aquela em que o catalisador e os reagentes estão em diferentes fases físicas, enquanto na catálise homogênea, ambos se encontram na mesma fase. Em geral, os catalisadores homogêneos exibem excelentes atividades catalíticas, porém o seu uso acarreta diversos problemas técnicos e ambientais (VÉDRINE, 2014), como a corrosão, a formação de rejeitos e a difícil separação dos produtos, do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores heterogêneos, que facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos podem ser regenerados e reutilizados (ZHANG et al., 2010).

2.5 Catalisadores Heterogêneos Ácidos

A catálise ácida é uma das mais importantes áreas da catálise. Uma ampla variedade de sólidos ácidos são empregados como catalisadores em diversas reações no âmbito industrial, como a isomerização, a acilação, a polimerização e a esterificação (GUPTA; PAUL, 2014; PEREIRA, 2004; REDDY et al., 2009).

A acidez dos sólidos pode ser descrita em termos de sua acidez de Brønsted / Lewis, força e o número desses sítios, sendo que a seletividade do produto pode depender do ajuste final destas propriedades (GUPTA; PAUL, 2014).

Os sítios ácidos presentes na superfície dos catalisadores heterogêneos podem ser classificados em sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis (BRUNNER, 1997). Os

centros de Brønsted são espécies químicas capazes de atuar como doadora do cátion hidrogênio (próton, H^+) para uma base e os centros de Lewis são espécies ácidas que podem receber um par de elétrons de uma espécie capaz de doar esse par (base de Lewis) (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 2007).

No entendimento da acidez em sólidos, a visão protônica de Brønsted e a eletrônica de Lewis respondem, tradicionalmente, por sistemas distintos. 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 chamado de sítio ácido de Brønsted. Do ponto de vista eletrônico, um sólido apresenta acidez de Lewis quando este é capaz de aceitar um par de elétrons. Esta característica é encontrada, por exemplo, em materiais formados pela presença de metais de transição que apresentam orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente esses metais formam catalisadores heterogêneos com habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Diversos sólidos ácidos têm sido empregados em reações de esterificação para produção de biodiesel. Coelho (2016), por exemplo, estudou a reação de esterificação de ácido oleico com metanol empregando diferentes catalisadores baseados em CeO_2 , WO_3 e HZSM-5 que se mostraram promissores para produção de biodiesel. Já Vieira (2014), estudou a esterificação do ácido oleico para a produção de biodiesel, utilizando catalisadores ácidos a base de zeólita HZSM-5. Num primeiro momento, a HZSM-5 foi desaluminizada com ácido cítrico e, num segundo momento, a HZSM-5 de partida e desaluminizada foram impregnadas com SO_4^{2-}/La_2O_3 , avaliando o efeito da temperatura de calcinação sobre os catalisadores. As análises das conversões mostraram que as modificações propostas resultaram em catalisadores eficientes.

2.5.1 Óxido de Tungstênio

Dentre os catalisadores ácidos heterogêneos, os baseados em óxidos de metais de transição são objeto de grande interesse devido a suas diversas potencialidades em reações catalíticas (HERRERA et al., 2006).

Entre os metais de transição, os óxidos de tungstênio vêm se destacando por apresentarem atividade catalítica em diversas reações. Eles apresentam elevada acidez de Lewis devido a presença de orbitais *d* vazios e sítios ácidos de Brønsted mais fortes, tanto na forma agregada (ou bulk) quanto suportada (BUSCA, 1999). Porém, suas propriedades

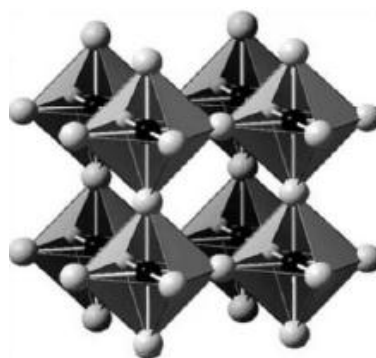
catalíticas são fortemente influenciadas pelas características do suporte, e sendo assim, vários estudos têm explorado a interação entre o suporte e o óxido de tungstênio.

O óxido de tungstênio pode ser suportado em óxidos, como o Al_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 . O método de preparação, a natureza do suporte, o precursor utilizado, a temperatura de calcinação e outros parâmetros de síntese afetam diretamente a atividade dos óxidos de tungstênio suportados, uma vez que a dispersão das espécies de tungstênio é sensivelmente influenciada por esses parâmetros. Segundo Martín et al. (2003), a geração dessas espécies depende fortemente da interação com o suporte, da fração da superfície coberta após a preparação, da presença de impurezas e também do grau de hidratação do suporte.

Os óxidos de tungstênio após serem suportados podem apresentar espécies superficiais isoladas (monotungstatos), espécies poliméricas (politungstatos), partículas cristalinas (WO_3), assim como formar compostos com o suporte, por exemplo, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ e $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$, se suportado em Al_2O_3 e ZrO_2 , respectivamente (SARISH; DEVASSY; HALLIGUDI, 2005; WACHS; KIM; ROSS, 2006).

O trióxido de tungstênio (WO_3) é conhecido por apresentar vários compostos polimórficos, passando por diferentes transições de fase cristalina como a fase monoclínica, ortorrômbica e tetragonal. Sua estrutura consiste de vários octaedros WO_6 , onde o tungstênio encontra-se no centro do octaedro e os oxigênios nos vértices. A rede tridimensional é formada ligando os vários octaedros WO_6 através dos vértices, conforme pode ser visto na Figura 6. É possível observar que cada átomo de oxigênio está entre dois átomos metálicos e que seis átomos de oxigênio circunvizinham cada átomo de tungstênio (PURANS et al., 2001).

Figura 6 – Estrutura tridimensional do trióxido de tungstênio (WO_3)



Fonte: Santos (2014).

O óxido de tungstênio suportado apresenta inúmeras aplicações, tais como na polimerização de etileno, desidrogenação oxidativa de alcano e esterificação de alcoóis. Ele tem recebido muita atenção devido às suas propriedades ácidas e a sua capacidade para catalisar reações de esterificação na produção do biodiesel (LÓPEZ et al., 2007; FURUTA, MATSUHASHI; ARATA, 2004).

Costa et al. (2012) estudaram a influência do WO_3 incorporados na zeólita USY na atividade da reação de esterificação do ácido oleico. Segundo os autores, o catalisador WO_3 /Zeólita mostrou-se ativo (conversão de 74%) para reação de esterificação do ácido oleico com etanol, a 200 °C por 2 horas.

Já no trabalho de Park et al. (2010), foi investigada a reação de esterificação de óleo residual utilizando os catalisadores WO_3/ZrO_2 , zeólita $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Segundo os autores, o catalisador WO_3/ZrO_2 foi o mais efetivo na reação de esterificação do óleo residual a ésteres metílicos de ácido graxo, sendo que o catalisador 20% WO_3/ZrO_2 foi o que obteve maior conversão do ácido graxo, 96% a 150 °C, por 2 horas de reação.

2.6 Catalisadores Heterogêneos Básicos

Os catalisadores heterogêneos básicos exibem elevada atividade e seletividade para diversos tipos de reações, tais como alquilações, isomerizações e condensações. Assim como os catalisadores heterogêneos ácidos, os catalisadores heterogêneos básicos também têm a vantagem de não serem corrosivos, de serem de fácil separação e ambientalmente amigáveis (DAVIS, 2003).

A atividade do catalisador básico está relacionada com o número e força dos sítios básicos. Os sítios básicos de Brønsted são definidos como uma espécie capaz de receber prótons, não sendo necessariamente o ânion hidroxila. Dessa forma, sítios básicos de Lewis, tipicamente íon oxigênio, também podem se comportar como um sítio básico de Brønsted (BAILLY et al., 2005).

Um grande número de materiais tem se mostrado ativo como catalisador básico, como por exemplo, óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, zeólitas permutadas com metais alcalinos e minerais de argila. Acredita-se que os sítios básicos provêm dos átomos de oxigênio na superfície, pois os átomos de oxigênio são capazes de interagir com o próton (HATTORI, 2001).

Diversos sólidos básicos têm sido empregados em reações de transesterificação para produção de biodiesel. Zabeti, Daud e Aroua (2010), por exemplo, estudaram a produção de

biodiesel via transesterificação de óleo de palma usando o catalisador CaO suportado em Al_2O_3 . Segundo os autores o catalisador se mostrou eficiente, obtendo rendimento de 98,64% numa reação realizada com 6% de catalisador, razão molar de 1:12, 65°C e 5 horas de reação. Já Taufiq-Yap et al. (2011) estudaram os óxidos mistos CaMgO e CaZnO na reação de transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol. Segundo os autores ambos os catalisadores se mostraram ativos na reação de transesterificação, sendo que o catalisador CaMgO apresentou melhores resultados de conversão, maior que 80%, numa reação realizada com 4% de catalisador, razão molar 1:15, 60 °C e 6 horas de reação.

2.6.1 Óxido de cálcio

Os óxidos alcalino-terrosos, como catalisadores básicos, apresentam potencial para a reação de transesterificação. Os sítios básicos em óxidos alcalino-terrosos são gerados pela presença do par de íons M^{2+} e O^{2-} em diferentes ambientes de coordenação. Sabe-se que a força básica dos óxidos e hidróxidos do grupo II aumentam na seguinte ordem: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ (D'CRUZ et al., 2007). Entre os óxidos, a atividade catalítica é na sequência $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$ (MOOTABADI et al., 2010). No entanto, a lixiviação do bário, a partir do catalisador BaO, na fase éster é grande (D'CRUZ et al., 2007). O SrO apresenta uma elevada atividade, mas é totalmente dissolvido na mistura reacional, formando espécies ativas em solução, capazes de catalisar a reação em fase homogênea. Dessa forma, apesar de mostrar menor atividade catalítica que o SrO e BaO, o CaO é o mais frequentemente aplicado para a reação de transesterificação por causa do seu baixo preço, baixa solubilidade em metanol, menor toxicidade, alta disponibilidade a partir de fontes naturais como cascas de ovos ou molusco, de fácil preparo, condições de reação brandas e elevado rendimento ao éster (BORGES; DÍAZ, 2012; MARINKOVIĆ et al., 2016; GRANADOS et al., 2007).

O óxido de cálcio normalmente é sintetizado por decomposição térmica de minerais como calcário e calcita ou a partir de fontes naturais como cascas de ovos. Em geral, a síntese ocorre pela calcinação do carbonato de cálcio a elevadas temperaturas, mas outros precursores como acetato de cálcio, nitrato de cálcio e oxalato de cálcio podem ser usados, sendo que a temperatura de calcinação varia conforme a matéria-prima utilizada (BORGES; DÍAZ, 2012).

A atividade catalítica do óxido de cálcio puro pode ser melhorada aumentando o número de sítios básicos por meio de dopagem do CaO por outros compostos alcalinos ou pela mistura com outros óxidos como o de zinco, lantânio ou cério ou, ainda pela sua incorporação em suportes, como por exemplo, a alumina.

Em geral, essa incorporação ocorre pela deposição do sal precursor do CaO pelos métodos de precipitação, coprecipitação ou impregnação, seguida de tratamento térmico. O CaO suportado tem mostrado um desempenho catalítico superior devido aos efeitos positivos das propriedades químicas e texturais do suporte sobre a dispersão das partículas de CaO. Neste caso, a espécie ativa cataliticamente é o CaO, enquanto o suporte atua como estabilizador das espécies ativas na superfície (MARINKOVIĆ et al., 2016).

O efeito catalítico do CaO na reação de transesterificação é devido ao ânion oxigênio presente na superfície do catalisador. Quimicamente, o CaO é um óxido alcalino-terroso com estrutura cristalina iônica. De acordo com a teoria de Lewis, por causa da sua pequena eletronegatividade, o cátion cálcio é um ácido muito fraco (HAMMOND, 2005). Portanto, o ânion conjugado de oxigênio exibe propriedade básica. O papel do catalisador com sítio básico gerado na superfície das partículas de CaO é abstrair um próton da matéria orgânica, iniciando, assim, a reação catalisada por base (MARINKOVIĆ et al., 2016).

Alguns trabalhos foram desenvolvidos utilizando o CaO na reação de transesterificação para a produção do biodiesel. Wong et al. (2015), por exemplo, estudaram a atividade do catalisador misto CaO/CeO₂, preparado pelo método de impregnação, na reação de transesterificação utilizando óleo de palma. Embora o CeO₂ não seja muito reativo na reação de transesterificação, ele pode melhorar as propriedades do CaO. Segundo os autores, o melhor rendimento (95%) foi obtido com o catalisador que continha 50% de CaO em relação ao CeO₂, sob as seguintes condições de reação: 5% de catalisador, relação molar óleo/metanol de 1:12, temperatura de 65 °C e tempo de reação de 4 horas. De acordo com os autores, a elevada atividade para o catalisador 50% CaO/CeO₂ pode ser devido a forte basicidade e elevada área superficial observada pela isoterma de BET.

Segundo Sousa et al. (2016), o CaO é um dos catalisadores heterogêneos mais eficientes para a produção de ésteres metílicos, porém existem poucos estudos sobre a lixiviação do cálcio e a atividade do catalisador. Dessa forma, os autores verificaram a transesterificação do óleo de soja utilizando diferentes fontes de CaO (comerciais, sintetizadas a partir de cascas de ovos de galinha e produzido via carbotérmica). Segundo os autores os catalisadores de CaO, derivados de todas as fontes, apresentaram rendimento maior que 93%, no tempo de 4 horas, razão molar 1:12 e 3% de catalisador. Além disso, os autores verificaram que a contribuição homogênea das espécies lixiviadas de cálcio pode ser considerada insignificantes. A catálise heterogênea foi confirmada para todas as diferentes fontes de CaO estudadas.

2.7 Catalisador Heterogêneo Bifuncional

A reação de transesterificação usando catalisadores homogêneos é um método industrial simples e já bem conhecido na produção do biodiesel. Os catalisadores homogêneos alcalinos, tais como NaOH e KOH, são mais eficientes que os catalisadores homogêneos ácidos, pois sua utilização resulta numa taxa de reação mais elevada. Apesar da transesterificação de óleos vegetais catalisadas por base homogênea ser eficiente em condições de reação moderada ela apresenta muitas desvantagens para aplicações industriais (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Uma delas é a exigência de uma matéria-prima de alta qualidade, ou seja, com baixo teor de ácidos graxos livres (menor que 1%) e água para evitar a formação indesejável de sabão, que dificulta a separação do biodiesel e que exige a etapa de lavagem dos produtos (LÓPEZ et al., 2005).

Visando solucionar esse problema, a produção de biodiesel envolvendo duas etapas tem sido desenvolvida. Num primeiro passo, um pré-tratamento (reação de esterificação) da matéria-prima é realizado com o intuito de reduzir o teor de ácido graxo livre por meio do uso de um catalisador ácido, por exemplo, o ácido sulfúrico. Em um segundo passo, um catalisador básico é usado para converter os triglicerídeos aos ésteres correspondentes (CANAKCI; GERPEN, 2001; CHAROENCHAITRAKOOL; THIENMETHANGKOON, 2011).

No entanto, o método de duas etapas apresenta alguns entraves. Há, por exemplo, o problema na remoção dos catalisadores em ambas as etapas. O problema de remoção do catalisador na primeira etapa pode ser evitado por meio da neutralização do catalisador ácido, utilizando catalisador básico adicional na segunda etapa. Porém, o uso de catalisador adicional irá aumentar o custo de produção do biodiesel. Além disso, geralmente o resíduo de qualquer catalisador ácido ou básico, no produto do biodiesel pode causar problemas no motor. O catalisador básico pode produzir maiores níveis de cinza incombustível e o catalisador ácido ataca peças metálicas do motor. Portanto, ambos os catalisadores devem sempre ser eliminados quando a reação é completada (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

A fim de evitar estes problemas e devido ao fato de a principal vantagem de catalisadores heterogêneos ácidos é a sua capacidade para esterificação de ácidos graxos livres e a principal vantagem de catalisadores heterogêneos básicos é a sua capacidade para realizar a transesterificação de triglicerídeos, o mais indicado seria encontrar um catalisador heterogêneo que atuasse como um ácido e como base simultaneamente (BORGES; DÍAZ, 2012). Dessa forma, os catalisadores heterogêneos bifuncionais são apresentados como uma

alternativa para a produção de biodiesel, a fim de desenvolver simultaneamente e em uma única etapa, as reações de esterificação e transesterificação.

Os catalisadores bifuncionais são sólidos complexos, que apresentam dois tipos de sítios ativos, como por exemplo, as funções do tipo ácido-base, cada um permitindo a obtenção de intermediários da reação (SETOYAMA, 2006). A utilização de catalisadores bifuncionais, onde ambas as funções são bem balanceadas, podem apresentar seletividade maior que reações catalisadas por catalisadores monofuncionais.

Segundo Setoyama (2006), o mecanismo de reação utilizando um catalisador bifuncional ácido-base pode ser classificado em dois tipos, dependendo se a interação do ácido e base com o substrato ocorre simultaneamente ou sucessivamente.

O caso de interação ácido-base simultânea pode ser dividido em dois tipos. Um tipo de interação simultânea é aquela em que o sítio básico e o ácido interagem ao mesmo tempo em uma molécula de reagente, porém em posições diferentes da molécula. Este tipo de interação é chamado “Mecanismo concertado” da bifuncionalidade ácido-base. O outro tipo de interação simultânea é aquela em que o sítio ácido interage com uma molécula de reagente e o sítio básico com uma molécula de reagente diferente. Ambas as interações ocorrem simultaneamente, mas de forma independente. Neste caso, os sítios ácidos e básicos funcionam separadamente, mas eles compõem uma função catalítica.

Já no caso de interação sucessiva, o reagente interage com um determinado sítio catalítico de modo a formar um intermediário que interage sucessivamente com outro tipo de sítio catalítico, para formar um produto intermediário ou final.

Em muitos casos, a bifuncionalidade contribui para facilitar o progresso da reação. Ela contribui para um aumento da velocidade de reação, na melhoria da seletividade e no prolongamento da vida do catalisador (SETOYAMA, 2006; BORGES; DÍAZ, 2012). E no caso da produção de biodiesel, o catalisador bifuncional permite a utilização de matérias-primas de baixa qualidade, ou seja, com alto teor de ácidos graxos livres e água, o que diminui o custo da produção de biodiesel.

Alguns trabalhos têm avaliado catalisadores bifuncionais na produção do biodiesel. Kondamudi et al. (2011), por exemplo, testaram a atividade catalítica do catalisador Quintinita-3T como catalisador heterogêneo bifuncional na conversão de ácidos graxos livres (AGL) e triglicerídeos, simultaneamente, em biodiesel. O catalisador foi preparado pelo processo sol-gel e testado para óleos de soja, canola, café e resíduos de óleos vegetais com quantidades variáveis de AGL (0-30% em peso). Segundo os autores, o catalisador converteu tanto AGL quanto triglicerídeos em uma única etapa, sendo que a condição ótima para a

reação foi de razão molar óleo/metanol de 1:12, 10% de catalisador e 75 °C e as conversões foram acima de 96%.

Já Wen et al. (2010) estudaram os óxidos mistos MgO/TiO₂, como catalisadores heterogêneos bifuncionais, para a produção de biodiesel a partir de resíduos de óleo de cozinha. Segundo os autores, a adição de titânio resultou na formação de defeitos na superfície do catalisador. Esses defeitos melhoraram a estabilidade e atividade do catalisador. Assim, este catalisador apresentou potencial na produção de biodiesel, mostrando rendimento de 92,3% utilizando razão molar óleo/metanol de 1:50 e 10% de catalisador.

Omar e Amin (2011), estudaram o catalisador Sr/ZrO₂ para a produção de biodiesel utilizando resíduos de óleo de cozinha. De acordo com os autores, o metal estrôncio dopado aumentou a natureza anfótera da zircônia. A presença de sítios básicos e ácidos no catalisador facilitou as reações, simultâneas, de esterificação e transesterificação, apresentando rendimento máximo de 79,9% com razão molar óleo/metanol de 1:29, 2,7% de catalisador e tempo de reação de 87 minutos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho são formados por sílica-alumina (Siral 30, Sasol), que atua como suporte catalítico, óxido de cálcio em três proporções (5,10 e 20% em massa) e óxido de tungstênio a 5%. Os oito catalisadores sintetizados foram denominados da seguinte forma:

Tabela 1 - Denominação dos catalisadores

Catalisadores	Denominação
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	SiAl
5%CaO/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5Ca/SiAl
10%CaO/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	10Ca/SiAl
20%CaO/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	20Ca/SiAl
5%CaO-5WO ₃ / SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5Ca5W/SiAl
10%CaO-5WO ₃ / SiO ₂ -Al ₂ O ₃	10Ca5W/SiAl
20%CaO-5WO ₃ / SiO ₂ -Al ₂ O ₃	20Ca5W/SiAl
5WO ₃ / SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5W/SiAl

3.1.1 Preparação dos catalisadores $\text{CaO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os catalisadores $\text{CaO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes quantidades de CaO (5, 10 e 20% em massa em relação a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram preparados pelo método de impregnação (FAROOQ; RAMLI; SUBBARAO, 2013). Neste método cerca de 21,3 g, 42,6 g e 85,2 g de nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em água destilada para obter 5, 10 e 20% de CaO em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em seguida o suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi adicionado lentamente a solução, sendo que a proporção do volume da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e do suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi de 4 mL da solução do sal para cada 1 g do suporte. A mistura foi agitada durante 3 horas à temperatura ambiente, seguido por evaporação da água a 70 °C sob agitação magnética. Os catalisadores foram em seguida secos em estufa a 110 °C durante 12 horas.

Posteriormente, foram realizadas análises térmicas (TGA e DTA) para determinar a melhor temperatura de calcinação dos catalisadores. Após a análise dos gráficos de TGA e de DTA os sólidos resultantes foram calcinados a 550 °C por 5 horas em forno mufla e, posteriormente, armazenados em dessecador contendo sílica gel.

3.1.2 Preparação dos catalisadores $\text{WO}_3\text{-CaO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Inicialmente, foram determinados o potencial zeta dos catalisadores $\text{CaO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes proporções de CaO . A análise de potencial zeta foi realizada para definir o pH mais indicado para se obter o máximo de adsorção de tungstênio no catalisador.

Em seguida, os catalisadores $\text{CaO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram impregnados com solução aquosa de metatungstato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, previamente seco em estufa a 100 °C por 12 horas para eliminação da água. A impregnação ocorreu sob agitação magnética durante 3 horas à temperatura ambiente, para atingir 5% em massa de WO_3 . Neste caso, a impregnação foi realizada utilizando a proporção 2 mL de solução precursora para cada 1 g do catalisador. Durante a impregnação, algumas gotas de solução aquosa 0,01 mol L^{-1} de HNO_3 foram adicionadas até a solução atingir pH = 4, determinado pela análise de potencial zeta. Posteriormente a água foi evaporada lentamente a 70 °C sob agitação magnética, e em seguida, os catalisadores foram secos a 110 °C durante 12 horas.

Após a preparação dos catalisadores, foram realizadas novamente análises térmicas (TGA e DTA) para determinar a melhor temperatura de calcinação. Com os resultados de TGA e DTA, os catalisadores foram então calcinados em reator de quartzo, a 200 °C por 1

hora, a uma taxa de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, seguido de aquecimento até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas, a uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de ar sintético (150 mL min^{-1}). Posteriormente, os catalisadores foram armazenados em dessecador contendo sílica gel.

3.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

3.2.1 Análises Térmicas (TGA/DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu – DTG – 60 AH, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}), taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e faixa de temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$. As análises térmicas foram realizadas no Departamento de Ciências Florestais, na Universidade Federal de Lavras.

3.2.2 Potencial Zeta

Para a determinação do potencial zeta, suspensões dos catalisadores foram sedimentadas/condicionadas em temperatura $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h em pH selecionado (no intervalo de 2-12) em frascos de 250 mL contendo solução de 2 mmol L^{-1} de nitrato de sódio utilizado como eletrólito suporte. Os potenciais foram medidos utilizando um medidor marca Zeta Meter 3.0+ (Staunton, VA, EUA) modelo ZM3-DG. A tensão aplicada variou no intervalo de 75-200mV. A média de 20 medições foi tomada para a representação do potencial medido. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

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

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-ATR), com faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} . A análise foi realizada utilizando a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR), na qual se empregou um cristal de seleneto de zinco de múltiplas reflexões. A aquisição dos espectros foi realizada à temperatura próxima de 25 °C e espectros de referência (background) foram adquiridos diretamente da cela vazia e limpa, sendo que um novo espectro de referência foi coletado a cada amostra, para garantir a qualidade do espectro em relação a variação de CO_2 , vapores de água presentes na análise e possível variação na linha de base. Cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm^{-1} , por meio de 16 varreduras. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Análise e Prospecção Química da UFLA.

3.3 Matéria-prima na síntese do biodiesel

Foram utilizados, como matéria-prima na síntese do biodiesel, óleo de soja refinado (OS) acrescido de ácido oleico da Vetec (AO), na proporção de 75% OS e 25% AO, sendo esta mistura denominada de óleo ácido.

3.3.1 Caracterizações óleo de soja

As análises de caracterização do óleo de soja foram realizadas no Núcleo de Estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biocombustíveis (G-Óleo) e no Laboratório Central de Análise e Prospecção Química, ambos na Universidade Federal de Lavras (UFLA).

3.3.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado segundo os procedimentos descritos pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). Em um erlenmeyer foram pesados cerca de 2 g da amostra e adicionados 25 mL de solução éter-álcool (2:1) neutro. Gotas do indicador fenolftaleína foram adicionadas. A amostra foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1} até o aparecimento de coloração rósea. O procedimento foi realizado em triplicata.

O índice de acidez foi calculado segundo a Equação 1:

$$IA = \frac{v \times f \times 5,61}{p} \quad (1)$$

Em que:

IA: Índice de acidez

v: volume (mL) NaOH gasto na titulação

f: fator de correção

p: peso da amostra (g)

3.3.1.2 Índice de saponificação

Para determinação do índice de saponificação foi utilizado o método Cd 3-25 da American Oil Chemists' Society (A.O.C.S) (1990). Para isso, foram pesados cerca de 4 g da amostra e adicionados 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio. Foi conectado o condensador e a mistura foi aquecida até completa saponificação, o que levou cerca de uma hora. Em seguida, a amostra foi transferida para um erlenmeyer, onde foram adicionadas gotas do indicador fenolftaleína e titulada com solução de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea. O mesmo procedimento foi realizado para o branco. O procedimento foi realizado em triplicata.

O índice de saponificação foi calculada segundo a Equação 2:

$$IS = \frac{28,06 \times f \times (B - A)}{p} \quad (2)$$

Em que:

IS: Índice de saponificação

f: fator de correção

B: volume gasto (mL) na titulação do branco

A: volume gasto (mL) na titulação da amostra

p: peso da amostra (g)

Por meio do Índice de saponificação foi possível calcular a massa molar média do óleo de soja, através da Equação 3:

$$Y = \frac{3 \times MM_{base} \times 1000}{IS} \quad (3)$$

Em que:

Y: Massa molar do óleo

MM_{base}: Massa molar da base (KOH)

IS: índice de saponificação

3.3.1.3 Densidade relativa

Para determinação da densidade relativa do óleo de soja foi utilizado o método Cc 10a-25 da American Oil Chemists' Society (A.O.C.S) (1990). Para isso, o picnômetro foi pesado vazio, sendo a amostra posteriormente adicionada. O picnômetro foi tampado e colocado em banho-maria a 25 °C. O conjunto foi mantido nesta temperatura por 30 minutos. O picnômetro foi retirado do banho-maria, seco com cuidado e pesado. O procedimento foi realizado em triplicata.

A densidade relativa foi calculada segundo a Equação 4:

$$d = \frac{A - B}{C} \quad (4)$$

Em que:

d: densidade relativa

A: massa do picnômetro com óleo (g)

B: massa do picnômetro vazio (g)

C: massa da água a 25 °C

3.3.1.4 Determinação do perfil de ácidos graxos do óleo de soja

O perfil de ácidos graxos do óleo de soja foi determinado por meio dos seus respectivos ésteres metílico, preparados e analisados conforme método Ch 1-91 da A.O.C.S (1995). Cerca de 100 mg da amostra foram pesados em tubo de centrífuga com tampa. Foram adicionados 2,0 mL de hexano e 0,2 mL de solução metanólica de hidróxido de potássio 2,0 mol L⁻¹. O tubo de centrifuga foi fechado e agitado manualmente por 30 segundos. Em seguida, foram adicionados 3,0 mL de solução saturada de cloreto de sódio. A amostra foi

mantida em repouso até a separação das fases, sendo a fase superior coletada para análise em Cromatografia Gasosa (GC – FID).

A composição dos ácidos graxos foi determinada por Cromatografia Gasosa, utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu CG 2010. A coluna capilar usada foi a SPTM - 2330 (30m x 0,25 mm x 0,20 µm), com fase de poli (80% biscianopropilo-20% cianopropilfenil) siloxano. As condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 140 °C, seguida de aquecimento até 250 °C, a 5 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos (sendo o tempo total de corrida de 25 minutos), temperatura de injetor de 250 °C, temperatura do detector FID de 270 °C, gás de arraste hélio (22,5 cm s⁻¹), taxa de split 1:30 e volume injetado 1 µL (BONDIA-PONS; CASTELLOTE; LÓPEZ-SABATER, 2004). As análises foram realizadas no Laboratório Central de Análise e Prospecção Química, na Universidade Federal de Lavras (UFLA).

A identificação dos ésteres metílicos de ácido graxo foi feita por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra com uma mistura constituída de 37 padrões de ésteres metílicos de ácido graxo (Fame Mix – Supelco).

A composição de cada ácido graxo foi calculada conforme Equação 5:

$$\%AG = \frac{AAG}{\Sigma AAG} \times 100 \quad (5)$$

Em que:

AAG = Área de cada pico de ácido graxo

ΣAAG = Somatório de todas as áreas de picos de ácidos graxos

3.4 Síntese do padrão óleo de soja

Os ésteres metílicos foram sintetizados via catálise ácida homogênea em que 45 mL do óleo de soja, 20 mL de metanol e 2,17 mL de ácido sulfúrico (10% em massa em relação à massa do óleo de soja) foram adicionados em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo e mantidos sob agitação constante, a 65 °C por 3 horas. Ao término da reação, o produto obtido foi transferido para um funil de separação, deixando a mistura em repouso por 24 horas, até completa separação de fases. A fase superior (mistura de ésteres) foi, então, lavada com água destilada até pH neutro e, solução saturada de cloreto de sódio, com o objetivo de desfazer a emulsão. Posteriormente, o produto foi colocado em um

erlenmeyer, ao qual foi acrescentado, aproximadamente, 2 g de sulfato de sódio anidro (dessecante), deixando-se em repouso por 24 horas. O produto foi filtrado e armazenado em recipiente limpo e seco (VIEIRA et al., 2015).

3.5 Teor de ácido e conversão de ácidos graxos livres (AGL)

O teor de ácido na matéria-prima e a conversão de ácido foram determinados por titulação com hidróxido de sódio. Em um procedimento típico, 0,5 g da amostra (matéria-prima ou produtos da reação depois de removido o catalisador) foram diluídos em 25 mL de etanol anidro contendo 3 gotas de fenolftaleína e, posteriormente, titulados com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A acidez inicial e final foram calculadas conforme a Equação 6:

$$Acidez = \frac{V \times M \times F}{m} \times 100 \quad (6)$$

Em que:

V = volume de NaOH gasto na titulação (L)

M = concentração da solução de NaOH (mol L^{-1})

F = fator de correção da solução de NaOH

m = massa da amostra (g)

Em seguida foi obtida a conversão através da equação 7:

$$Conversão(\%) = \frac{Acidez\ i - Acidez\ f}{Acidez\ i} \times 100 \quad (7)$$

Em que:

Acidez i = acidez inicial

Acidez f = acidez final

3.6 Obtenção do biodiesel – Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em batelada em reator cilíndrico de vidro com capacidade de 40 mL que foi lacrado e mantido sob agitação constante. Os testes foram

avaliados por um período fixo de 4 horas e temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os testes foram realizados variando as porcentagens de catalisador em relação à massa do óleo ácido (0, 2, 5 e 8%) e a relação molar óleo ácido/álcool (1:10, 1:20 e 1:30). Para todas as reações foi utilizado um volume fixo de 5,0 mL de metanol e apenas os volumes do óleo ácido foram variados de acordo com a razão molar requerida ao meio reacional.

No final de cada teste catalítico, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e o catalisador foi separado por centrifugação a 700 g (2.500 rpm) durante 20 minutos. A mistura, em seguida, foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso durante, aproximadamente, 24 horas. A camada inferior (glicerol) foi drenada e a camada superior, contendo a mistura de ésteres metílicos, foi coletada com cuidado e aquecida em rotaevaporador, na temperatura de 80°C , para a evaporação do metanol que não reagiu e de possível água que, ainda, poderiam estar contidos na amostra. Retirou-se uma alíquota de 40 μL que foi pesada e diluída em 960 μL de solução de heptadecanoato de metila (padrão interno, $9,6\text{ g L}^{-1}$ – em solução de hexano), sendo posteriormente analisadas por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). As condições cromatográficas foram descritas no item 3.3.1.4 Os cromatogramas estão apresentados no Apêndice 1.

O rendimento total em ésteres metílicos foi obtido por meio da Equação 8, conforme trabalho de Pereira et al. (2014).

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\text{Massa padrão} \times \text{Área ésteres}}{\text{Massa ésteres} \times \text{Área padrão}} \times 100 \quad (8)$$

3.7 Efeito do teor de ácido oleico no óleo ácido

Sabe-se que a reação de transesterificação é a responsável pela conversão total do óleo de soja e a de esterificação à conversão total do ácido graxo (ácido oleico). Num sistema onde se tem ambos os compostos, é necessário avaliar as duas contribuições. Dessa forma, foram realizadas reações simultâneas de transesterificação e esterificação do óleo de soja contendo diferentes teores de ácido oleico (0, 25, 75 e 100%). As reações foram realizadas na condição (porcentagem de catalisador e razão molar óleo ácido/metanol) que proporcionou maior valor de rendimento, conforme descrito no item 3.6.

O rendimento foi expresso em porcentagem correspondente à contribuição de ambas as reações de esterificação e transesterificação, conforme trabalho de Pereira et al. (2014). Para

avaliar a relativa contribuição de cada reação, a massa total de ésteres formados foi calculada pela Equação 9:

$$m_t = Y \times m_a \quad (9)$$

Em que:

m_t : massa total de ésteres

Y = rendimento dos EMAG (%) - obtido pela Equação 8

m_a = massa da amostra (g)

A massa de ésteres formados pela esterificação (oleato de metila) foi calculada pela conversão de ácido oleico obtido pela titulação. De acordo com a estequiometria da reação de esterificação (Figura 5), a Equação 10 foi aplicada:

$$m_{E.E} = n_A \times X \times M_{E.E} \quad (10)$$

Em que:

$m_{E.E}$ = massa dos ésteres obtidos pela esterificação (g)

n_A = número de mols inicial de ácido oleico

X = conversão do ácido oleico (%) - obtido pela equação 7

$M_{E.E}$ = massa molar do oleato de metila (g mol^{-1})

Assim, a massa de ésteres obtidos pela reação de transesterificação (Equação 11) foi expressa pela diferença entre a massa total de ésteres (Equação 9) e a massa de ésteres obtidos pela reação de esterificação (Equação 10):

$$m_{E.T} = m_t - m_{E.E} \quad (11)$$

Finalmente, a conversão do ácido oleico por esterificação e a transesterificação do óleo de soja foram estimadas em referência às massas iniciais de ácido oleico e óleo de soja, Equações 12 e 13 respectivamente:

$$X_E = \frac{m_{E.E}}{m_{AO}} \times 100 \quad (12)$$

Em que:

X_E = conversão de ácido oleico pela esterificação (%)

m_{AO} = massa inicial de ácido oleico (g)

$$X_T = \frac{m_{E.T}}{m_{OS}} \times 100 \quad (13)$$

Em que:

X_T = conversão do óleo de soja pela transesterificação (%)

m_{OS} = massa inicial do óleo de soja (g)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

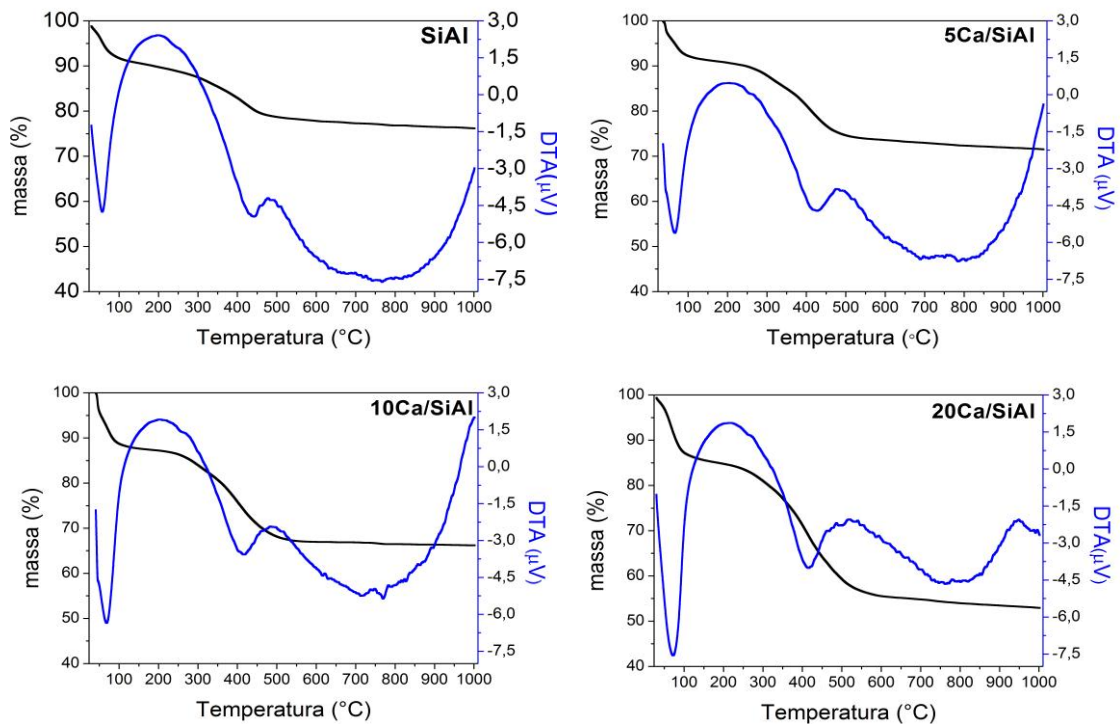
4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Análises térmicas (TGA/DTA)

As curvas termogravimétricas (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) das amostras contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram obtidas com o objetivo de se determinar a melhor faixa de temperatura de calcinação desses precursores a fim de se obter os catalisadores finais.

A Figura 7 apresenta as curvas de TGA e DTA das amostras impregnadas $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de modo a se obter 5, 10 e 20% de CaO em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 7 - Análises térmicas dos catalisadores impregnados com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



De acordo com as curvas de TGA/DTA contidas na Figura 7, observa-se que um pico endotérmico em 60°C no SiAl, 68°C no 5Ca/SiAl, 73°C no 10Ca/SiAl e 74°C no 20Ca/SiAl, com perda de massa que variou na faixa de temperatura entre 34 °C e 150 °C, sendo que a porcentagem de perda de massa foi de aproximadamente 6%, 8%, 12% e 13% para as amostras SiAl, 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl, respectivamente. Segundo alguns autores a perda de massa nesta faixa de temperatura é atribuída à evaporação da água adsorvida (FAROOQ; RAMLI; SUBBARAO, 2012). Além disso, segundo Brockner, Ehrardt e Gjika (2007), a decomposição térmica do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ocorre em quatro etapas, sendo que as três primeiras etapas se referem a perda da água de hidratação na faixa de temperatura entre 45 e 154 °C. Isso explica o fato das amostras 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl apresentarem uma maior perda de massa que a amostra SiAl, uma vez que $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ não foi adicionado a esta amostra.

As amostras também apresentaram um pico endotérmico em 437°C no catalisador SiAl, 422°C no 5Ca/SiAl, 417°C no 10Ca/SiAl e 418°C no 20Ca/SiAl. Sendo que a perda de massa variou entre 250 e 515 °C, essa perda de massa provavelmente se refere à decomposição do nitrato a óxido de cálcio (BROCKNER; EHRARDT; GJIKAJ, 2007), sendo que maior perda de massa foi observada para as amostras 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl, cuja porcentagem de perda foi de 13,55%, 18,61% e 26,13% respectivamente, e isso se deve ao fato das amostras terem sido preparadas com diferentes quantidades de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para se obter 5, 10 e 20% de CaO em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Após esta temperatura nenhuma perda de massa significativa foi observada.

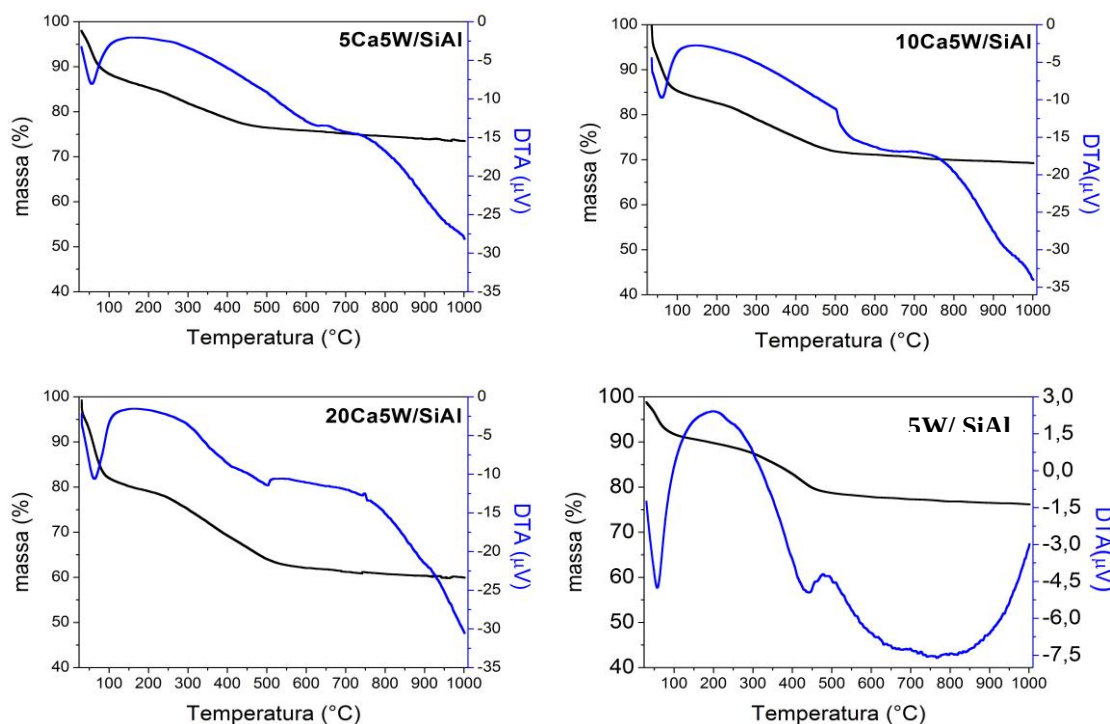
A amostra SiAl, que não foi impregnada com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, apresentou uma perda de massa de 7% entre 300 e 455 °C. Segundo alguns trabalhos essa perda pode ser atribuída, provavelmente, à reação de desidroxilação (SZCZYGIEL et al., 2010; SABER; GOBARA, 2014). A reação de desidroxilação é um processo ativo termicamente em que há a formação e liberação de moléculas de H_2O pela combinação dos grupos OH presentes na superfície do catalisador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Considerando a perda de massa referente a formação de CaO, conforme citado anteriormente, e a perda de massa de 7%, referente a reação de desidroxilação. Pode-se dizer que os catalisadores 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl foram impregnados com 6,55%, 11,6% e 19,13%, respectivamente. Estes resultados se mostraram bastante semelhantes com o teor de cálcio proposto inicialmente.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, a temperatura de calcinação adequada para se obter o CaO foi de 550 °C.

Na Figura 8 encontram-se as curvas de TGA/DTA para as amostras impregnadas com $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, de maneira a se obter 5% de WO_3 em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 8- Análises térmicas dos catalisadores impregnados com $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.



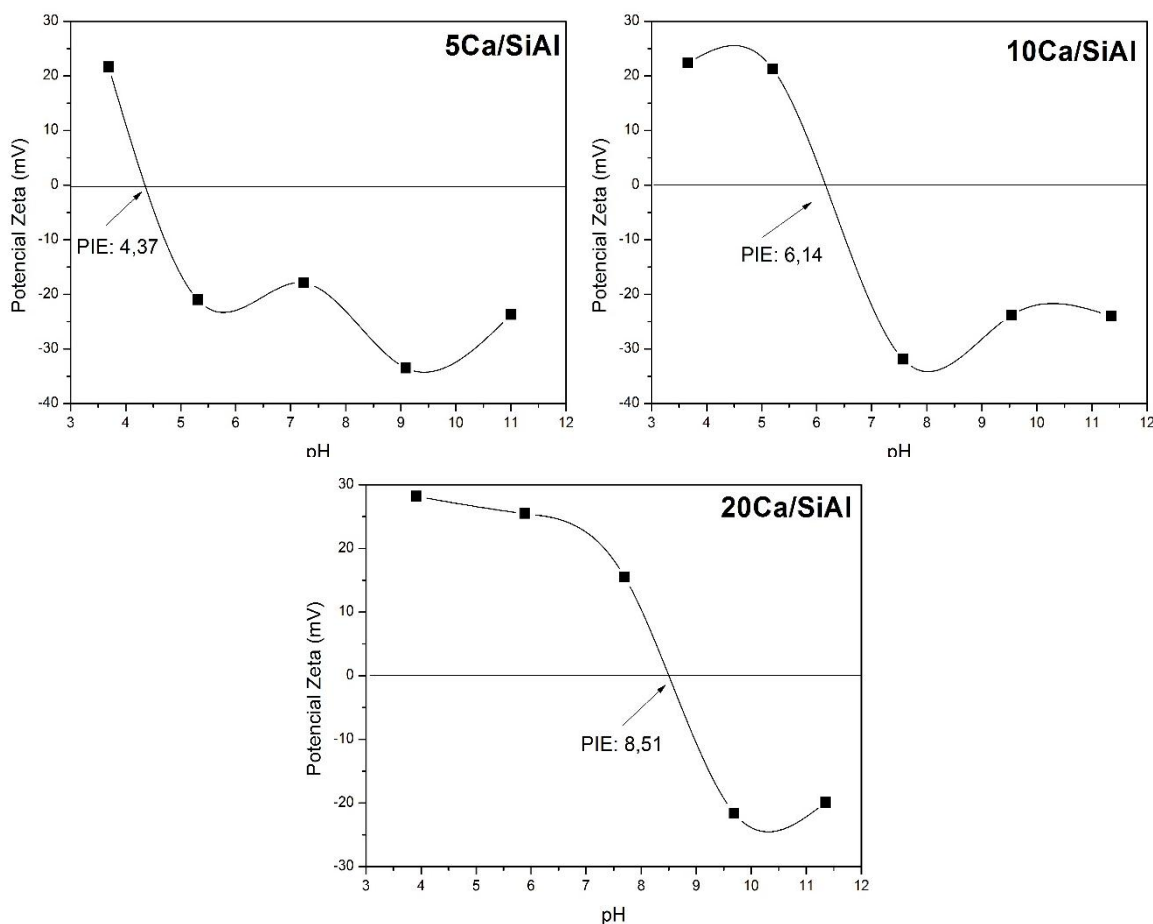
De acordo com as curvas de TGA/DTA apresentadas na Figura 8, foram observados dois picos endotérmicos. O primeiro pico foi em 60°C no 5Ca5W/SiAl, 55°C no 10Ca5W/SiAl, 65°C no 20Ca5W/SiAl e 60°C 5W/SiAl. Sendo que a perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 32 e 114 °C, e está provavelmente associado a evaporação da água adsorvida. E o segundo pico endotérmico foi em 617°C no 5Ca5W/SiAl, 550°C no 10Ca5W/SiAl, 502°C no 20Ca5W/SiAl e 455°C 5W/SiAl. Sendo que a perda de massa variou na faixa de temperatura entre 235 e 530 °C, e está associado provavelmente à perda de água de coordenação e moléculas de amônio. Segundo Zhu et al., (2006) e French e Sale (1981) a decomposição térmica do $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a WO_3 ocorre em uma faixa de temperatura que varia entre 400 a 500 °C. Já segundo Wang et al. (2012) a formação do WO_3 ocorre entre 490 e 560 °C, o que corrobora com os resultados obtidos com as curvas de TGA/DTA das amostras, uma vez que não se observa perda de massa significativa após 530 °C. Sendo assim, para que o WO_3 fosse obtido, os catalisadores foram calcinados a 600 °C.

4.1.2 Potencial Zeta

A superfície de um óxido contém grupos hidroxilas terminais, que podem ser protonados ou desprotonados, dependendo do pH da solução. O pH no ponto de carga zero ou ponto isoelétrico (PIE) indica o valor de pH em que a carga líquida da superfície é zero. Quando o pH da solução é menor que o PIE o grupo hidroxila é protonado e torna-se carregado positivamente. Esta situação favorece a adsorção de ânions na superfície do catalisador devido a atração eletrostática. Quando o pH da solução é maior que o PIE o grupo hidroxila é desprotonado, tornando-se carregado negativamente, favorecendo, consequentemente a adsorção de cátions (DAYANANDA et al., 2014; FAROOQ; RAMLI; SUBBARAO, 2012).

Dessa forma, a fim de verificar a carga superficial das amostras impregnadas com 5, 10 e 20% de CaO e, assim, escolher o pH mais indicado da solução de metatungstato de amônio, para favorecer uma maior adsorção das espécies de tungstênio, foram realizadas análises de potencial zeta (Figura 9).

Figura 9 – Potencial Zeta dos catalisadores impregnados com óxido de cálcio



De acordo com a Figura 9, a amostra contendo 20% CaO foi a que apresentou maior valor de PIE. Conforme tem sido relatado em alguns trabalhos (KOSMULSKI, 2002; DO et al., 2013), a presença de cálcio aumenta a carga da superfície quando este é suportado em um óxido metálico. Assim à medida que o teor de CaO aumenta, a carga de superfície do CaO torna-se predominante. Dessa forma, o PIE do material tende a se aproximar do PIE do CaO, que segundo a literatura é de aproximadamente 12,8 (OSTROMECKI et al., 1998; FAROOQ; RAMLI; SUBBARAO, 2012).

Sabe-se que as espécies de tungstênio variam conforme pH do meio (Tabela 2), segundo trabalho de Greenwood e Earnshaw (1997), o ânion metatungstato se forma em pH = 4, aproximadamente.

Tabela 2 - Espécies de tungstênio formadas conforme pH do meio

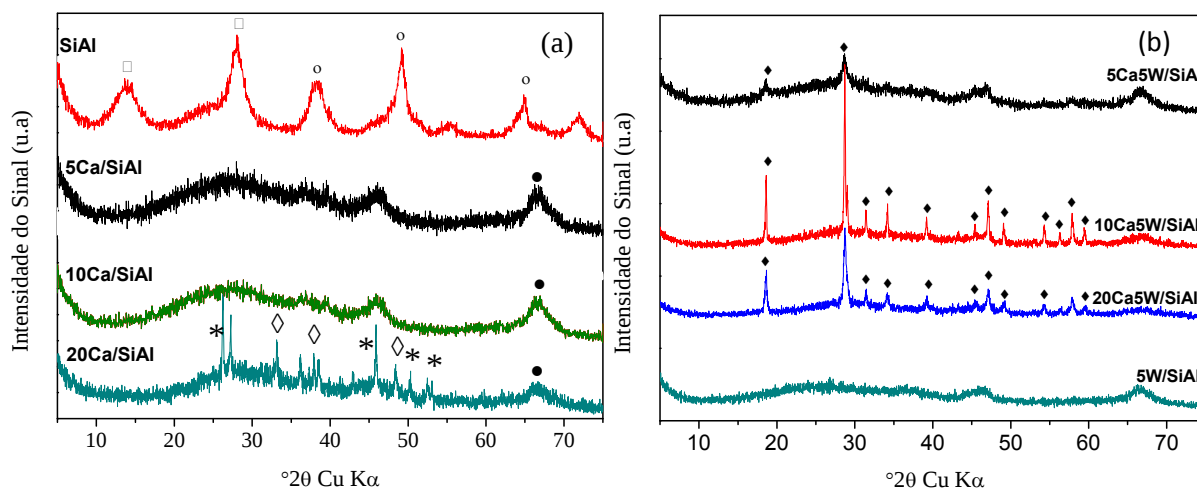
pH	Espécies formadas
9-5	$[W_7O_{24}]^{6-}$, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$,
4-2	$[\alpha-H_2W_{12}O_{40}]^{10-}$
2-1	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$

Dessa forma, com base nos dados obtidos com os gráficos de potencial zeta e nas informações obtidas na literatura, sobre a ionização das espécies de tungstênio, o valor de pH = 4 foi escolhido para realizar a impregnação de tungstênio nos catalisadores Ca/SiAl. Neste valor de pH a carga líquida da superfície do catalisador é positiva, pois está abaixo do PIE, e esta situação favorece a adsorção do ânion metatungstato na superfície do catalisador devido à atração eletrostática.

4. 1.3 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas com o intuito de conhecer melhor a estrutura dos catalisadores. Na Figura 10 podem ser observados os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo óxido de cálcio e tungstênio em diferentes proporções e SiO₂-Al₂O₃.

Figura 10 - Difratogramas de Raios X dos catalisadores suportados em sílica-alumina e impregnados com óxido de cálcio (a) e com óxido de cálcio e/ou tungstênio (b).



Legenda: $\square$ SiO_2 , $\circ$ Al_2O_3 , $\bullet$ CaO , $*$ Ca(OH)_2 , $\diamond$ CaCO_3 , $\blacklozenge$ CaWO_4

De acordo com a Figura 10, o difratograma do catalisador SiAl apresentou sinais característicos de SiO_2 , que podem ser vistos em aproximadamente 14° e 27° . Já os sinais em 2θ igual a $38,4^\circ$, $49,1^\circ$ e $64,8^\circ$ são atribuídos a Al_2O_3 (D'IPPOLITO et al., 2014; TRAN et al., 2011; MARTÍNEZ et al., 2015).

Já nos difratogramas dos catalisadores contendo 5, 10 e 20% de CaO nota-se a presença de sinais em aproximadamente 66° que podem ser atribuído ao CaO (ROCHAT et al., 2016), evidenciando, assim, a formação de CaO no suporte.

O CaO em contato com água e CO_2 presentes no ambiente pode favorecer a formação de Ca(OH)_2 e CaCO_3 , respectivamente (MARINKOVIĆ et al., 2016; REYERO; ARZAMENDI; GANDÍA, 2014). A formação desses dois compostos foi observada mais nitidamente no catalisador 20Ca/SiAl, que apresentou picos característicos de Ca(OH)_2 em 2θ igual 27° , 45° , 50° e 52° , e picos de CaCO_3 em 36° , 38° e 48° (ROCHAT et al., 2016).

Em relação aos difratogramas que correspondem aos catalisadores impregnados com tungstênio, não se observam linhas de difração correspondente à fase cristalina do WO_3 , sugerindo a presença de WO_3 altamente disperso ou WO_3 amorfo, conforme relatado em alguns trabalhos (LIU et al., 2013; LOGIE et al., 1999).

Nos catalisadores 10Ca5W/SiAl e 20Ca5W/SiAl observam-se picos em aproximadamente $18,7^\circ$, $28,7^\circ$, $31,5^\circ$, $34,1^\circ$, $39,0^\circ$, $45,0^\circ$, $47,0^\circ$, $48,9^\circ$, $54,4^\circ$, $56,3^\circ$, $58,0^\circ$ e $59,6^\circ$ característicos de CaWO_4 (CHEN et al., 2003). A formação de óxidos mistos de tungstênio, como CaWO_4 , também foi observada no trabalho de Ostromecki et al. (1998).

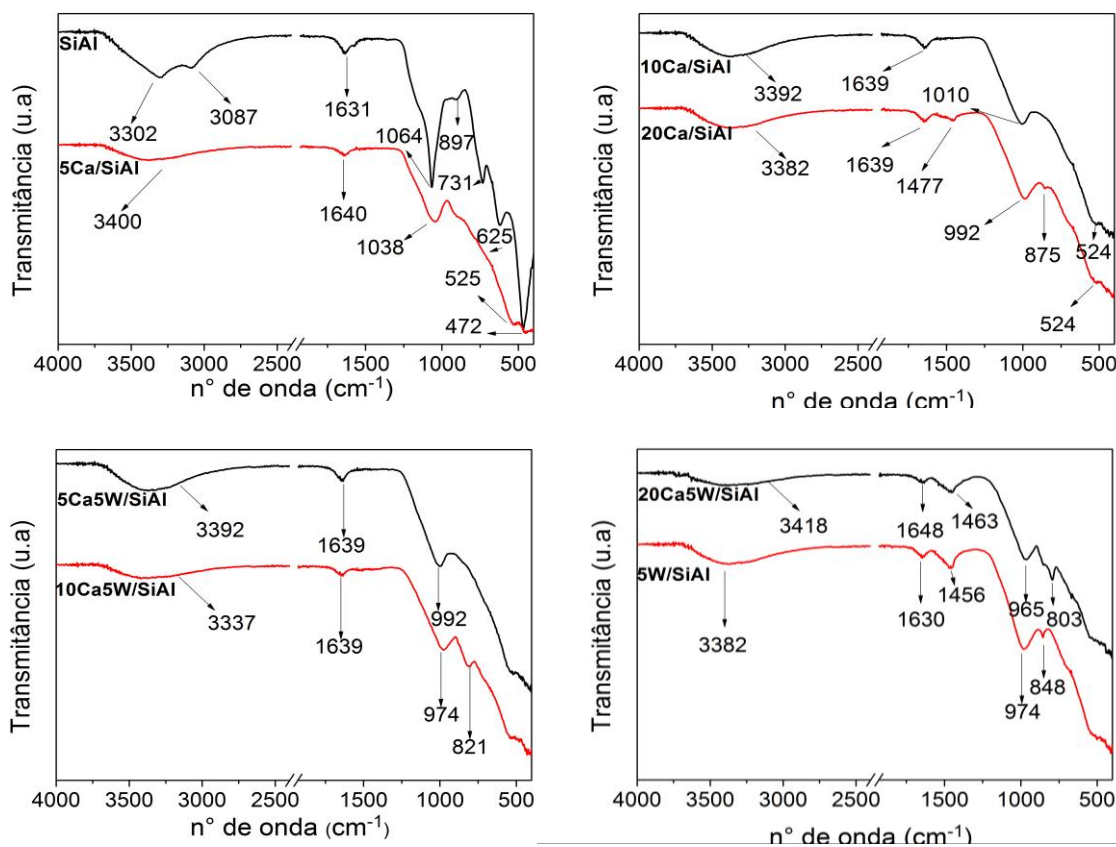
Segundo os autores, a formação de CaWO_4 é devido a interação entre o CaO na superfície do catalisador e as espécies de óxido de tungstênio. Assim, é provável que os sítios ativos da $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tenham sido ocupados com CaO , obrigando o óxido de tungstênio interagir com o óxido de cálcio durante a calcinação, ao invés de interagir com o suporte.

Para o catalisador 5Ca5W/SiAl observam-se picos de CaWO_4 apenas em $18,7^\circ$ e $28,7^\circ$, sugerindo, que o menor teor de CaO não tenha favorecido a formação de CaWO_4 . Dessa forma, acredita-se que a maior parte dos sítios ativos da $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ estejam disponíveis para interagir com óxido de tungstênio.

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

A Figura 11 apresentam-se os espectros de infravermelho (FTIR-ATR) dos catalisadores sintetizados.

Figura 11 – Espectros de Infravermelho (FTIR) dos catalisadores impregnados com óxido de cálcio e tungstênio



De acordo com a Figura 11, observa-se em todos os espectros bandas na região entre 3302 e 3400 cm^{-1} e bandas de menor intensidade na região entre 1630 e 1648 cm^{-1} ,

provavelmente, referente a vibração de deformação da ligação OH presentes na superfície da sílica-alumina (BOUMAZA, et al., 2009; RODRIGUEZ; ADRIÁN; PASSOS, 2014).

No espectro do catalisador SiAl, observam-se bandas na região de 1064 cm^{-1} e 731 cm^{-1} que pode ser atribuída aos modos de vibração estrutural do tipo O-Me-O (Me= Si ou Al) (WANG et al., 2016; FENG et al., 2016; SONG et al., 2016) e bandas nas regiões de 625 cm^{-1} e 472 cm^{-1} que são características de estiramento da ligação Al-O e em 897 cm^{-1} atribuída a Si-O (BOUMAZA et al., 2009; TROMBETTA; BUSCA; WILLEY, 1997).

Já nos catalisadores 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl observam-se bandas na região de 525 e 524 cm^{-1} que pode ser atribuídas à vibração da ligação Ca-O, evidenciando, assim, a formação de óxido de cálcio (LANI et al., 2016). Além disso, nota-se que houve uma redução na intensidade das bandas características das ligações Si-O-Si e Al-O, o que se deve, provavelmente, a inserção do óxido de cálcio no suporte.

O catalisador 20Ca/SiAl apresentou bandas, além das já citadas, na região de 1477 cm^{-1} e 875 cm^{-1} . Segundo Lani et al. (2016), essas bandas correspondem ao estiramento vibracional do grupo CO_3^{2-} devido a adsorção dos gases CO_2 da atmosfera na superfície do catalisador, sugerindo a formação do CaCO_3 no catalisador. Este resultado concorda com o mostrado no DRX (Figura 10) obtido para o catalisador 20Ca/SiAl.

Nos catalisadores que houve adição de tungstênio observam-se bandas nas regiões entre 992 e 974 cm^{-1} que podem ser atribuídas à ligação W=O e na região entre 848 e 803 cm^{-1} característica de alongamento da ligação W-O-W, evidenciando, assim, a presença do óxido de tungstênio no catalisador (ZHANG et al., 2016).

4.2 Caracterização óleo de soja

A qualidade do óleo vegetal pode ser influenciada por um conjunto de fatores, como diferenças de variedades e fatores relacionados ao ambiente, principalmente as condições climáticas. Diante disso, a caracterização físico-química do óleo de soja é importante para identificação e avaliação do óleo. Na Tabela 3 encontram-se os principais índices físico-químicos do óleo de soja.

Tabela 3 - Caracterização físico-química do óleo de soja utilizado

Análises	Óleo de soja
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	0,3
Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	205
Densidade relativa (25°C)	0,9173

Fonte: Autor

De acordo com os resultados, o índice de acidez do óleo de soja apresentou valores satisfatórios e semelhantes aos trabalhos de Almeida et al. (2016) e Wu et al. (2016), cujos valores encontrados foram 0,2 e 0,5 mg KOH g⁻¹, respectivamente. O índice de acidez pode fornecer uma informação importante na avaliação do estado de conservação do óleo vegetal. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento ou pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Assim, um menor índice de acidez indica uma melhor conservação do óleo.

Já o índice de saponificação representa a quantidade de base necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. No presente trabalho, o valor encontrado foi de 205 mg KOH g⁻¹. Por meio desse valor foi possível calcular a massa molar média do óleo de soja, conforme Equação 3, sendo o valor encontrado de 819 g mol⁻¹.

A determinação da densidade relativa é outro parâmetro importante que permite avaliar características do óleo de soja. O valor da densidade relativa no presente trabalho apresentou resultado semelhante aos dos citados na literatura, como no trabalho de Wu et al. (2016), cujo valor encontrado foi de 0,922.

Os ácidos graxos são os principais constituintes dos triglicerídeos e sua determinação é essencial para o conhecimento da qualidade do óleo. O perfil de ácidos graxos é utilizado como padrão de identidade e qualidade, e por isso, constitui umas das principais análises utilizadas na avaliação e identificação de óleos vegetais (COI, 2013).

Na Tabela 4 apresentam-se os principais ácidos graxos identificados no óleo de soja e sua composição em porcentagem.

Tabela 4 - Perfil de ácidos graxos no óleo de soja

Ácido graxo	Composição de ácido graxo (%)
Ácido palmítico (C _{16:0})	10,7
Ácido esteárico (C _{18:0})	3,77
Ácido oleico (C _{18:1})	23,1
Ácido linoleico (C _{18:2})	54,6
Ácido linolênico (C _{18:3})	7,03
Outros ácidos	0,77

Fonte: Autor

De acordo com a Tabela 3, os ácidos linoleico, oleico e palmítico foram os mais abundantes no óleo de soja, o que corrobora com o trabalho de Wu et al., (2016), cujos valores encontrados foram 54,7%, 23,5% e 10,5%, respectivamente. Valores semelhantes também foram observados no trabalho de Xie e Wang (2012), cujos valores para os ácidos linoleico, oleico e palmítico foram 49,4%, 26,5% e 12,3%, respectivamente.

4.3 Obtenção do biodiesel – Testes catalíticos

No presente trabalho foi avaliada a influência da razão molar óleo ácido/metanol (1:10, 1:20 e 1:30) e da quantidade de catalisador (2, 5 e 8%) na conversão de triglicerídeos, presentes no óleo de soja, e ácidos graxos livres, simultaneamente, aos ésteres metílicos correspondentes, numa reação realizada com 25% de ácido oleico e 75 % de óleo de soja.

Avaliar a influência da quantidade de catalisador e razão molar nas reações catalíticas é de extrema importância, pois, assim, pode-se determinar a quantidade de catalisador mínima necessária e viável economicamente para um rendimento reacional máximo e uma razão molar máxima para se obter um limite de conversão.

Os testes catalíticos realizados avaliaram a atividade dos catalisadores sintetizados, além da sílica-alumina, que neste estudo, foi utilizada como suporte catalítico. Também foram realizados estudos sem o uso de catalisadores. Segundo Aranda et al. (2009), a conversão em ésteres, na ausência de catalisadores, pode ocorrer devido a contribuição da temperatura no meio reacional. Dessa forma, foram realizados testes sem o uso de catalisadores com o intuito de verificar a influência da razão molar óleo ácido/metanol, numa reação realizada a 100 °C. Os resultados foram comparados com os obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio. Com essa comparação foi possível analisar se a adição desses materiais

contribuiu no rendimento da reação. A Tabela 5 mostra o rendimento da reação realizada sem uso de catalisador.

Tabela 5 - Rendimento reacional (%) – Reação não catalisada

Ensaio	Razão molar óleo ácido/metanol	Rendimento(%)
1	1:10	30,4
2	1:20	36,6
3	1:30	38,9

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, é possível observar que, apesar dos baixos rendimentos reacionais, houve a formação dos ésteres metílicos. Isso se deve, provavelmente, a dois fatores: o primeiro está relacionando ao fato da reação ter sido realizada a uma temperatura de 100 °C. O aumento da temperatura no meio reacional 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 destas moléculas atingirem uma energia igual à energia de ativação, produzindo maior quantidade de produto em menor tempo (VIEIRA et al., 2017). E o segundo fator, está relacionado ao comportamento autocatalítico dos ácidos graxos decorrente de sua fraca acidez de Brønsted. Dessa forma, é esperado que a reação ocorra, porém com baixos rendimentos (RESENDE, 2015).

Além disso, nota-se que o maior valor de rendimento da reação não catalisada foi para a razão molar 1:30 e isso se deve, provavelmente, ao excesso de metanol utilizado nesta reação. Resultados semelhantes foram observados no trabalho de Coelho (2016), onde a autora obteve 34,1% de conversão a 100 °C e razão molar 1:30, na reação de esterificação de ácido oleico não catalisada.

Na Tabela 6 apresentam-se os rendimentos obtidos pelos catalisadores nas condições reacionais já mencionadas.

Tabela 6 - Rendimento reacional (%) da reação catalisada

Catalisador	1:10			1:20			1:30		
	2%	5%	8%	2%	5%	8%	2%	5%	8%
SiAl	57,1	47,9	43,2	40,8	39,4	56,3	45,5	41,7	43,6
5Ca/SiAl	87,7	83,0	81,8	52,0	96,1	61,6	48,9	42,2	44,4
10Ca/SiAl	89,8	72,5	74,6	58,8	66,5	67,9	63,5	65,5	80,5
20Ca/SiAl	80,4	77,8	81,0	44,8	56,0	68,6	85,2	81,6	88,7
5Ca5W/SiAl	73,7	48,8	46,0	43,6	81,7	58,8	91,6	49,4	49,7
10Ca5W/SiAl	87,8	56,1	58,0	45,7	43,4	60,3	90,3	87,6	82,0
20Ca5W/SiAl	76,3	49,1	46,8	44,6	43,7	62,5	83,9	48,3	45,9
5W/SiAl	95,7	84,7	86,4	51,9	49,9	70,7	89,8	74,4	82,7

De acordo com a Tabela 6, observa-se que a introdução de catalisadores no sistema reacional elevou a porcentagem de rendimento da reação. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição na energia de ativação, com consequente aumento da velocidade, reduzindo o tempo e o custo do processo e elevando as conversões (SOMORJAI, 2010).

Além disso, observa-se que os menores valores de rendimento foram obtidos para o catalisador SiAl, quando comparados na mesma porcentagem de catalisador. As sílicas-aluminas são alumino-silicatos de baixa cristalinidade. As suas propriedades catalíticas são mais frequentemente atribuídas à acidez superficial. Sendo que, o número e força desses sítios dependem do teor de alumínio (PIETA et al., 2010). Alguns autores sugerem que a fase ativa suportada pode modificar a acidez do suporte à base de sílica-alumina (SANTOS et al., 2012). Dessa forma, para se obter maiores conversões com esse material, é necessário modificá-lo como forma de potencializar sua atividade. Observa-se, na Tabela 6, que a incorporação de tungstênio e cálcio sobre a sílica-alumina melhorou a atividade catalítica deste sólido.

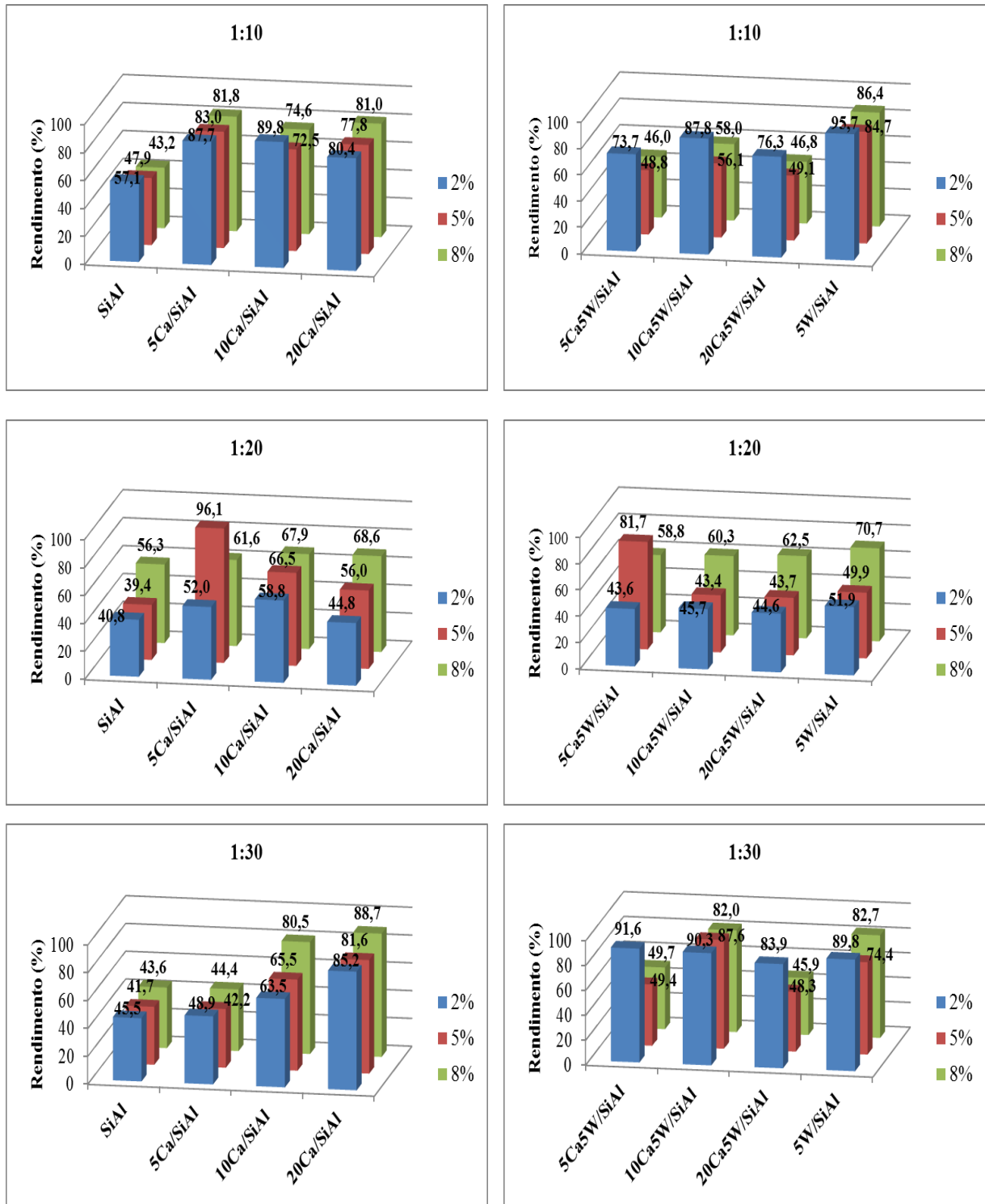
O efeito catalítico do CaO na reação de transesterificação é devido ao ânion oxigênio presente na superfície do CaO (KOUZU; HIDAKA, 2012). Quimicamente, o CaO é um óxido alcalino-terroso com estrutura de cristal iônico. De acordo com a teoria de Lewis, devido a sua pequena eletronegatividade, o cátion cálcio é um ácido muito fraco. Portanto, o ânion oxigênio conjugado exibe propriedade básica. O papel catalítico de um sítio básico, gerado na superfície do CaO, consiste em abstrair um próton da matéria orgânica, iniciando, assim, uma reação catalisada por base (MARINKOVIĆ et al., 2016).

Já a propriedade catalítica de compostos de tungstênio, está diretamente relacionada com as propriedades químicas, sendo que a principal característica deste óxido é a elevada acidez de Lewis, devido seu alto estado de oxidação aliado à presença de orbitais *d* vazios. É

importante mencionar que os óxidos de tungstênio quando suportados em outros materiais como sílica-alumina e zeólitas podem criar uma acidez adicional a partir da formação de sítios ácidos de Brønsted (KIM et al., 2004; SANTOS et al., 2011).

A Figura 12 mostra os resultados fixando as razões molares e variando a porcentagem de catalisador.

Figura 12 - Rendimento (%) das reações segundo a variação das porcentagens de catalisador



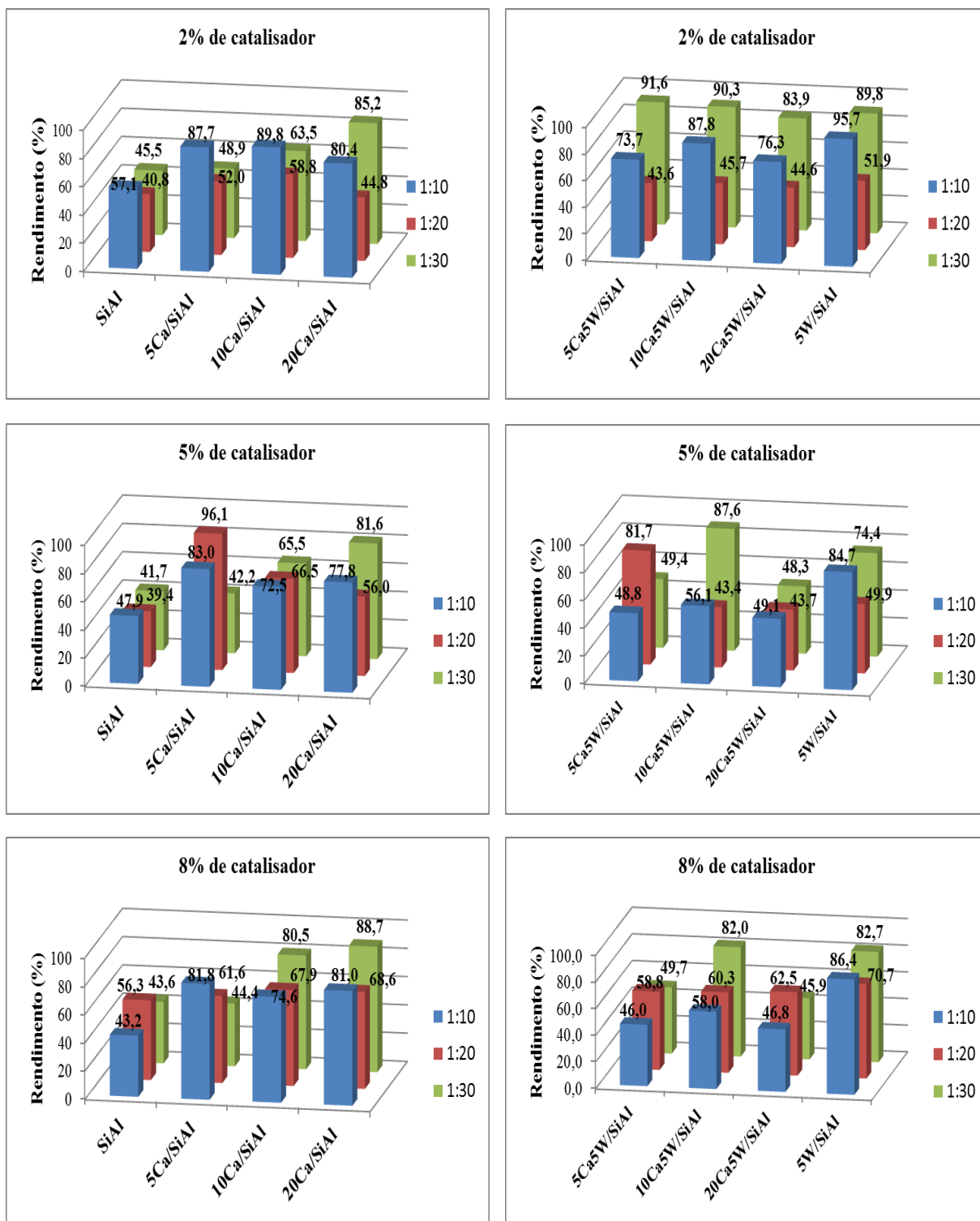
De acordo com a Figura 12 e Tabela 5, observa-se que para a razão molar 1:10 houve uma redução nos valores de rendimento com o aumento da porcentagem de catalisador, exceto para o catalisador 20Ca/SiAl. O mesmo foi observado para os catalisadores SiAl, 5Ca/SiAl, 5Ca5W/SiAl, 10Ca5W/SiAl, 20Ca5W/SiAl e 5W/SiAl na razão molar 1:30. Este fenômeno já foi observado em outros trabalhos (DENG et al., 2011; ILGEN, 2014). Um dos fatores apontados como causa deste fenômeno é o fato do excesso de catalisador causar aumento da viscosidade no meio, restringindo, assim, mecanismos de transferência de massa, o que interfere na mistura reacional (EZEBO et al., 2014; FEYZI, KHAJAVI et al., 2014). Dessa forma seria mais vantajoso o uso de uma porcentagem menor de catalisador, por ser mais viável ambientalmente e economicamente, além de proporcionar um maior valor de rendimento nestas razões molares.

Além disso, nota-se que a incorporação de tungstênio nos catalisadores impregnados com óxido de cálcio proporcionou uma diminuição no rendimento reacional, exceto para os catalisadores 5Ca5W/SiAl e 10Ca5W/SiAl na razão molar 1:30. Essa diminuição no rendimento da reação pode ter ocorrido devido a formação do composto CaWO_4 nos catalisadores, conforme vistos nos difratogramas de raios X (Figura 10). A diminuição na atividade catalítica devido a formação de outro composto já foi observada no trabalho de Andanova et al. (2007), onde a formação do composto CaMoO_4 foi um dos responsáveis pela diminuição na atividade de catalítica na reação de hidrodessulfurização do tiofeno.

Já o aumento no rendimento para os catalisadores 5Ca5W/SiAl e 10Ca5W/SiAl na razão molar 1:30, pode ser explicado, provavelmente, por dois fatores: o primeiro se deve ao fato de que, as reações de esterificação e transesterificação são reações reversíveis, assim as conversões dos reagentes aos produtos de interesse são controladas pelo equilíbrio químico. Dessa forma, o excesso de um dos reagentes, geralmente o álcool, é empregado para deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação dos ésteres. Além disso, o excesso de metanol faz com que a viscosidade do sistema diminua, promovendo, uma melhor difusão entre reagentes e catalisador, aumentando a transferência de massa e consequentemente maiores conversões serão obtidas (SOLOMONS; FRYLE, 2002; GAN et al., 2010). O segundo fator, se deve, provavelmente, a menor quantidade formada do composto CaWO_4 , uma vez que esses catalisadores foram impregnados com uma menor quantidade de cálcio.

Na Figura 13 observam-se os resultados de rendimento fixando as porcentagens de catalisador e variando a razão molar.

Figura 13 - Rendimento (%) das reações segundo a variação das razões molares



De acordo com a Figura 13 e Tabela 5, observa-se que, para os testes realizados com 2% de catalisador, houve uma diminuição no rendimento da reação com o aumento da razão molar de 1:10 para 1:30, para os catalisadores SiAl, 5Ca/SiAl e 10Ca/SiAl. Resultados semelhantes também foram observados para SiAl e 10Ca/SiAl utilizando 5% de catalisador e para 5Ca/SiAl, utilizando 8% de catalisador. Isso se deve, provavelmente, ao excesso de

metanol que pode adsorver sobre o sítio catalítico, bloqueando a adsorção das moléculas de ácido graxo e triglicerídeo e, conseqüentemente, levando a redução da conversão (EZEBO et al., 2014).

Já para 5Ca/SiAl, 5Ca5W/SiAl, utilizando 5% de catalisador e para SiAl, 5Ca5W/SiAl e 20Ca5W/SiAl, utilizando 8% de catalisador, nota-se que a razão molar 1:20 foi a que proporcionou os maiores valores de rendimento. Neste caso, a razão molar 1:10 não foi suficiente para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos ésteres e a quantidade excessiva de metanol empregado na razão molar 1:30 pode ter bloqueado os sítios ativos do catalisador fazendo com que as conversões diminuam, dessa forma, a razão molar 1:20 favoreceu a reação.

Para 20Ca/SiAl, 5Ca5W/SiAl, 10Ca5W/SiAl e 20Ca5W/SiAl, utilizando 2% de catalisador, 10Ca5W/SiAl, utilizando 5% de catalisador e 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl, utilizando 8% de catalisador, observa-se que os melhores rendimentos foram obtidos usando a razão molar 1:30. Neste caso, o excesso de metanol favoreceu a reação, deslocando o equilíbrio no sentido de formação dos ésteres, além disso, o excesso de metanol provavelmente diminuiu a viscosidade do sistema, o que proporcionou maiores conversões (SOLOMONS; FRYLE, 2002; GAN et al, 2010).

Já para o catalisador 5W/SiAl os maiores valores de conversão foram obtidos para razão molar 1:10, independentemente da porcentagem de catalisador utilizada, o que torna o processo de produção de biodiesel mais viável ambientalmente e economicamente, devido a menor quantidade de metanol empregado no processo.

Em síntese, as melhores condições e os maiores valores de rendimento obtidos para cada catalisador estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Melhores condições obtidas para cada catalisador

Catalisador	% Catalisador	Razão Molar óleo ácido/metanol	Rendimento (%)
SiAl	2	1:10	57,1
5Ca/SiAl	5	1:20	96,1
10Ca/SiAl	2	1:10	89,8
20Ca/SiAl	8	1:30	88,7
5Ca5W/SiAl	2	1:30	91,6
10Ca5W/SiAl	2	1:30	90,3
20Ca5W/SiAl	2	1:30	83,9
5W/SiAl	2	1:10	95,7

Conforme Tabela 7, comparando os catalisadores impregnados apenas com CaO, observa-se que houve uma diminuição no rendimento da reação com o aumento do teor de CaO no catalisador. Isso pode ter ocorrido, provavelmente, devido a maior formação de CaCO_3 nos catalisadores impregnados com 10 e 20% de CaO, conforme visto nos difratogramas de raios X (Figura 10) e espectros de infravermelho (Figura 11). Segundo Marinkovic (2016), a formação de CaCO_3 diminui a atividade catalítica do CaO, uma vez que o CO_2 atua como veneno no catalisador.

Já comparando os catalisadores impregnados com óxido de cálcio e tungstênio, nota-se que houve uma diminuição no rendimento da reação com o aumento no teor de óxido de cálcio nos catalisadores. Isso pode ter ocorrido, provavelmente, devido formação de CaWO_4 nos catalisadores com maior teor de CaO.

4.4 Efeito do teor de ácido oleico no óleo ácido

Nesta etapa do trabalho foi avaliada a influência do teor de ácido oleico, na mistura óleo ácido, no rendimento da reação. Para isso, foram realizados testes catalíticos com 0, 75 e 100% de ácido oleico, nas melhores condições, conforme descrito no item 4.4 e os resultados obtidos foram comparados com os resultados dos testes com 25% de ácido oleico. Os valores de rendimento para cada catalisador encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Efeito do teor de ácido oleico no rendimento da reação em porcentagem.

Catalisador	0% AO	25%AO	75%AO	100%AO
SiAl	32,6	57,1	71,6	94,7
5Ca/SiAl	38,3	96,1	55,2	61,0
10Ca/SiAl	44,1	89,8	88,4	78,0
20Ca/SiAl	45,8	88,7	78,2	69,2
5Ca5W/SiAl	39,7	91,6	53,7	55,9
10Ca5W/SiAl	39,2	90,3	40,8	40,1
20Ca5W/SiAl	41,8	83,9	44,0	44,4
5W/SiAl	34,7	95,7	96,8	99,9

AO: ácido oleico

De acordo com a Tabela 8, observa-se, para todos os catalisadores, que a reação realizada sem adição de ácido oleico no óleo de soja proporcionou os menores valores de rendimento. Isso demonstra que adição de ácido oleico favoreceu a reação, uma vez que, os catalisadores bifuncionais promoveram as transformações simultâneas do óleo de soja e do

ácido oleico. O mesmo foi observado no trabalho de Pereira et al. (2014) utilizando catalisador sulfato de estanho II, segundo os autores a reação realizada sem ácido oleico proporcionou uma conversão de 50%, já a reação realizada com adição de 10% de ácido oleico apresentou uma conversão de 66%.

Porém, nota-se que para os catalisadores bifuncionais 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl, 20Ca/SiAl, 5Ca5W/SiAl, 10Ca5W/SiAl e 20Ca5W/SiAl, há um limite na adição de ácido oleico no óleo de soja para se obter elevados valores de conversão, uma vez que, os maiores valores de rendimento foram obtidos com a adição de 25% de ácido oleico, sendo que, o aumento do teor de ácido oleico proporcionou uma diminuição no rendimento da reação. O mesmo foi observado no trabalho de Wu et al. (2013), os autores avaliaram a atividade do catalisador CaO suportado em zeolita (NaY) em reações com óleo de soja acrescido de ácido oleico, segundo os autores o rendimento de biodiesel reduziu com o aumento de ácido oleico na mistura, apresentando valores máximos de rendimento de 90%, quando utilizaram 2% de ácido oleico na mistura.

Resultados semelhantes também foram observados no trabalho de Yan et al. (2009), em que os autores estudaram o catalisador CaO modificado com lantânio na transesterificação do óleo de soja contendo diferentes teores de ácido oleico. Segundo os pesquisadores, a adição de ácido oleico também promoveu uma diminuição no rendimento da reação, apresentando rendimento máximo de 95% com adição de 1,1% de ácido oleico e para um tempo de reação de 120 minutos.

Assim, apesar de haver uma diminuição no rendimento da reação com o aumento do teor de ácido oleico, os catalisadores bifuncionais sintetizados no presente trabalho se mostraram mais vantajosos e mais tolerantes a presença de ácidos graxos que alguns catalisadores citados na literatura. Sendo que o maior valor de rendimento, de 96,1%, foi obtido para o catalisador 5Ca/SiAl.

Já para os catalisadores monofuncionais SiAl e 5W/SiAl houve um aumento no rendimento com o aumento do teor de ácido oleico na mistura, sendo que os maiores valores de rendimento foram obtidos para a reação realizada apenas com ácido oleico. Isso se deve ao fato de que ambos os catalisadores apresentam sítios ácidos, necessários para realizar a reação de esterificação de ácido graxo, assim, quanto maior o teor de ácido oleico na mistura, maior a taxa de esterificação.

As sílica-aluminas são materiais utilizados como catalisadores ácidos com diversas aplicações na indústria (PODUVAL et al., 2010). A família da sílica-alumina SICAL da Sasol, utilizada no trabalho, apresenta sítios ácidos de Lewis e Brønsted (MARTÍN-LUENGO

et al., 2008; NASSREDDINE et al., 2011). Os sítios de Brønsted e Lewis nas sílica-aluminas são originados da substituição isomórfica de silício tetravalente pelo alumínio trivalente na matriz de sílica. Pelo fato dos átomos de alumínio, normalmente hexacoordenados, terem sido forçados a adotar uma estrutura tetracoordenada, o alumínio tende a adquirir um par de elétrons e comporta-se como um ácido de Lewis na ausência de água, e como um ácido de Brønsted em presença de uma molécula de água (BERTEAU; DELMON, 1991).

Já o óxido de tungstênio, apresenta elevada acidez de Lewis devido a presença de orbitais *d* vazios e sítios ácidos de Brønsted mais fortes, tanto na forma agregada (ou bulk) quanto suportada. Assim, a adição de óxido de tungstênio à sílica-alumina proporciona um aumento da acidez do material, e isso, justifica o fato do catalisador 5W/SiAl proporcionar os maiores valores de rendimento.

Comparando os catalisadores 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl com os catalisadores 5Ca5W/SiAl, 10Ca5W/SiAl e 20Ca5W/SiAl, observa-se que a adição de tungstênio proporcionou uma diminuição no rendimento da reação. Essa diminuição na atividade catalítica pode estar relacionada com a formação do composto CaWO_4 conforme já relatado anteriormente.

Sabe-se que a reação de transesterificação é a responsável pela conversão total do óleo de soja e a de esterificação à conversão total do ácido graxo (ácido oleico). Num sistema onde se tem ambos os compostos, é necessário avaliar as duas contribuições. Dessa forma, para melhor compreender o desempenho de cada catalisador, foram avaliadas as contribuições de cada reação, esterificação e transesterificação, na conversão do óleo de soja e do ácido oleico, conforme cálculos descritos no item 3.7. Os resultados estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Comparação entre esterificação e transesterificação. (Continua)

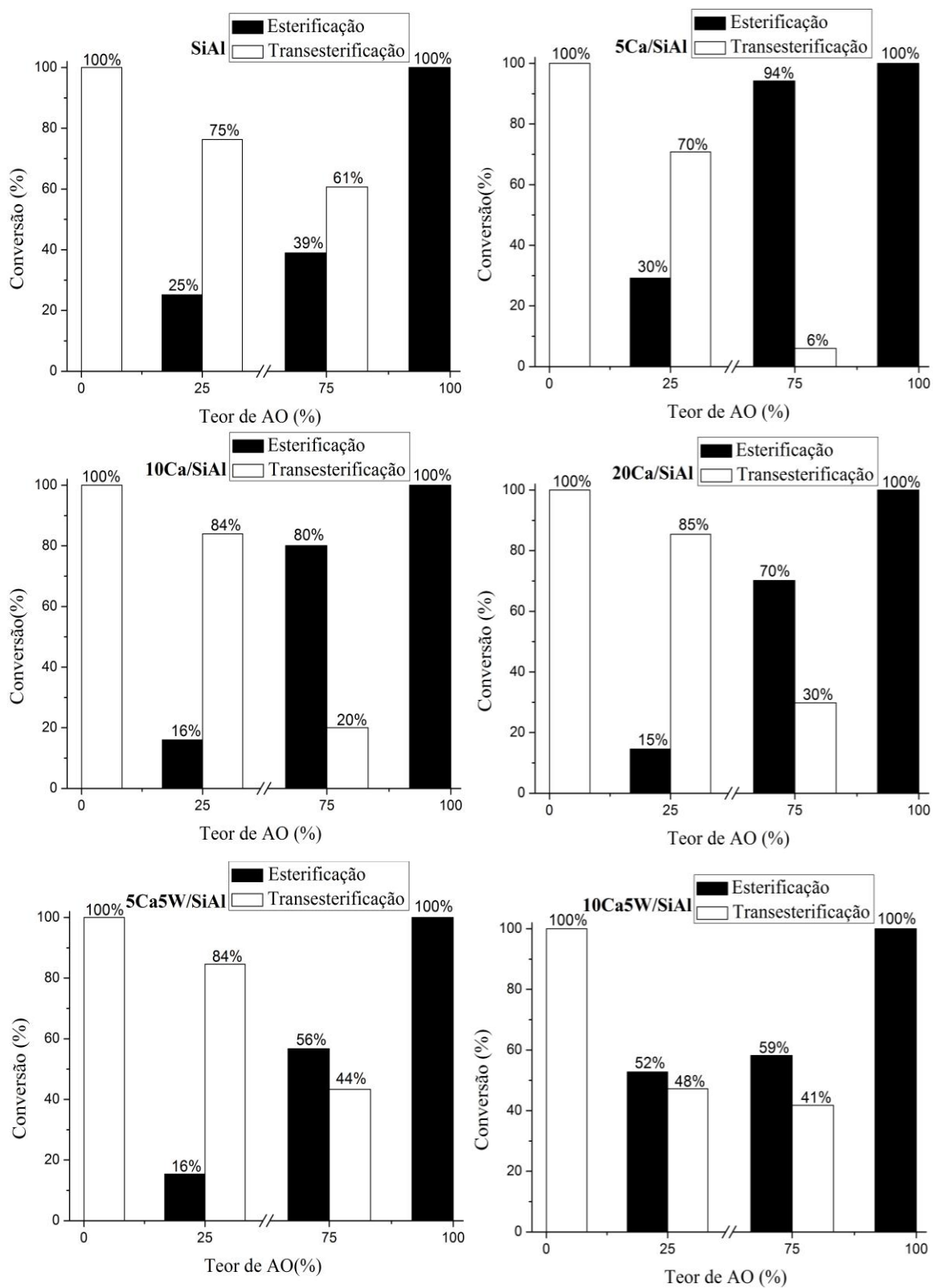
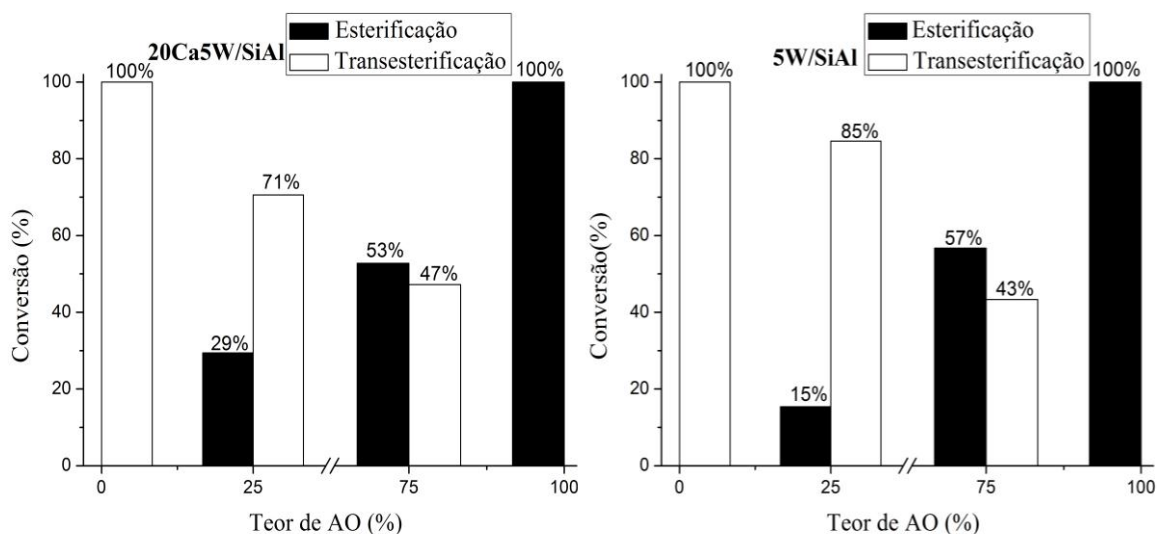


Figura 14 - Comparação entre esterificação e transesterificação. (Conclusão)



De acordo com a Figura 14, observa-se, para todos os catalisadores, que com o aumento do teor de ácido oleico na mistura houve uma diminuição na reação de transesterificação e um aumento na reação de esterificação. Dessa forma, pode-se dizer que o aumento do teor de ácido graxo provocou uma inibição na reação de transesterificação, sendo que, o mesmo foi observado no trabalho de Pereira et al. (2014). Segundo os autores houve uma diminuição na reação transesterificação nas misturas com teores de ácido graxo acima de 40%.

Além disso, comparando os catalisadores 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl, nas reações realizadas com 25 e 75% de ácido oleico, nota-se que houve um aumento na reação de transesterificação com o aumento de cálcio nos catalisadores, sendo que as maiores taxas de transesterificação foram obtidas com uso de 20% de cálcio no catalisador. De acordo com Marinković et al. (2016), a atividade catalítica do CaO na transesterificação baseia-se na existência de sítios básicos e na sua dispersão espacial. Dessa forma, acredita-se que a transesterificação tenha sido favorecida com o aumento do teor de CaO no catalisador, devido ao aumento de sítios básicos disponíveis para a reação.

Comparando os catalisadores 10Ca/SiAl e 20Ca/SiAl com os catalisadores, 10Ca5W/SiAl e 20Ca5W/SiAl, observa-se que a adição de tungstênio proporcionou uma diminuição da taxa de esterificação, na reação realizada com 75% de ácido oleico e uma diminuição na transesterificação na reação realizada com 75% de óleo de soja, o que, consequentemente, favoreceu uma diminuição do rendimento da reação, conforme Tabela 8.

Isso se deve, provavelmente, a formação do composto CaWO_4 que diminuiu a atividade catalítica.

Comparando os catalisadores SiAl e W/SiAl, observa-se para a reação realizada com 25% de ácido oleico que a adição de tungstênio favoreceu a transesterificação, enquanto que, para a reação realizada com 75% de ácido oleico a reação de esterificação foi a favorecida. Um sólido ácido tem a capacidade de catalisar as reações de esterificação e transesterificação simultaneamente, o que é de grande importância quando se utiliza matéria-prima de baixa qualidade, isso justifica os altos valores de rendimento obtido para as reações realizadas com 25 e 75% de ácido oleico, conforme Tabela 7. O mesmo foi observado por Park et al. (2010), segundo os autores para a transesterificação de óleo vegetal, os catalisadores heterogêneos ácidos zircônia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) e óxido de tungstênio suportado em zircônia (WO_3/ZrO_2) se mostraram ativos na produção de biodiesel.

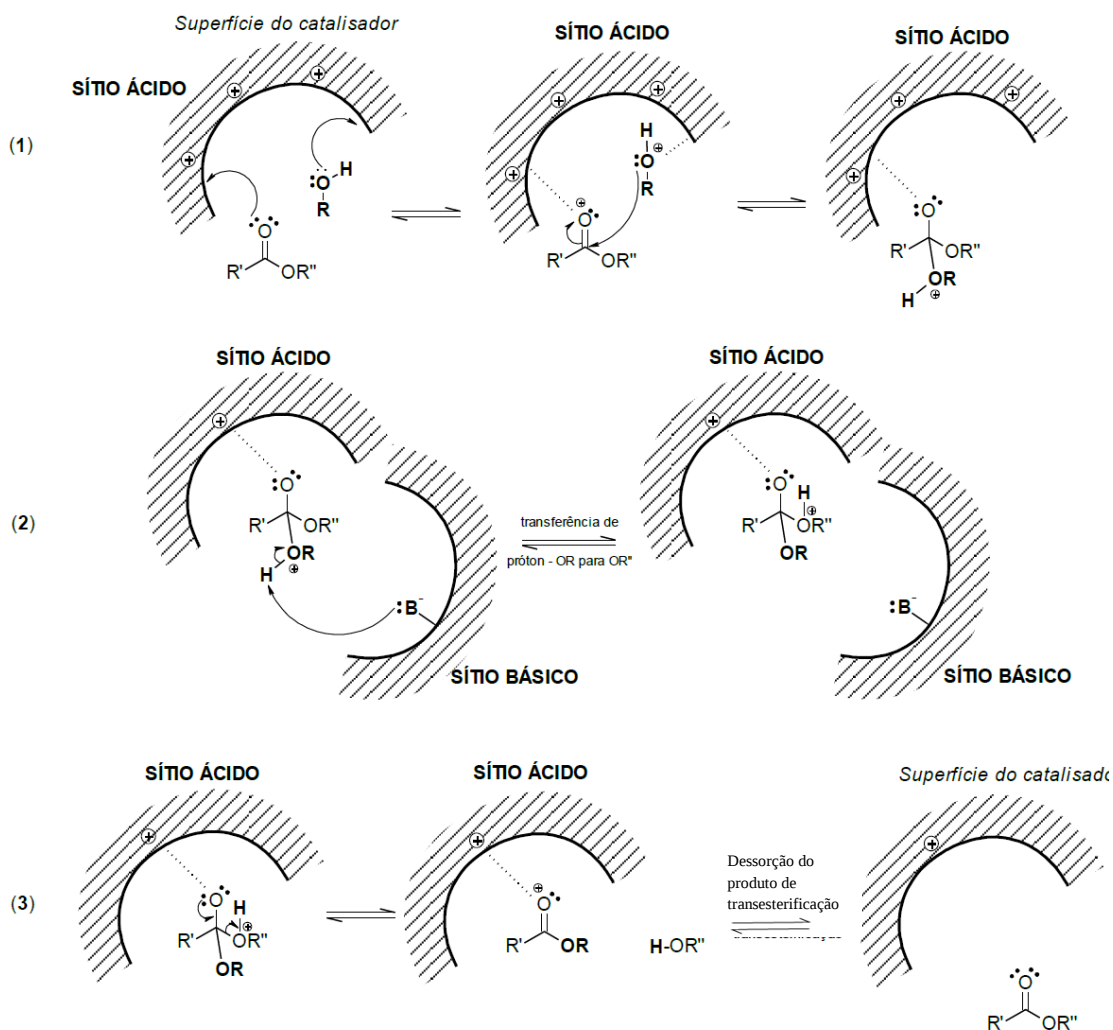
No geral, conforme demonstrado na Figura 14, tanto os catalisadores bifuncionais 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl, 20Ca/SiAl, 5Ca5W/SiAl, 10Ca5W/SiAl e 20Ca5W/SiAl, quanto os catalisadores ácidos SiAl e 5W/SiAl atuaram, simultaneamente e em uma única etapa, nas reações de esterificação de ácidos graxos livres e na transesterificação de triglicerídeos, o que representa uma nova forma de desenvolver a produção de biodiesel, podendo, inclusive, serem aplicados em reações com matéria-prima de baixa qualidade.

De acordo com os resultados apresentados, é possível sugerir um mecanismo para as reações de transesterificação e esterificação para os catalisadores bifuncionais avaliados neste trabalho.

Na catálise heterogênea, a adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos acontecem na superfície do catalisador sólido. Dois mecanismos básicos, Eley-Rideal (ER) e Langmuir-Hinshelwood (LH), representam o fundamento do mecanismo heterogêneo atual (ATKINS, 2003).

Segundo Hattori et al. (2000), as reações de transesterificação em catalisadores sólidos ocorrem pelo mecanismo LH. Neste mecanismo, os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador e, só então, ocorre a reação, seguida da dessorção do produto. Com base nestas informações foi possível propor um mecanismo para esta reação para catalisadores bifuncionais (Figura 15).

Figura 15 - Mecanismo de reação de transesterificação para catalisadores bifuncionais

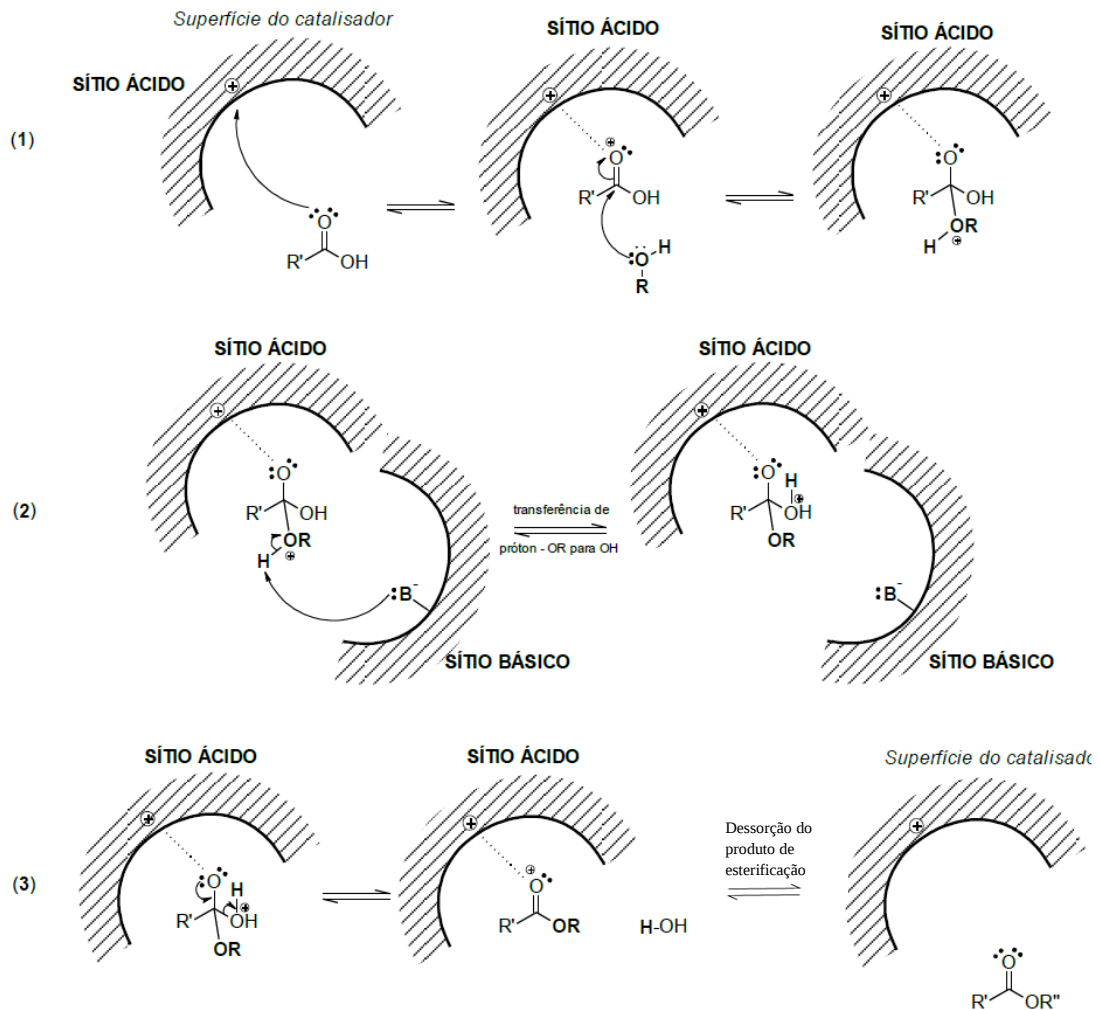


Segundo a Figura 15, a reação de transesterificação ocorre em 3 etapas:

- (1) Adsorção do éster e do álcool no sítio ácido do catalisador seguido de ataque nucleofílico por uma molécula de álcool.
- (2) Transferência de próton promovida por uma base de Lewis de um sítio básico do catalisador.
- (3) Formação do produto de transesterificação seguida de dessorção do éster do sítio ácido do catalisador.

As reações de esterificação ocorrem pelo mecanismo ER (Cordeiro et al., 2011). Neste mecanismo, uma molécula na fase líquida ou gasosa colide com outra molécula reagente adsorvida no catalisador, a reação ocorre e o produto é dessorvido. Assim, um possível mecanismo para esta reação é mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Mecanismo de reação de esterificação para catalisadores bifuncionais



Segundo Figura 16, o mecanismo sugerido para a reação de esterificação utilizando catalisadores bifuncionais ocorre em 3 etapas:

- (1) Adsorção do ácido graxo no sítio ácido do catalisador seguido de ataque nucleofílico por uma molécula de álcool.
- (2) Transferência de próton promovida por uma base de Lewis de um sítio básico do catalisador.
- (3) Formação do produto de esterificação seguida de dessorção do éster no sítio ácido do catalisador.

Os mecanismos propostos no trabalho é uma forma de melhor compreender a atuação do catalisador bifuncional na síntese do biodiesel. A presença de sítios ácidos e básicos na superfície de um catalisador são apresentados como uma nova forma de desenvolver a produção do biodiesel, uma vez que eles podem catalisar as reações de esterificação de ácidos graxos livres e transesterificação de triglicerídeos ao mesmo tempo.

5. CONCLUSÕES

Os catalisadores sintetizados e avaliados neste trabalho se mostraram eficientes para a conversão do óleo de soja e ácidos graxos, simultaneamente, em ésteres metílicos, proporcionando bons rendimentos reacionais.

Foi constatado, por meio de análises de caracterização, que houve a incorporação de óxido de cálcio e tungstênio na sílica-alumina. No entanto, estudos complementares são necessários para que se conheçam as propriedades ácidas e básicas destes sólidos, a fim de melhor compreender os resultados obtidos.

No estudo variando o teor de ácido oleico foi observado que adição de ácido oleico no óleo de soja favoreceu a reação, uma vez que os catalisadores promoveram as reações simultâneas de esterificação e transesterificação.

Para os catalisadores bifuncionais 5Ca/SiAl, 10Ca/SiAl, 20Ca/SiAl, 5Ca5W/SiAl, 10Ca5W/SiAl e 20Ca5W/SiAl foi constatado que há um limite na adição de ácido oleico, sendo que o rendimento da reação diminuiu em reações com teor de ácido oleico acima de 25%.

O catalisador 5W/SiAl, apesar de não ser bifuncional, proporcionou alto rendimento, na reação realizada com 25% de ácido oleico, provavelmente devido a realização simultânea das reações de esterificação e transesterificação.

Dentre os catalisadores bifuncionais sintetizados, pode-se destacar o catalisador 5Ca/SiAl que apresentou valor de rendimento superior a 96%, para a reação realizada com 25% de ácido oleico, razão molar óleo ácido/metanol 1:20 e 5% de catalisador.

De forma geral, os catalisadores sintetizados no trabalho se mostraram ativos e tolerantes a presença de ácidos graxos livres, o que representa uma alternativa na produção de biodiesel, podendo, inclusive, serem aplicados em reações com matéria-prima de baixa qualidade.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Um fator importante no estudo de um catalisador é a realização de diferentes técnicas de caracterização desses materiais, o que inclui estudos da composição química, da estrutura e da natureza dos sítios ativos. Com o estudo de caracterização é possível compreender melhor a relação da estrutura do catalisador e a sua atividade.

Diversas técnicas de caracterização poderão ser realizadas, com o intuito de elucidar melhor e complementar os resultados das reações de esterificação e transesterificação do óleo ácido no presente trabalho. Entre estas técnicas incluem: análise de área superficial, volume e tamanho de poros, Espectroscopia na região do Infravermelho de piridina (FTIR-Py) e Dessorção à Temperatura Programada CO₂ (TPD de CO₂).

Além disso, testes de reuso e lixiviação são importantes para verificar a eficiência catalítica e se realmente atuam por meio de mecanismos catalíticos heterogêneos.

De modo geral, essas análises permitem explicar as principais mudanças ocorridas na estrutura dos materiais, correlacionando os tratamentos realizados com as melhorias da atividade, seletividade e estabilidade na síntese dos compostos de interesse.

REFERÊNCIAS

- ABAS, N.; KALAIR, A.; KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. **Futures**, v. 69, p. 31–49, 2015.
- ALMEIDA, T. A. et al. Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide. **Energy**, v. 97, p.528-533, Feb. 2016.
- ARANSIOLA, E. F. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA. A.O.C.S., 1990.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S., 1995
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 163, n.1, p. 3-9, Apr. 2011.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, Julio. **Atkins físico-química**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2003. 2 v.
- BADDAY, A. S.; ABDULLAH, A. Z. LEE, K. Transesterification of crude Jatropha oil by activated carbon-suported heteropolyacid catalyst in an ultrasound – assisted reactor system. **Renewable Energy**, Oxford, v. 62, p. 10-17, Feb.2014.
- BAILLY, M. L. et al. A spectroscopy and catalysis study of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites. **Journal of Catalysis**, v. 235, p.413–422, 2005.
- BERGMANN, J. C. et al., Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420. Feb. 2013.
- BERTEAU, P.; DELMON, B. Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1- butanol dehydration as a teste reaction. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 307-323, 1991.
- BIRESSELIOGLU, M.E.; YELKENCI, T. Scrutinizing the causality relationships between prices, production and consumption of fossil fuels: A panel data approach. **Energy**, v.102, p.44-53, 2016.
- BONDIA PONS, I.,CASTELLOTE, A. I., LOPEZ-SABATER, M. C. Comparison of conventional and fast gas chromatography in human plasma fatty acid determination. **Journal of Chromatography B**, v. 809, p.339–344, 2004.
- BORGES, M. E., DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2839– 2849, 2012.
- BOUMAZA, A. et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 1171–1176, Feb. 2009.

BROCKNER, W.; EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. **Thermochimica Acta**, v. 456, p.64–68, Feb. 2007.

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

BUSCA, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 723-736, Jan. 1999.

CANAKCI, M., GERPEN, J. V. Biodiesel production from Oils and fats with high free fatty acids. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, n. 6, p. 1429–1436, 2001.

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

CHAROENCHAITRAKOOL, M., THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 112–118, 2011.

CHEN, S. J. et al. Solvothermal synthesis and characterization of crystalline CaWO_4 nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 253, p.361–365, 2003.

COELHO, S. M. **Síntese e aplicações de catalisadores à base de óxido de cério, tungstênio e HZSM-5 para produção de biodiesel**. 2016, 150 p. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

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

CORRO, G., BAÑUELOS, F., VIDAL, E., CEBADA, S. Measurements of surface acidity of solid catalysts for free fatty acids esterification in *Jatropha curcas* crude oil for biodiesel production. **Fuel**, 2013.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

COSTA, A. A. et al. Structural effects of WO_3 incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p.142–148, 2012.

DAGOSTIN, J. L. A; CARPINÉ, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: Kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products** , v. 74, p. 69–75. May. 2015.

DARMSTADT, H. et al. Corrosion of metals by bio-oil obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues. An X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopic study. **Energy & Fuel**, v. 18, n. 3, p.1291-1300, Sept. 2004.

DAVIS, R. J. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports. **Journal of Catalysis**, v. 216, p.396–405, 2003.

DAYANANDA, D. et al. Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 430–439, Mar. 2014

D'CRUZ A. et al. Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 84, p.937–943, 2007.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p.125–130, 2008.

DENG, X. et al. production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. **Energy**, Oxford, v. 36, p. 777-784, 2011.

D'IPPOLITO, S. A. et al. Influence of the Brønsted acidity, SiO₂/Al₂O₃ ratio and Rh–Pd content on the ring opening: Part I. Selective ring opening of decalin. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 532–540, 2014.

DO, S. H. Persulfate reactivity enhanced by Fe₂O₃–MnO and CaO–Fe₂O₃–MnO composite: Identification of composite and degradation of CCl₄ at various levels of pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 72–80, Feb. 2013.

ENWEREMADU, C. C., MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2205–2224, 2009.

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

FAROOQ, M., RAMLI, A., SUBBARAO, D. Physiochemical Properties of γ -Al₂O₃-MgO and γ -Al₂O₃-CeO₂ Composite Oxides. **Journal of chemical e engineering data**, v. 57, p. 26-32, 2012.

FAROOQ, M., RAMLI, A., SUBBARAO, D. Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 59, p. 131-140, 2013.

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

FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. **Industrial Crops and Products**, London, v. 8, n.1, p. 298-304, July, 2014.

FENG, D. et al. Silica-alumina gel humidity control beads with bimodal pore structure produced by phase separation during the sol-gel process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 222, p. 138-144, 2016.

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

FRASCARI D., et al. A. A pilot-scale study of alkali-catalyzed sunflower oil transesterification with static mixing and with mechanical agitation. **Energy Fuel**, v. 22, n.3, p.1493-1501, 2008.

FRENCH, G. J.; SALE, F. R. A re-investigation of the thermal decomposition of ammonium paratungstate. **Journal of Materials Science**, v. 16, p. 3427-3436, 1981.

FUKUDA H., KONDO A., NODA H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal Bioscience Bioengineering**, v. 92, n.5, p.405-416, 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, B.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, v. 5, p.721–723, 2004.

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

GRANADOS M. L. et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 317–326, 2007.

GRAZIOLA, F., SOLIS, V. S.; CURI, R. Estrutura química e classificação dos ácidos graxos. In: Curi, R., Pompéia, C., Miyasaka, C. K.; Procopio, J. **Entendendo a gordura – Os ácidos graxos**, Barueri : Editora Manole , 2002, p.7-23.

GREENWOOD, N; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Boston: Oxford, 2° ed, 1997.

GUPTA, P.; PAUL, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. **Catalysis Today**, v. 236, p.153–170, May 2014.

HAJJARI, M. et al. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p.445–464, Jan. 2017.

HAMDEH, N. H. U; ALNEFAIE, K. A. A comparative study of almond and palm oils as two bio-diesel fuels for diesel engine in terms of emissions and performance. **Fuel**, v. 150, p. 318–324, 2015.

HAMMOND, E. G. et al. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oils**. 6.ed. v.2. Cap. 13. EUA: Wiley-interscience, 2005.

HATTORI, H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, p. 247–259, 2001.

HATTORI, H.; SHIMA, M.; KABASHIMA, H. Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p. 3507–3512, 2000

HERRERA, J. E. et al. Synthesis, characterization, and catalytic function of novel highly dispersed tungsten oxide catalysts on mesoporous silica. **Journal of Catalysis**, v.239, p.200–211, Feb. 2006.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143– 169, 2012.

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

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: IMESP 1985, v. 1, 350p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4. ed, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz 2008, 1000p.

INTERNATIONAL OLIVE OIL COUNCIL. **Trade standart applying to olive oil and olive-pomace-oil**. Geneva, 2013.(COI/T.15/NC, 3/Ver, 5) Disponível em <<http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/222-standarts>>. Acesso em: 03 ago. 2016.

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

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

KISS, A. A, DIMIAN, A. C., ROTHENBERG, G. Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides. **Energy Fuel**, v. 22, n. 1, p. 598-604, 2008.

KOSMULSKI, M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge, **Journal Colloid Interface Science**, v. 253, v. 77–87, 2002.

KONDAMUDI N, et al. Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, p.36–43, 2011.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. S. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review. **Fuel**, v. 93, p.1–12, 2012.

KWONG, T. L.; YUNG, K. F. One-step production of biodiesel through simultaneous esterification and transesterification from highly acidic unrefined feedstock over efficient and recyclable ZnO nanostar catalyst. **Renewable Energy**, v. 90, p.450-457, Jan. 2016.

- LANI, N. S. et al. Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 1, n. 9, 2016.
- LEUNG, D. Y. C., WU, X., LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083–1095, 2010.
- LIU, K. I. et al. Photoelectrochemical application of mesoporous TiO₂/WO₃ nanohoneycomb prepared by sol-gel method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 7750 – 7755, 2013.
- LIU, W. et al. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 83–91, Mar. 2014.
- LOGIE, V. et al. Skeletal Isomerization of Hexenes on Tungsten Oxide Supported on Porous α -Alumina. **Journal of Catalysis**, v. 188, p. 90–101, 1999.
- LÓPEZ, E. D. et al. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 43–50, Feb. 2007.
- LÓPEZ, D. E. et al. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 295, n. 2, p. 97–105, Nov. 2005.
- LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.
- MA, S., HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 10, p. 1–15, oct. 1999.
- MAÇAIRA, J. et al. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**, v. 90, p. 2280–2288, 2011.
- MARINKOVIĆ, D. B. et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1387–1408, 2016.
- MARTÍN, C. et al. Nb₂O₅-supported WO₃: a comparative study with WO₃/Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 365–376, Feb. 2003.
- MARTÍN-LUENGO, M. A. et al. Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 81, n. 3/4, p. 218–224, June 2008.
- MARTÍNEZ, J. A., et al. N₂O catalytic reduction over different porous SiO₂ materials functionalized with copper. **Powder Technology**, v. 274, p. 305–312, Jan. 2015.
- McNUTT, J.; HE, Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 1–12, Feb. 2016.
- MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248–268, 2006.

MOOTABADI H.; SALAMATINIA B.; BHATIA S.; ABDULLAH A. Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, v.89, p.1818–1825, 2010.

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

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

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Utilization of used frying oil for the production of biodiesel. **Química Nova**, 23:531-537, 2000

NOUREDDINI H., GAO X., PHILKANA R. Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. **Bioresour Technol**, v.96,n. 7, p. 769 e 777, 2008.

OMAR, W. N. N. W; AMIN, N. A. S. A. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1329–1338, 2011.

OSTROMECKI, M. M. The influence of metal oxide additives on the molecular structures of surface tungsten oxide species on alumina: I. Ambient conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 132, p. 43–57, 1998

PARK, Y. M. et al. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. S59–S61, 2010.

PATEL, M.; KUMAR, A. Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p.1293–1307, 2016.

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.

PEREIRA, C. O. et al. SnSO₄ as Catalyst for Simultaneous transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p.2409-2416, 2014.

PIETA, I. S. et al. Quantitative determination of acid sites on silica–alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 390, p. 127–134, Oct. 2010.

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

PURANS, J. et al. X-ray absorption study of the electronic structure of tungsten and molybdenum oxides on the O K-edge. **Eletrochimica Acta**, v. 46, p. 1973-1976, 2001.

RAFIQ, M. et al. Use of vegetable oils as transformer oils – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p.308–324, Aug. 2015.

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.

REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 1519-1530, 2014.

RODRIGUEZ, P. P .F.; ADRIÁN, A. J. P, PASSOS, F. B. Glycerol conversion in the presence of carbon dioxide on alumina supported nickel catalyst. **Catalysis Today**, v. 237, p. 38–46, Jan. 2014.

ROSCHAT, W. et al. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. **Energy Conversion and Management** , v. 108, p.459–467, 2016.

SABER, O.; GOBARA, H. M. Optimization of silica content in alumina-silica nanocomposites to achieve high catalytic dehydrogenation activity of supported Pt catalyst. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.23, p.445–454, Dec. 2014.

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

SANTOS, A. L. et al. Silica–alumina impregnated with cerium, nickel, and molybdenum oxides for adsorption of sulfur and nitrogen compounds from diesel. **Materials Letters**, v. 83, p.158–160, Jun. 2012.

SANTOS, V. C. **Investigação e uso de sólidos baseados em compostos inorgânicos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da catálise heterogênea de esterificação de ácidos graxos**. 2014. 216p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SARISH, S.; DEVASSY, B. M.; HALLIGUDI, S. B. Tert-Butylation of p-cresol over WO_x/ZrO₂ solid acid catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** , v. 235, p.44–51, May. 2005.

SATHRE, R. Comparing the heat of combustion of fossil fuels to the heat accumulated by their lifecycle greenhouse gases. **Fuel**, v. 115, p.674–677, 2014.

SAXENA, R. C.; ADHIKARI, D. K.; GOYAL, H. B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p.167–178, 2009.

SETOYAMA, T. Acid–base bifunctional catalysis: An industrial viewpoint. **Catalysis Today**, v. 116, p.250–262, June 2006.

SHARMA, Y. C., SINGH, B., KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**, 2010.

SHARMIN, E. et al. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 215–229, Jul. 2015.

SONG, Z. et al. Preparation of alumina nanoshell coated porous silica spheres for inorganic anions separation. **Journal of Chromatography A**, v. 1433, p. 85–89, 2016.

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

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

SOUSA, F. P. et al. Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: Kinetics and leaching evaluation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p.1970–1977, 2016.

SOUZA, A. M. G. P. **Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxido de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas**. 2007. 247p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SZCZYGIEL, I. et al. Thermal behaviour of mixed alumina–silica gels obtained from alkoxides: Phase formation and morphology of powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p.2824–2830, Oct. 2010.

TAUFIQ-YAP, Y. H., LEE, H. V., HUSSEIN, M. Z, YUNUS, R. Calcium-based mixed oxide catalyst for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v.35, n. 8, p. 87-34, 2011.

TRAN, T. H. Y. et al. Structural characterization and porosity analysis in self-supported porous alumina-silica thin films. **Thin Solid Films**, v. 520, p.30–34, 2011.

TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; WILLEY, R. J. Characterization of silicacontaining aluminium hydroxide and oxide aerogels. **Journal Colloid Interface Science**, New York, v. 190, n. 2, p. 416-426, June 1997.

USDA. **Notícias Agrícolas**. . Disponível em: <<http://www.noticiasagricolas.com.br/173115-usda--espera-producao-menor-de-soja-na-safra-201516-com-redução-de-area-e-produtividade.html>> Acesso em 20 fev 2017.

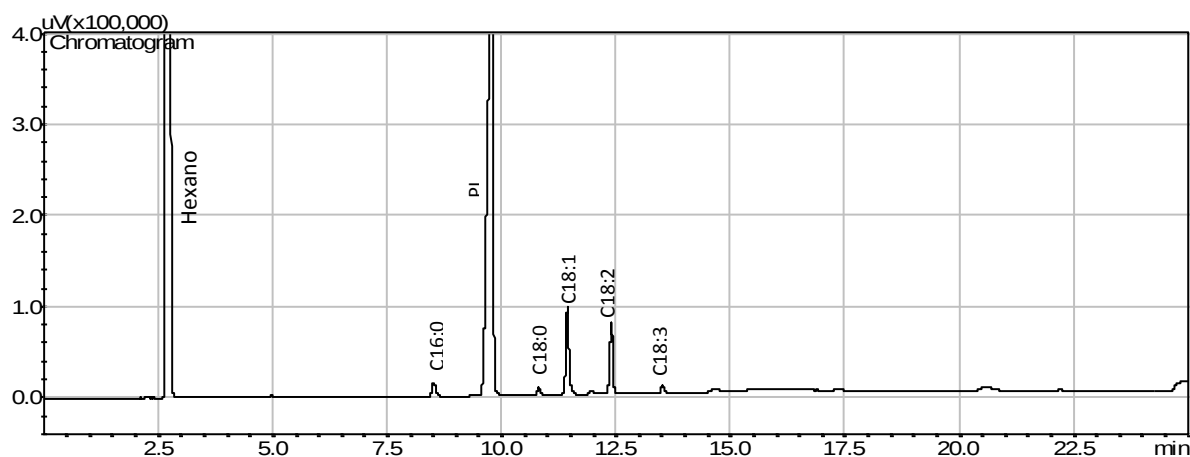
VÉDRINE, J. C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour, **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p.40–50, 2014.

- VIEIRA, S. S. et al. Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, n. 1, p.160–168, 2015.
- VIEIRA, S. S. et al. Production of biodiesel using HZSM-5 zeolites modified with citric acid and $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$. **Catalysis Today**, v.279, n. 1, p. 267-273, Jan. 2017.
- WACHS, I. E.; KIM, T.; ROSS, E. I. Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 116 , p.162–168, June 2006.
- WANG, F. et al. WO_3/TiO_2 microstructures for enhanced photocatalytic oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 91, p. 67–72, 2012.
- WONG, Y. C. et al. Biodiesel production via transesterification of palm oil by using $\text{CaO}-\text{CeO}_2$ mixed oxide catalysts. **Fuel**, v. 162, p.288–293, Sep. 2015.
- WEN Z, et al. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO_2-MgO mixed oxides. **Bioresource Technology**, v.101, p. 9570–9576, 2010.
- WU, H. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p.13–18, 2013.
- WU, L. et al. Bentonite-enhanced biodiesel production by NaOH -catalyzed transesterification of soybean oil with methanol. **Fuel Processing Technology**, v. 144, p. 334–340, Jan. 2016.
- XIE, W.; WANG, J. Immobilized lipase on magnetic chitosan microspheres for transesterification of soybean oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 373 -380, 2012.
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Convers Manage**, v.45, p.651–71, 2004.
- YAN, S. et al. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p.163–170, March 2009.
- ZHANG, J. et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogeneous acid and alkali catalyst. **Fuel**, London, v.89, n. 10, p. 2939-2944, Oct. 2010.
- ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Biodiesel production using aluminasupported calcium oxide: an optimization study. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 243-248, 2010.
- ZHANG, M. et al. Fabrication and characterization of tungsten-containing mesoporous silica for heterogeneous oxidative desulfurization. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p.971–978, 2016.
- ZHU, X. et al. Supported ammonium metatungstate as highly efficient catalysts for the vapour-phase O-methylation of catechol with methanol. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 579–582, Mar. 2006.

APÊNDICE

Apêndice 1. Cromatogramas

Cromatograma obtido pelas reações de esterificação e transesterificação do óleo de soja (75%) e ácido oleico (25%) com metanol na razão molar de 1:20 com 2% de catalisador para 5Ca5W/SiAl.



Cromatograma obtido pelas reações de esterificação e transesterificação do óleo de soja (75%) e ácido oleico (25%) com metanol na razão molar de 1:20 com 5% de catalisador para 20Ca/SiAl.

