



ANA CLÁUDIA TEMPESTA BARATTI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
CATALISADORES ÁCIDOS EM REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

LAVRAS – MG

2019

ANA CLÁUDIA TEMPESTA BARATTI

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS
EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis

LAVRAS – MG

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora, por estarem sempre ao meu lado, me guiando e me dando força em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Getúlio e Júlia, por serem sempre tão presentes, pelo amor incondicional, pelo carinho, por me amparar, por acreditarem em mim, sem vocês eu não conseguiria chegar até aqui.

Ao meu namorado Vinícius, pelo amor e incentivo, me apoiando em todos os momentos, com muito carinho e paciência.

Aos meus irmãos João Antônio e Fernando, pelo amor e cuidado de uma vida inteira, sempre presentes em todos os momentos da minha vida me apoiando, dando força e coragem para lutar pelos meus objetivos.

À minha orientadora Zuy, por todos os ensinamentos e pela amizade, vou levar por toda a minha vida.

Aos meus amigos, Clara, João Paulo, Carla, Ana Paula e Débora, meus companheiros de trabalho nessa longa jornada, que sempre me ajudaram em todos os momentos. Muito obrigada pela amizade verdadeira, e por contribuírem com a execução desse trabalho, me apoiando sempre.

À todos os professores da Engenharia Química, que contribuíram para a minha formação profissional, sempre dedicados, atenciosos e presentes.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Engenharia e Química, pela estrutura incrível e pela oportunidade.

À FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudos e à CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A maior parte da energia consumida no mundo é proveniente de fontes não renováveis, tais como petróleo, gás natural e carvão. Portanto, o biodiesel, por ser gerado por meio de fontes renováveis de energia, tornou-se uma rota alternativa e promissora. As rotas para produção de biodiesel são diversas, porém, as mais utilizadas são transesterificação e esterificação, ambas na presença de um catalisador. Na reação de transesterificação, os triglicerídeos reagem com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, formando ésteres e glicerol. A produção de biodiesel por meio da esterificação baseia-se na reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido, gerando ésteres como produto e água como subproduto. A reação de esterificação, por utilizar ácidos graxos se tornou uma rota alternativa para a produção de biodiesel, devido a viabilidade do uso de matérias primas de baixo valor agregado (resíduos), além de não ocorrer a formação de sabão. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade do catalisador ácido heterogêneo à base de óxido de lantânio sulfatado, 2, 5 e 10% com relação a massa dos precursores, suportado sobre sílica-alumina (Siral 30 – S) e alumina (Puralox – P) na reação de esterificação. Os efeitos das variáveis independentes (temperatura, razão molar ácido oleico/metanol e porcentagem de catalisador em relação a massa de ácido oleico) e suas interações sobre a variável dependente (conversão de ácido oleico a oleato de metila) foram analisados por meio de um planejamento fatorial 2^3 . As condições reacionais foram otimizadas pela Metodologia de Superfície de Resposta utilizando o planejamento fatorial completo com três repetições no ponto central. Os catalisadores foram caracterizados utilizando a análise termogravimétrica e a espectroscopia na região do infravermelho. A análise termogravimétrica permitiu avaliar as perdas de massa do material em função da temperatura, a fim de determinar a temperatura utilizada no tratamento térmico. A espectroscopia na região do infravermelho possibilitou determinar os grupos funcionais presentes nos catalisadores estudados. Os melhores resultados de conversão encontrados nos testes catalíticos foram: 66,9% para o catalisador S, 80,0% para S2, 55,5% para S5, 94,2% para S10, 50,3% para P, 85,5% para P2, 60,6% para P5 e 66,1% para P10. Os resultados mostraram que os catalisadores estudados podem ser aplicados de forma eficiente na reação de esterificação para produção do biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, Esterificação, Catálise Ácida Heterogênea, Óxido de Lantânio

ABSTRACT

Most of the energy consumed in the world comes from non-renewable sources, such as oil, natural gas and coal. Therefore, biodiesel, as it is released through renewable energy sources, has become an alternative and promising route. The routes for biodiesel production are diverse, however, as transesterification and esterification are the most used, which are present in the presence of catalyst. In the transesterification reaction, the triglycerides, the short chain conduction reaction (methanol or ethanol), in the presence of a catalyst, forming esters and glycerol. The production of biodiesel by means of esterification is based on a fatty acid and a short chain acid in the presence of an acid catalyst, generating esters as product and water as byproduct. The esterification correction, in turn, is an alternative for biodiesel production, due to a viability of the use of raw materials of low added value, besides no soap formation. Thus, this work had its activity as a fatty acid catalyst based on sulfated lanthanum oxide, 2, 5 and 10% with respect to precursor mass, supported by silica alumina (Siral 30-S) and alumina (Puralox-na esterification reaction. The effects of the independent variables (temperature, oleic acid / methanol molar ratio and percentage of catalyst relative to mass of oleic acid) and their interactions on the dependent variable (conversion of oleic acid to methyl oleate) were analyzed by means of a planning factorial 2³. The reaction conditions were optimized by the Response Surface Methodology using the complete factorial design with three replicates at the central point. The catalysts were characterized using thermogravimetric analysis and spectroscopy in the infrared region. The thermogravimetric analysis allowed to evaluate the mass losses of the material as a function of temperature, in order to determine the temperature used in the heat treatment. Infrared spectroscopy allowed to determine the functional groups present in the catalysts studied. The best conversion results found in the catalytic tests were: 66.9% for S catalyst, 80.0% for S2, 55.5% for S5, 94.2% for S10, 50.3% for P, 85, 5% for P2, 60.6% for P5 and 66.1% for P10. The results showed that the studied catalysts can be efficiently applied in the esterification reaction for biodiesel production.

Keywords: Biodiesel, Esterification, Heterogeneous Acid Catalysis, Lanthanum Oxide

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Fluxograma de produção industrial do biodiesel	13
Figura 2 –	Reação de Transesterificação	15
Figura 3 –	Reação de Esterificação	16
Figura 4 –	Ciclo catalítico	18
Figura 5 –	Superfície do óxido	20
Figura 6 –	FTIR do La_2O_3	27
Figura 7 –	FTIR dos catalisadores suportados em Siral 30	28
Figura 8 –	FTIR dos catalisadores suportados em Puralox	29
Figura 9 –	Análise termogravimétrica do La_2O_3	30
Figura 10 –	Análise termogravimétrica da Siral 30	31
Figura 11 –	Análise termogravimétrica da Puralox	32
Figura 12 –	Gráficos de Pareto para os catalisadores estudados	38
Figura 13 –	Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e % de catalisador dos catalisadores suportados em Siral 30	43
Figura 14 –	Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da % de catalisador e temperatura dos catalisadores suportados em Siral 30	44
Figura 15 –	Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e temperatura dos catalisadores suportados em Siral 30	45
Figura 16 –	Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e % de catalisador dos catalisadores suportados em Puralox	46
Figura 17 –	Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da % de catalisador e temperatura dos catalisadores suportados em Puralox	47
Figura 18 –	Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e temperatura dos catalisadores suportados em Puralox	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivos Específicos	10
3	REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1	Biodiesel	11
3.2	Produção de Biodiesel	12
3.3	Transesterificação	14
3.4	Esterificação	16
3.5	Catálise Heterogênea	17
3.6	Óxidos Metálicos	19
3.7	Sílica Alumina	20
3.8	Alumina	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1	Reagentes	22
4.2	Síntese dos catalisadores	22
4.3	Caracterização dos catalisadores	23
4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho em transformada de Fourier (FTIR)	23
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TG/DTA)	23
4.4	Testes Catalíticos	24
4.4.1	Planejamento Experimental	24
4.4.2	Reação de Esterificação	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Caracterização dos catalisadores	27
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho em transformada de Fourier (FTIR)	27
5.1.2	Análise Termogravimétrica (TG/DTA)	30

5.2	Testes Catalíticos	33
5.2.1	Reações de Esterificação	33
5.2.2	Influência dos parâmetros estudados por meio dos gráficos de Pareto	38
5.2.3	Análise dos resultados por meio das superfícies de resposta	42
6	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
	APÊNDICE A	58

1 INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, a maior parte da energia consumida no mundo é proveniente de fontes não renováveis, ou seja, aquelas que uma vez esgotadas não são regeneradas pela natureza. São exemplos de fonte de energia não renovável o carvão mineral, petróleo e gás natural. A partir do desenvolvimento populacional e industrial, houve um aumento mundial no consumo de energia, desencadeando uma preocupação ambiental. Um dos principais fatores dessa preocupação foi em relação ao efeito estufa. Com isso, estudos foram desenvolvidos a fim de determinar os causadores, sendo comprovado que a emissão de gases, principalmente aqueles ligados ao setor automotivo contribuíam significativamente. Outro aspecto relevante, em termos ambiental, foi o uso desenfreado das energias não renováveis, podendo acarretar futuramente no esgotamento das reservas (RAMOS et al., 2017).

Com intuito de reduzir os impactos ambientais gerados pelo uso de energia não renovável, têm sido realizados estudos com o objetivo de buscar fontes alternativas para produção de combustíveis destinados ao setor automotivo, sendo uma das possibilidades encontradas a biomassa para a produção de biocombustíveis. O termo biomassa engloba toda a matéria vegetal gerada por meio da fotossíntese e seus derivados. A utilização desse tipo de fonte renovável de energia é favorável, por causar menor impacto no clima mundial, pois em sua queima, o balanço de emissão de CO₂, um dos gases causadores do efeito estufa, é menor. Em países como o Brasil, a utilização da biomassa é favorável, uma vez que há uma grande variedade de espécies vegetais, como a produção de soja, girassol e milho (SANTOS, 2013).

O biodiesel é um dos biocombustíveis provenientes da biomassa. Quimicamente é definido como um combustível constituído por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Sua produção pode ser por meio de diversas rotas, onde se destacam: a transesterificação e a esterificação, ambas mediante a utilização de um catalisador (SANTOS, 2016).

A transesterificação ocorre a partir da reação de triglicerídeos presentes nos óleos vegetais com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisador, geralmente básico e homogêneo, porém há a produção de subprodutos como a glicerina e o sabão (se a porcentagem de ácidos graxos livres da matéria prima for maior que 1%). A esterificação consiste na reação entre um ácido graxo, presente nos óleos de cozinha e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido, com formação de água como subproduto (RAMOS et al., 2017).

Os catalisadores mais empregados nas reações de esterificação para a produção de biocombustíveis são os catalisadores homogêneos, sendo os principais os ácidos sulfúrico, clorídrico e fosfórico. Porém, há desvantagem no emprego desses catalisadores quando se trata de preocupações ambientais, por serem altamente corrosivos e tóxicos, além do fato de não poderem ser recuperados, gerando uma grande quantidade de efluentes e elevando o custo final do processo (FERNANDES, 2018).

Com isso, tem-se investido em pesquisas a fim de desenvolver catalisadores que agridam menos o meio ambiente, diminuam o custo final do processo e ao mesmo tempo sejam eficientes para a reação, como os catalisadores sólidos heterogêneos. Os catalisadores sólidos possuem como vantagem a fácil separação do produto ao final da reação por se encontrar em fase diferente, e sua reutilização em novos ciclos de produção. Outra vantagem desse tipo de catalisador é a possibilidade de alterar sua estrutura a fim de favorecer a conversão do produto ao final da reação, como por exemplo, elevando a acidez superficial ao adicionar óxidos metálicos sulfatados (SANTOS, 2016).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar e avaliar a atividade de diferentes catalisadores ácidos heterogêneos na reação de esterificação para produção do biodiesel, a fim de desenvolver catalisadores sustentáveis que sejam viáveis em termos industriais para a produção de biodiesel, gerando menor impacto ambiental os se comparar com os catalisadores já utilizados no processo.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a atividade catalítica de diferentes catalisadores ácidos heterogêneos, como sílica-alumina (Siral 30) e alumina (Puralox), em suas formas puras e impregnadas com óxido de lantânio sulfatado, na reação de esterificação para produção do biodiesel.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar os catalisadores impregnados com óxido de lantânio sulfatado;
- Caracterizar os catalisadores utilizando as técnicas de análise termogravimétrica e espectroscopia na região do Infravermelho;
- Verificar a influência dos parâmetros temperatura, razão molar ácido oleico/metano e porcentagem de catalisador na conversão de ácido oleico a oleato de metila;
- Otimizar as condições reacionais utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta;
- Comparar as atividades dos diferentes catalisadores.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biodiesel

Segundo a Lei Federal nº 11.097/2005 (ANP, 2005), o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil. A partir dessa lei, o biodiesel foi incluso na matriz energética brasileira. No entanto, sua imposição teve início em janeiro 2008, quando foi definido que todo o diesel gasto no país teria que conter 2% de biodiesel, conhecido como o diesel B2. A nomenclatura para identificar a concentração do biodiesel em uma mistura binária diesel/biodiesel é utilizada mundialmente, sendo definida como BXX, onde B representa o biodiesel e XX a porcentagem de volume de biodiesel na mistura. Nos dias de hoje, está em vigor a Lei 13.263/2016 (ANP, 2016) em que a porcentagem obrigatória de biodiesel no diesel é de 10% (diesel B10).

Esta obrigatoriedade estimulou diversos segmentos da sociedade brasileira e, hoje, o país tornou-se um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel. Segundo dados estatísticos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2019), foram produzidos no Brasil 5.350.036,4 m³ de biodiesel no ano de 2018, volume 20% maior ao comparar com a produção do ano de 2017. Esse aumento na produção de biodiesel está ligado a Lei 13.263/2016 (ANP, 2016), que no ano de 2018 exigiu uma concentração maior de biodiesel no diesel de petróleo ao se comparar com o ano de 2017 (B9).

Atualmente, o maior inconveniente na fabricação do biodiesel é seu custo, sendo muito alto, comparado com o diesel de petróleo. Porém, esse elevado custo pode ser amenizado diante de tecnologias de produção mais eficazes e pelo uso de matérias-primas de baixo valor agregado. Sendo assim, o biodiesel se torna uma excelente alternativa para substituir os combustíveis de origem fóssil (OLIVEIRA, 2014).

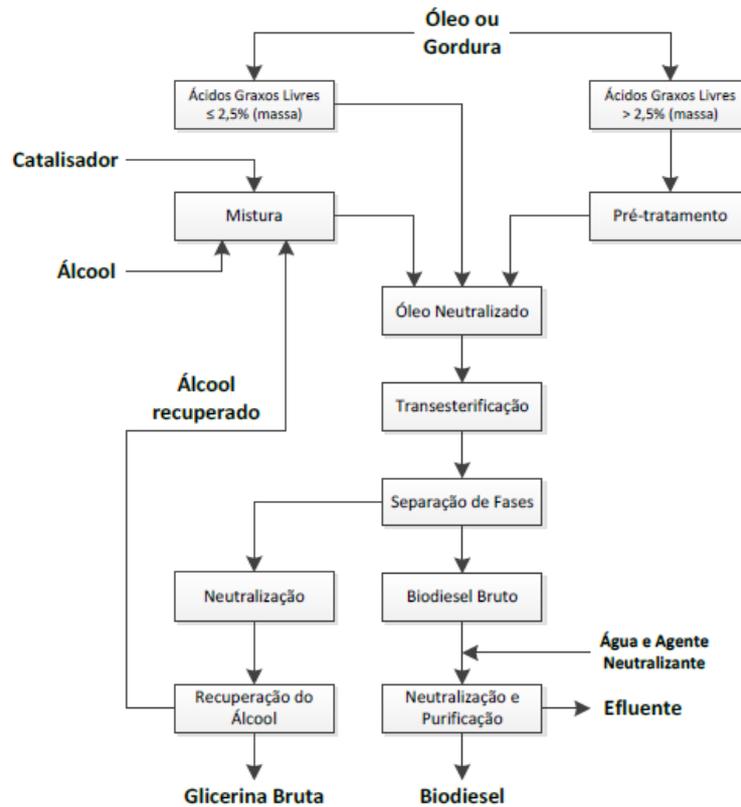
3.2 Produção de Biodiesel

O procedimento para produção de biodiesel resume-se na escolha da técnica adequada, que varia de acordo com a matéria-prima selecionada. A produção do biodiesel tem sido estudada por diversos processos tais como: craqueamento térmico (pirólise), microemulsão, transesterificação, esterificação, entre outros (RAMOS et al., 2011).

Diversos estudos mostram que a forma mais eficiente e com menor custo para a produção de biodiesel é por meio das rotas de esterificação e transesterificação juntas. O processo ocorre em duas etapas. A primeira etapa consiste em realizar um pré-tratamento com a reação de esterificação, com intuito de reduzir o teor de ácidos graxos livres do meio reacional e a segunda etapa é a reação de transesterificação para a produção de biodiesel, ambas na presença de catalisador, ácido para a esterificação e básico para a transesterificação. Como a rota da transesterificação é a mais utilizada e possui um embasamento teórico sólido, a esterificação se tornou foco de pesquisas, a fim de aprimorar a técnica e viabilizar seu uso junto à transesterificação, gerando como resultado final uma rota para produção de biodiesel com elevada eficiência e baixo custo (VIEIRA, 2014).

Na Figura 1, está representado o fluxograma simplificado de produção industrial do biodiesel. A etapa de pré-tratamento é realizada somente para óleo ou gordura com elevados teores de ácido graxo livre (acima 2,5% em massa). Essa etapa consiste na reação de esterificação, que possui como objetivo reduzir a reação concorrente de saponificação dos ácidos graxos. A reação de esterificação ocorre utilizando um catalisador ácido, com intuito de converter previamente os ácidos graxos em ésteres alquílicos.

Figura 1 – Fluxograma de produção industrial do biodiesel.



Fonte: Cortez; Lora; Gómez (2008).

Em um reator de mistura, adiciona-se o catalisador básico e o álcool de cadeia curta (adicional e recuperado), essa etapa é rápida e tem como objetivo dissolver o catalisador no álcool. Após a reação de esterificação, o óleo neutralizado e a mistura de catalisador e álcool são adicionados em um reator e mantidos sob agitação. Nesta etapa, o tipo de reator vai depender do tamanho da planta, em plantas pequenas utiliza reatores batelada, mas nas plantas maiores utiliza-se processos contínuos, como reatores de mistura perfeita, reatores pistonados ou a combinação deles. Nessa etapa que ocorre a transesterificação dos triglicerídeos em ésteres alquílicos e glicerol (OLIVEIRA, 2014).

Após a reação, a mistura dos produtos é direcionada à centrífuga ou decantadores, onde irá ocorrer a separação das fases. Devido à baixa solubilidade do glicerol na fase éster, a separação do produto e subproduto é realizada facilmente.

Após a separação das fases, uma delas consiste no biodiesel bruto e a outra no glicerol e álcool. O biodiesel bruto necessita passar por outra etapa para poder ser utilizado, a etapa de neutralização e purificação. Nesta etapa adiciona-se água e agente neutralizante (ácido sulfurico ou clorídrico) no biodiesel bruto, para neutralizar o catalisador residual, formando

sais. A água adicionada tem o objetivo de lavagem para remover catalisador residual, sabão, sais formados na neutralização, álcool e glicerol livre no produto final. A neutralização é feita antes da lavagem com intuito de reduzir a quantidade de água gasta no processo de lavagem. Após a lavagem, a água residual é removida por meio de um processo de evaporação a vácuo (OLIVEIRA, 2014).

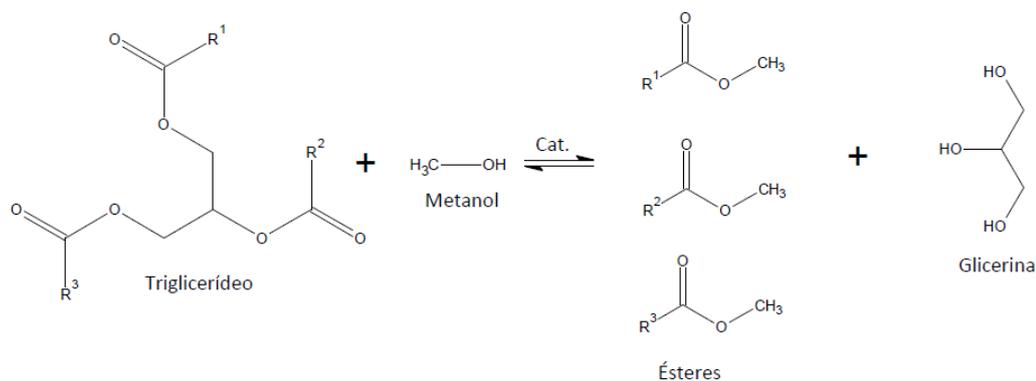
Ao final do processo, uma grande quantidade de efluente é gerado, se tornando um problema para as indústrias em fazer seu descarte de forma correta, pois para ser descartado, é necessário passar por diversos tratamentos.

O álcool presente na fase glicerina é devido ao excesso de álcool adicionado inicialmente ao processo, a mistura álcool e glicerina passa pela mesma etapa de neutralização que o biodiesel bruto e com o mesmo objetivo, de neutralizar todo catalisador residual, formando sais, que ao precipitar irá quebrar os sabões em ácidos graxos livres da fase glicerol, permitindo sua separação. A separação dos ácidos graxos livres da fase glicerol é possível pois após os sabões serem quebrados em ácidos graxos, eles flutam na superfície. Após remover os ácidos graxos livres, o álcool é removido da mistura por meio de uma evaporação a vácuo. Após o álcool ser removido, ele é recuperado e pode voltar ao processo como reagente. O subproduto glicerol é comercializado para empresas de refino. Porém, a quantidade de glicerol produzida é muito superior à quantidade utilizada em outros processos, gerando, assim, um acúmulo de glicerol, sendo então considerado um resíduo industrial. Por isso, a indústria do biodiesel busca novas rotas que não gerem tanto subproduto (glicerol), sendo a esterificação uma das alternativas para minimizar este problema, ela se torna foco de pesquisas (OLIVEIRA, 2014).

3.3 Transesterificação

A transesterificação é a rota mais utilizada para a produção de biodiesel, e consiste na reação entre um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) e moléculas de triglicerídeos, gerando uma combinação de ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos e o glicerol como subproduto, como pode ser observado na Figura 2 (FERNANDES, 2018). No Brasil, dentre os inúmeros tipos de triglicerídeos, os mais utilizados são os óleos vegetais, devido às grandes áreas disponíveis para o plantio de oleaginosas (SANTOS, 2016).

Figura 2 – Reação de Transesterificação.



Fonte: Fernandes (2018).

De acordo com a estequiometria da reação global de transesterificação (Figura 2), 1 mol de triglicerídeo reage com 3 mols de álcool, na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, gerando, para cada 3 mols de ésteres metílicos (ou etílicos), 1 mol de glicerol (MOTA; PESTANA, 2011).

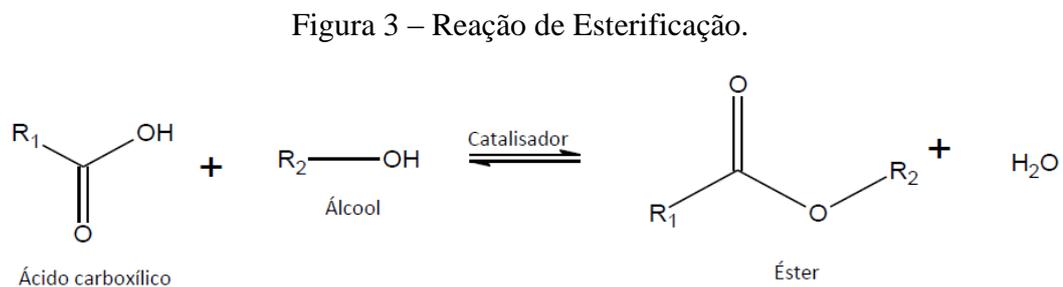
A reação é do tipo reversível. Para garantir que ela se desloque no sentido de formação dos produtos é necessário que o meio reacional esteja com álcool em excesso. As variáveis: porcentagem de catalisador e temperatura são muito relevantes no estudo do rendimento da reação de transesterificação. Várias pesquisas têm sido desenvolvidas, a fim de otimizar estes parâmetros experimentais e, com isso, aumentar o rendimento da reação, como os trabalhos de Silva et al. (2019) e Elango et al. (2019).

Esse tipo de reação pode acontecer na presença de um catalisador ácido ou básico, sendo o ácido sulfúrico e ácido clorídrico os catalisadores ácidos mais utilizados e hidróxido de sódio e potássio os catalisadores básicos mais utilizados. No entanto, a reação acontece mais rapidamente utilizando catalisadores básicos e requer menor temperatura do meio reacional, resultando em maiores valores para rendimento e seletividade, o que é favorável em termos de custo do processo (RAMOS et al., 2017).

Apesar das vantagens apresentadas pela reação de transesterificação com catalisador básico, essa reação é restrita, podendo ser empregada somente quando o triglicerídeo utilizado possuir teor de ácido graxo livre inferior a 2,5%, pois se o teor for superior favorece o surgimento de reações secundárias, como a formação de sabão, reduzindo então a formação de ésteres e dificultado a separação dos produtos e subprodutos. Quanto maior a acidez do óleo e o teor de água presente no meio reacional, menor será a conversão da reação (ROSSET, 2011).

3.4 Esterificação

A produção de biodiesel por meio da esterificação consiste na reação de ácidos graxos, os ácidos carboxílicos, com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, formando como produto ésteres de ácidos graxos e água como subproduto, como representado na Figura 3.



Fonte: Fernandes (2018).

A reação de esterificação possui inúmeras vantagens com relação à transesterificação, favorecendo sua aplicação, como a utilização de matéria-prima de baixo valor agregado e de qualidade inferior, como os resíduos de óleos de cozinha, sem que haja a formação de sabão. Outra vantagem é ocorrer somente em uma etapa, diminuindo o tempo de processo (MOTA; PESTANA, 2011).

Assim como a reação de transesterificação, a esterificação é uma reação do tipo reversível, sendo a reação direta a esterificação e a reação inversa a hidrólise do éster. Para favorecer a formação do biodiesel, a reação deve ocorrer na presença de catalisadores e com excesso de álcool, a fim de deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos (FERNANDES, 2018).

Os catalisadores homogêneos são os mais utilizados em reações de esterificação, os principais são: o ácido sulfúrico e o clorídrico. Porém existem sérios fatores que prejudicam a sua aplicação e conseqüentemente o processo como: não ser possível sua reutilização, por serem muito corrosivos e danificarem os equipamentos, e pela dificuldade de separação do produto final. (SANTOS, 2016).

Com isso, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para essa reação são crescentes, a fim de minimizar os problemas causados pelo uso de catalisadores homogêneos. O intuito não é somente minimizar os problemas, mas sim

desenvolver catalisadores ácidos heterogêneos que apresentem alta atividade, fácil separação dos produtos e que não gerem corrosão nos equipamentos (VIEIRA, 2014).

3.5 Catálise Heterogênea

Os catalisadores são substâncias que favorecem a taxa de reação, sem que seja alterada a energia de Gibbs, ou seja, seu efeito é basicamente cinético, acelerando a reação ao proporcionar novas rotas reacionais com energia de ativação inferior. O catalisador não altera a composição final da reação, pois não é consumido na reação e não altera a constante de equilíbrio da reação (VIEIRA, 2014).

Existem dois tipos de catalisadores os homogêneos, que estão presentes na mesma fase que os reagentes, e os heterogêneos, que estão presentes em fase diferente dos reagentes (HAGEN, 2006). Nas indústrias, a utilização dos catalisadores heterogêneos é vantajosa, ao se comparar com os homogêneos, devido aos problemas ambientais que os catalisadores homogêneos acarretam na reação, como a corrosão. Outra vantagem que os catalisadores heterogêneos possuem frente aos homogêneos é sua possível separação dos produtos ao final de reação, por meio de técnicas simples como: filtração e centrifugação, e a regeneração e reutilização em novos ciclos catalíticos, desde que não perca consideravelmente sua atividade (COELHO, 2013).

Mesmo a catálise heterogênea apresentando diversas vantagens ao se comparar com a homogênea, há um grande desafio em produzir esse tipo de catalisador, pois suas características variam de acordo com sua aplicação. De forma geral, para que um material sólido possa ser empregado como catalisador, é necessário que ele apresente elevada área superficial específica, elevada atividade e seletividade, alta estabilidade térmica, elevada resistência mecânica, vida útil considerável, ou seja, que seja possível sua utilização em vários ciclos catalíticos, antes que ele perca sua atividade (VIEIRA, 2014).

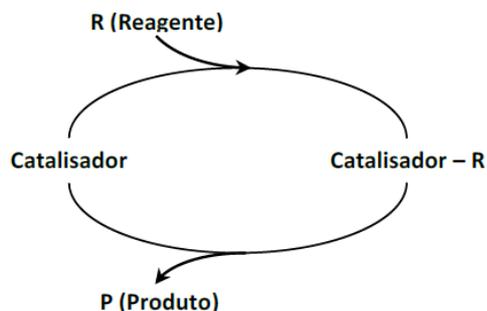
Dentre as características dos catalisadores citadas, pode-se destacar a seletividade, atividade e estabilidade. A seletividade indica o quanto o catalisador irá afetar a cinética de uma reação específica sem aumentar a cinética das reações paralelas, pode ser quantificada por meio da fração do reagente inicial pela fração do reagente inicial que foi convertido em produto final. A atividade determina o quanto a cinética da reação aumenta na presença do catalisador ao se comparar a mesma reação na ausência do catalisador, é quantificada pela razão entre a velocidade da reação não catalisada pela velocidade da reação catalisada. A

estabilidade é definida pela capacidade do catalisador em manter suas propriedades catalíticas sem sofrer degradação química, térmica ou mecânica ao longo da reação química ou durante vários ciclos catalíticos (OLIVEIRA, 2014).

Ao analisar as propriedades do catalisador para a escolha ideal, a ordem de prioridade é seletividade, seguido de estabilidade e por último a atividade (SCHMAL, 2011).

Na Figura 4, está representado um ciclo catalítico, onde inicialmente, o reagente reage quimicamente com o catalisador, formando um complexo intermediário, Catalisador – R, após essa etapa, os produtos são liberados e se separam do catalisador, o catalisador segue para uma etapa de regeneração, para ser reutilizado em um novo ciclo (OLIVEIRA, 2014).

Figura 4 – Ciclo catalítico.



Fonte: Adaptado de Hagen (2006).

A catálise heterogênea ocorre por meio de reações químicas, utilizando um mecanismo em diversas etapas. Essas etapas são (OLIVEIRA, 2014):

- 1) Transferência de massa, difusão, do reagente presente no meio reacional até a superfície do catalisador;
- 2) Difusão do reagente da superfície do catalisador até o seu interior, através dos seus poros;
- 3) Adsorção dos reagentes nos sítios ativos do catalisador;
- 4) Conversão do reagente em produto, no sítio ativo do catalisador;
- 5) Dessorção dos produtos dos sítios ativos do catalisador;
- 6) Difusão dos produtos dos poros do catalisador até a superfície;
- 7) Difusão dos produtos da superfície até a mistura reacional.

Um catalisador não é consumido na reação, ele somente participa da reação com objetivo de diminuir a energia de ativação e criar novas rotas para acelerar a reação. Na prática, devido a inúmeras reações que ocorrem de forma concorrente à reação principal o catalisador pode sofrer alterações químicas em sua estrutura, levando a uma diminuição de sua atividade. Esse processo em que diminui a atividade do catalisador é conhecido como desativação do catalisador. Dessa forma, estudos para desenvolver técnicas para regeneração dos catalisadores são necessárias, caso contrário os catalisadores são descartados e substituídos (FERNANDES, 2018).

A seleção de um catalisador para uma determinada aplicação é muito complexa, ela depende da engenharia do processo, termodinâmica, cinética química, fenômenos de transferência de calor e massa e estudos de viabilidade técnica econômica (SCHMAL, 2011). A análise desses fatores e as características dos catalisadores, são decisivas na escolha do catalisador ideal para o processo.

Dentre os diversos tipos de catalisadores empregados para a produção de biodiesel, pode-se destacar: catalisadores à base de $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ e zeólita HY nos quais o maior valor de conversão encontrado foi 83,2% (FERNANDES, 2018), 100% para o catalisador à base de $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ e zeólita HZSM-5 (COELHO, 2013) e 100% de conversão para o catalisador à base de $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ e HZSM-5 (VIEIRA, 2011). Nos trabalhos citados, observa-se que catalisadores à base de óxidos metálicos sulfatados e um suporte ácido favorecem o rendimento da reação.

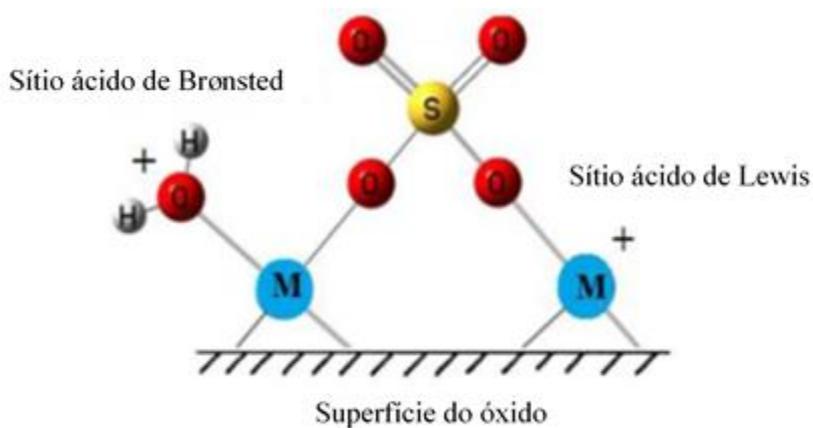
3.6 Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos por definição são compostos constituídos de metal e oxigênio. Após passarem por uma etapa de sulfatação, são muito utilizados como catalisadores em reações de esterificação e transesterificação. Essa etapa de sulfatação tem como objetivo aumentar a acidez e a atividade, devido a formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos, mas também pode alterar a área superficial, volume e diâmetro de poros. Os óxidos mais utilizados como catalisadores superácidos são os de zircônio, titânio, estanho e alumínio (VIEIRA, 2014).

Os sítios ativos superácidos são os sítios ácidos de Brønsted vizinhos aos sítios ácidos de Lewis, como representado na Figura 5, nos quais a interação entre os dois aumenta a atividade catalítica. A presença dos íons sulfato causa uma deficiência de carga no íon

metálico formando os sítios ácidos de Lewis, e os sítios ácidos de Brønsted estão presentes devido à presença de água (VIEIRA, 2014).

Figura 5 – Superfície do óxido.



Fonte: Vieira, 2014.

Apesar da elevada atividade catalítica dos diversos tipos de óxidos sulfatados e as diversas vantagens da utilização, um dos grandes inconvenientes do seu emprego é a sua rápida desativação, devido, entre outros fatores, à lixiviação dos grupos sulfatos, reduzindo assim a taxa de reuso desses catalisadores (VIEIRA, 2014).

A área superficial é um parâmetro importante a ser considerado na utilização de catalisadores sólidos. Sabendo-se que as reações catalíticas heterogêneas ocorrem na interface gás/sólido ou líquido/sólido, a utilização de um catalisador com alta área superficial é favorável.

Uma maneira muito utilizada para aumentar a área superficial dos óxidos metálicos (catalisador) é impregná-los em suportes catalíticos. São focos de estudo os suportes: sílica-alumina (SANTOS, 2016), e alumina (KELLER et al., 2016).

3.7 Sílica-Alumina

Sílica-aluminas amorfas são aluminossilicatos preparados por coprecipitação de precursores à base de alumínio e silício (processo co-gel) ou pela deposição de sílica sobre um precursor de alumina (boemita). A sua composição é descrita como a combinação de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e, às vezes, água (H_2O), que varia conforme as condições da

síntese e pré-tratamento (LEYDIER et al., 2011). Sua acidez aumenta com o aumento do teor de sílica no sólido, dependendo da metodologia de preparo da sílica-alumina (PODUVAL et al., 2010).

As sílicas- aluminas intituladas SIRAL e SIRALOX são materiais dopados com SiO_2 , sendo o primeiro hidrato de sílica-alumina e o segundo refere-se aos óxidos de sílica-alumina. A SIRAL e a SIRALOX são mais estáveis termicamente do que as aluminas de alta pureza, como também são consideradas relativamente mais ácidas. Tanto o hidrato quanto o óxido de sílica-alumina são apropriados para catálise em que a acidez superficial é necessária para aumentar a atividade catalítica (SASOL, 2017).

Devido a sua acidez modificável e controlável, bem como sua elevada área superficial, estabilidade e atividade, seu emprego como suporte catalítico tornou-se viável. Desta forma os aluminossilicatos amorfos são empregados em vários tipos de reações em catálise heterogênea ácida, como nos trabalhos realizados por Fernandes (2018) e Santos (2016).

3.8 Alumina

Alumina amorfa – Al_2O_3 é o nome dado a diversos óxidos de alumínio obtidos após a desidratação de seus hidróxidos. Sua morfologia é bastante complexa, e um grande número de polimorfos são formados após a desidratação em elevadas temperaturas dos hidróxidos, formando vários tipos de alumina (LEE; JANG; KWAK, 2017).

A alumina pode ser preparada por diversas rotas, como método de dissolução, reprecipitação e, sol-gel, mas o mais viável e utilizado é o processo Bayer, criado pelo austríaco Karl Josef Bayer em 1888. O processo Bayer utiliza a bauxita como matéria-prima para gerar a alumina (MARCOS, 2008).

As aluminas possuem excelentes propriedades para serem aplicadas como precursores de catalisadores, destacando-se: elevada atividade catalítica e estabilidade térmica e alta área superficial, bem como a alta acidez superficial. Desta forma, os catalisadores à base de Al_2O_3 têm ampla aplicação, desde a química do petróleo até o controle de emissões de gases nos automóveis (CORDEIRO, 2015). Encontra-se na literatura diversos trabalhos avaliando a alumina em relação as suas propriedades texturais e mecânicas, tais como porosidade, área específica e resistência mecânica à compressão, que são propriedades importantes para se obter um suporte catalítico viável, como os trabalhos de Lee, Jang e Kwak (2017) e Vidruk et al. (2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados nos experimentos.

Reagentes	Fabricante	Pureza (%)
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	SASOL (lote n° S8340)	98
Al ₂ O ₃	SASOL (lote n°B31764)	97,6
Óxido de Lantânio	Vetec	99,9
Ácido Sulfúrico	Vetec	98
Ácido Oleico	Vetec	99
Metanol	Vetec	99,8
Tricaprilina	Sigma Aldrich	99
Hexano	Vetec	99
Nitrogênio	White Martins	-

Fonte: Do Autor (2019).

4.2 Síntese dos catalisadores

Os precursores, materiais de partida, utilizados foram: SiO₂-Al₂O₃ (Siral 30) e Al₂O₃ (Puralox). O óxido de lantânio (La₂O₃) empregado na síntese foi o óxido de lantânio comercial.

Na síntese dos catalisadores, os precursores e o óxido de lantânio foram sulfatados pelo método de impregnação, em que se adicionou, lentamente, solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 3,0 mol L⁻¹ a cada um dos precursores na razão de 10:1 (10 mL de solução por g de catalisador). Os sólidos resultantes foram filtrados, lavados com água deionizada até pH neutro, secos em estufa a 100°C por 12 horas.

Os precursores puros e impregnados com óxido de lantânio passaram por um tratamento térmico, em atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}), com uma taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até $200 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, seguido de aquecimento, a $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até $400 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 3 horas.

Após o tratamento térmico, os materiais obtidos foram denominados: P (Puralox), P2 (Puralox com 2% de La_2O_3), P5 (Puralox com 5% de La_2O_3), P10 (Puralox com 10% de La_2O_3), S (Siral 30), S2 (Siral 30 com 2% de La_2O_3), S5 (Siral 30 com 5% de La_2O_3), S10 (Siral 30 com 10% de La_2O_3).

A preparação dos catalisadores foi realizada no Laboratório de Catálise e Biocombustível da Universidade Federal de Lavras.

4.3 Caracterizações dos catalisadores

Para avaliar a atividade de catalisadores é importante conhecer algumas características estruturais. Assim os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica.

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

A análise para determinar os grupos funcionais presentes nos catalisadores foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho BrukerVertex 70V com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Os espectros de absorção de IV foram obtidos com pastilhas de KBr, preparados com 2,0 mg da amostra em 200,0 mg de KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

Essa caracterização foi realizada a fim de estabelecer as melhores condições para o tratamento térmico dos catalisadores, os materiais analisados foram os precursores, óxido de lantânio, Siral 30 e Puralox. A análise foi realizada por meio de uma taxa de aquecimento de

10 °C min⁻¹, faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C, sob fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹, utilizando um analisador termomecânico Shimadzu - DTG - 60H. Esta análise foi realizada no Centro de Análise e Prospecção Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

4.4 Testes Catalíticos

4.4.1 Planejamento experimental

Para o delineamento experimental, bem como a determinação das melhores condições para a otimização do sistema, foi feita a estimativa dos parâmetros estatísticos, com o emprego do programa Chemoface versão 1.61 (NUNES et al., 2012). De acordo com os resultados obtidos, a significância dos efeitos foi analisada em um nível de confiança de 95%.

Os experimentos foram conduzidos com base em um planejamento fatorial completo com três repetições no ponto central. Os parâmetros avaliados foram: razão molar ácido oleico/metanol (X1) temperatura da reação (X2), porcentagem de catalisador em relação a massa de ácido oleico (X3) na análise da reação de esterificação entre ácido oleico e metanol. Os experimentos foram conduzidos por meio de um planejamento fatorial completo 2³ com três repetições no ponto central. Para as três variáveis estudadas, o número total de experimentos foi 11, e realizados em duplicata. O cálculo da razão molar ácido oleico metanol está descrito no Apêndice A.

As respostas encontradas foram ajustadas pelo modelo de interação exposto na Equação 1 (CHATTERJEE et al., 2012).

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

em que y é a resposta predita; β_0 , uma constante; β_i , o coeficiente linear; β_{ij} , o coeficiente de interação e ε , o erro associado ao modelo.

Os níveis dos parâmetros avaliados são descritos na Tabela 2 e foram definidos com base em valores usuais relatados na literatura.

Tabela 2 – Variáveis analisadas na reação de esterificação pelo planejamento fatorial completo.

Níveis	Razão Molar X1	Temperatura da Reação (°C) X2	Porcentagem de Catalisador X3
-1	1:5	50	2
0	1:25	75	6
1	1:45	100	10

Fonte: Do Autor (2019).

4.4.2 Reação de Esterificação

Os experimentos foram realizados em reator batelada cilíndrico de vidro de 20 mL, fechado e sob agitação constante. O aquecimento foi realizado por meio de banho termostático utilizando óleo de silicone. Para todas as reações foi utilizado um volume fixo de metanol de 5 mL e variaram-se os volumes de ácido oleico de acordo com a razão molar no meio reacional, variaram-se também a porcentagem de catalisador, em relação ao volume de ácido oleico e a temperatura da reação, como descritos na Tabela 2. Após 4 horas de reação, uma alíquota de 10 µL foi retirada do reator batelada, diluída em 1 mL de hexanos, juntamente com 50 µL de um padrão interno, tricaprilina, para ser posteriormente analisada por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). Todos os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis (LCAB), na Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Na cromatografia a gás, foi feita a identificação qualitativa e quantitativa do oleato de metila. A coluna capilar utilizada foi a HP-5 Agilent (30 m x 0,320 mm x 0,25 µm), com fase polar 5% fenil metil siloxano. As condições cromatográficas foram: temperatura inicial de 80 °C, seguida de aquecimento até 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e posterior aquecimento até 325 °C, a 7 °C min⁻¹. O tempo total de análise foi de 27,71 minutos, a temperatura do injetor de 250 °C, a temperatura do detector DIC de 375 °C, o gás de arraste foi o hélio com fluxo de 1,1 ml min⁻¹, a taxa de split 1:20 e o volume injetado de 1 µL. As análises foram realizadas no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

As conversões dos ácidos carboxílicos em ésteres foram calculadas por meio da área de cada pico identificado por cromatografia gasosa em cada amostra reacional, nas diferentes condições avaliadas de acordo com a Equação 2.

$$\%Conversão = \left(\frac{N_{Final\ éster}}{N_{Total\ éster}} \right) \times 100 \quad (2)$$

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

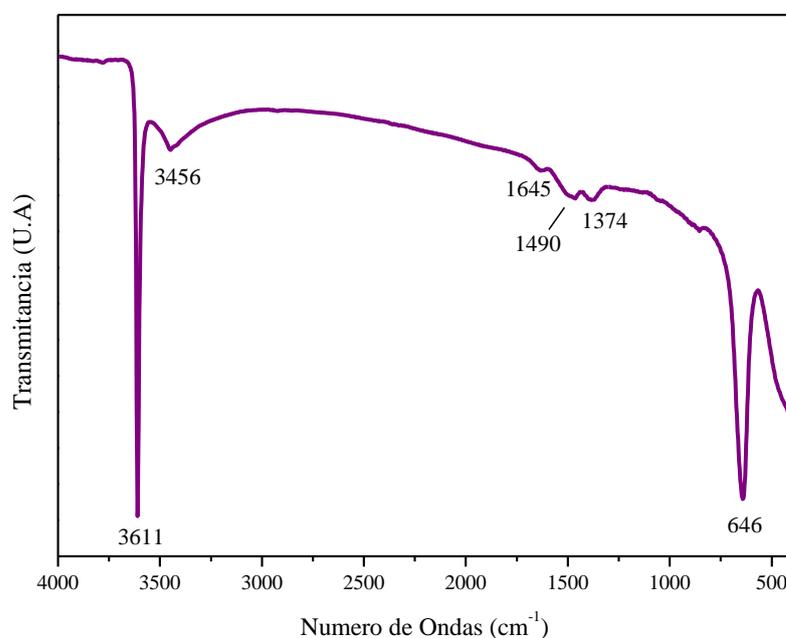
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações dos catalisadores

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

A fim de identificar os grupos funcionais presentes nos catalisadores sintetizados e nos materiais de partida (La_2O_3 , Siral 30 e Puralox), foram feitos os espectros de absorção na região do infravermelho. Nas Figuras 6, 7 e 8 apresentam-se os gráficos FTIR. A Figura 6 na região de $4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e as Figuras 7 e 8 na região de $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Vale ressaltar que as regiões entre $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ das figuras 7 e 8 não foram apresentadas pois os modos de vibração característicos dos materiais estavam sobrepostos pelo modo de vibração das moléculas de água, devido a água presente na estrutura dos materiais.

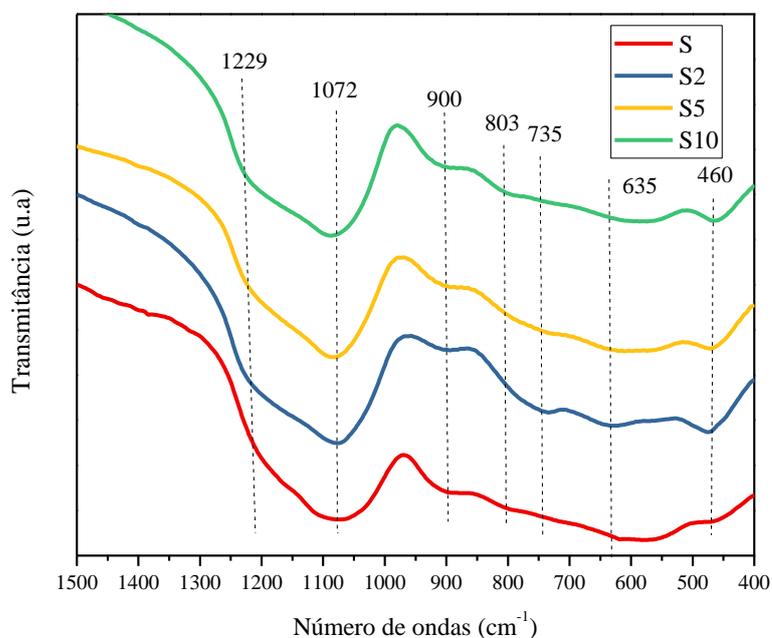
Figura 6 – FTIR do La_2O_3 .



Fonte: Do Autor (2019).

Na Figura 6, está representada o espectro de FTIR do La_2O_3 . Analisando-se esse espectro, observa-se uma banda na região de 3.600 cm^{-1} que pode ser atribuída a ligações La-OH (TYNJALA; PAKKANEN, 1996) e também à molécula de água adsorvida, bem como as impurezas presentes na superfície do material. Já a banda encontrada em 646 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação La-O. A banda encontrada na região de 3.400 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações da ligação O-H e também de grupos La-OH (VIEIRA, 2011). A banda na região a 1645 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de alongamento de OH na água absorvida na superfície do óxido de lantânio (RATTANAPHRA et al., 2019).

Figura 7 – FTIR dos catalisadores suportados em Siral 30.

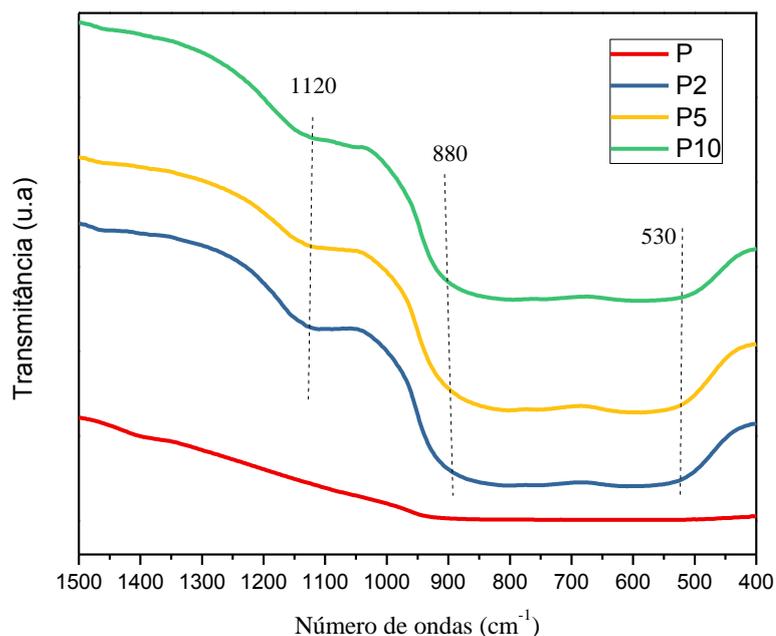


Fonte: Do Autor (2019).

A Figura 7, representa o espectro do material de partida, SIRAL 30 - S, e dos catalisadores sintetizados com a impregnação do óxido de lantânio. No espectro da Siral 30 (S), destacam-se as bandas na região de 460 a 1.100 cm^{-1} , referentes aos modos de vibração estrutural do tipo O-Me-O (Me= Si ou Al) (SONG et al., 2016). Em 1.072 e 460 cm^{-1} , são bandas atribuídas às vibrações de Al-OH e em 900 cm^{-1} , associadas a Si-O (TROMBETTA; BUSCA; WILLEY, 1997). Para os catalisadores com óxido de lantânio, as bandas na região de 1.000 cm^{-1} , podem ser atribuídas aos modos de vibração do grupo sulfato, o íon sulfato livre pode apresentar uma banda intensa na região de 1.100 cm^{-1} (ALMEIDA et al., 2008;

NODA et al., 2005), já a banda encontrada em 635 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação La-O (VIEIRA, 2014). As amostras modificadas com $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ (S2, S5 e S10) apresentaram pequenas bandas em 1229 cm^{-1} e na região de $900 - 1170\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas às frequências de estiramento S=O e estiramento de S-O, respectivamente (RESENDE, 2015).

Figura 8 – FTIR dos catalisadores suportados em Puralox.



Fonte: Do Autor (2019).

Para os catalisadores sintetizados impregnados com La_2O_3 em Puralox, conforme a Figura 8, uma banda de vibração atribuída às espécies de carbonatos aparece em 1120 cm^{-1} devido a espécie de carbonato monodentado de superfície que está aumentando com o carregamento de lantânio. Já a banda encontrada em 530 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação La-O. As bandas na região de 880 cm^{-1} , podem ser atribuídas aos modos de vibração do grupo sulfato (SALINAS et al., 2019).

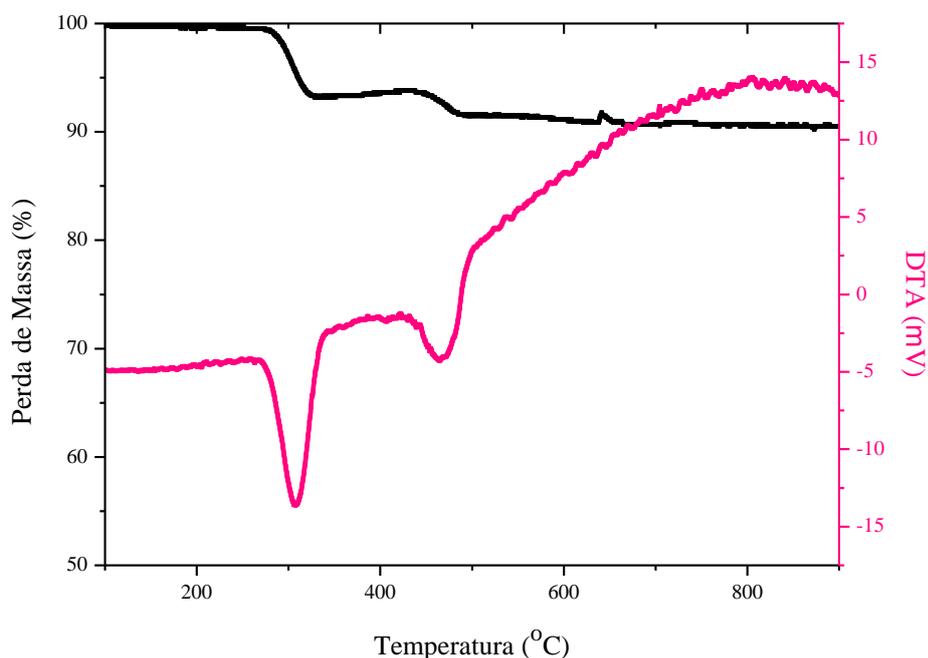
Comparando os espectros de FTIR dos materiais de partida La_2O_3 , Siral 30 e Puralox com os materiais sintetizados, é perceptível que as modificações propostas foram alcançadas, produzindo catalisadores que podem apresentar maior atividade para a reação de esterificação. Os resultados dos espectros FTIR estão de acordo com o apresentado por Vieira et al. (2018), que a impregnação do óxido de lantânio na superfície do precursor, acarretou no aparecimento de sítios ativos de Lewis (La^{3+}), favorecendo assim a reação de esterificação.

5.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica é uma caracterização importante e indispensável em catálise, fornece suporte para que diversas características do material estudado sejam elucidadas como a estabilidade do material, para que se possa determinar, por exemplo, a temperatura máxima a que este pode ser submetido no meio reacional, sem que haja perdas estruturais e consequente diminuição de atividade.

Com o objetivo de identificar a temperatura adequada para o tratamento térmico dos catalisadores sintetizados, os materiais de partida foram submetidos às análises termogravimétricas. As mesmas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (N₂). Nas Figuras 9, 10 e 11 encontram-se os gráficos de TG/DTA dos materiais, La₂O₃, Siral 30 e Puralox, respectivamente.

Figura 9 – Análise termogravimétrica do La₂O₃.

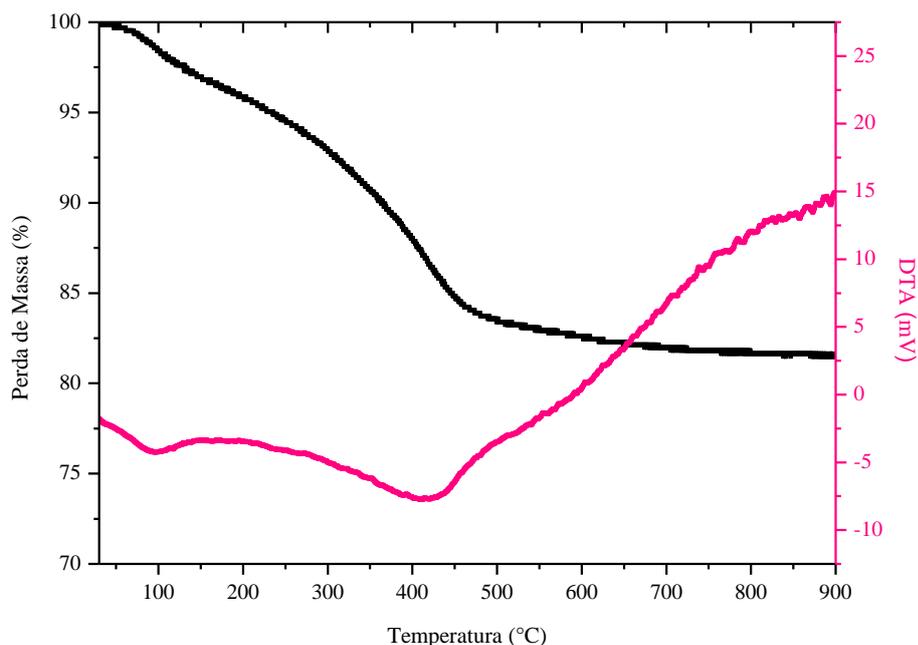


Fonte: Do Autor (2019).

A análise diferencial térmica (DTA) do La₂O₃, Figura 9, mostrou 2 picos endotérmicos em 309 e 466°C, que podem caracterizar processos físicos, como vaporização de água e/ou algumas reações de desidratação. Também foi possível observar um pico exotérmico entre 520 e 850°C, que pode caracterizar o calor liberado da amostra devido as reações de

cristalização e oxidação. Já o perfil de análise ATG obtido, apresentou dois intervalos de perda de massa entre 282 e 326°C de 8% e entre 447 e 488°C de 2%, provavelmente devido à perda de moléculas de água e impurezas que estavam retidas sobre a superfície do material.

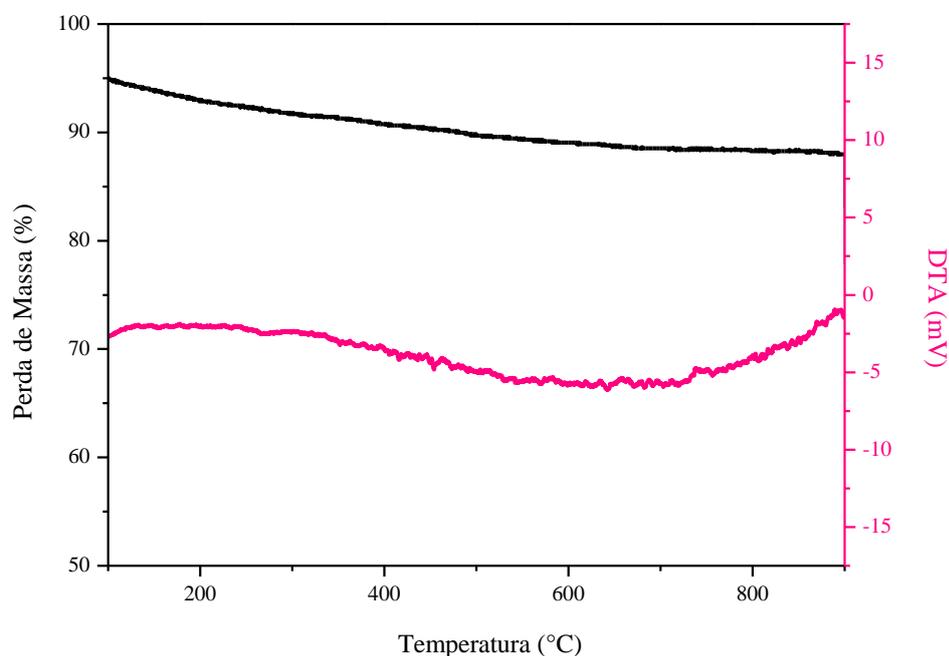
Figura 10 - Análise termogravimétrica da Siral 30.



Fonte: Do Autor (2019).

Observa-se na Figura 10 que a SIRAL 30 possui 2 perdas de massa: uma pequena perda de massa (2%), com um pico endotérmico em 95°C, relacionado à perda de água fisisorvida e outro pico endotérmico na faixa de 115°C a 480°C, há perda gradual de massa (17%) que pode ser atribuída à perda de água de cristalização e/ou desidratação de hidróxidos das fases como aluminossilicatos, e à decomposição de resíduos orgânicos possivelmente presentes nos poros do material de partida, devido ao fato do material não se encontrar totalmente puro, como apresentado na Tabela 1. Também foi possível observar um pico exotérmico entre 500 e 900°C, que pode caracterizar o calor liberado da amostra devido as reações de cristalização e oxidação. (SABER; GOBARA, 2014).

Figura 11 - Análise termogravimétrica da Puralox.



Fonte: Do Autor (2019).

Observa-se na Figura 11, que a Puralox possui uma perda de massa total de 10% ao longo de toda análise, sendo que na temperatura de 100°C apresentou uma perda de massa de 5% e ao final da análise, na temperatura de 900°C, atingiu a perda de massa total de 10%. Como os demais materiais, essa perda de massa pode estar atribuída à perda de água de cristalização e/ou desidratação de hidróxidos, bem como à decomposição de resíduos orgânicos possivelmente presentes nos poros do material de partida, devido ao fato do material não se encontrar totalmente puro (Tabela 1).

Os precursores não apresentaram perda de massa significativa em temperaturas próximas a 400 °C, desta forma, esta temperatura foi escolhida para a realização do tratamento térmico dos materiais. As análises termogravimétricas são de extrema importância para assegurar que após a etapa de calcinação, os catalisadores não sofram alterações nas suas estruturas como volume de poros e área específica, e indiretamente na sua estabilidade, atividade e seletividade.

5.2 Testes Catalíticos

5.2.1 Reação de Esterificação

A reação de esterificação do ácido oleico em meio metílico como visto anteriormente, pode ser afetada pelas variáveis, razão molar ácido oleico/metanol (RM), temperatura do meio reacional (Temp) e quantidade de catalisador em relação a massa de ácido oleico (% Cat). Todas estas condições foram estudadas utilizando os catalisadores S, S2, S5, S10, P, P2, P5 e P10. Por ser endotérmica, a reação de esterificação pode acontecer com o aumento da temperatura na ausência de catalisador (SHU et al., 2018).

A fim de verificar a influência da temperatura e razão molar no meio reacional na ausência do catalisador, testes em meio não catalisado foram feitos, nas mesmas condições de temperatura e razão molar descritas no planejamento experimental, para que dessa forma, fosse possível comparar esses resultados com os obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio. Com essa comparação foi possível analisar se, com a adição dos materiais, ocorreu realmente a catálise e o quanto ela contribuiu, em relação à conversão promovida apenas termicamente. Na Tabela 3 mostram-se os valores, em porcentagem de conversão do ácido ao éster correspondente.

Tabela 3 – Valores de conversão da reação de esterificação não catalisada com base no planejamento fatorial completo.

Experimento	Razão Molar (Ácido Oleico / Metanol)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	1:5	50	24,2
2	1:45	50	12,0
3	1:5	100	25,9
4	1:45	100	20,3
5	1:25	75	20,3

Fonte: Do Autor (2019).

Ao analisar a Tabela 3, o maior valor de conversão encontrado para a reação não catalisada foi de 25,9% na temperatura de 100 °C e razão molar de 1:5, e o menor rendimento foi de 12,0% a 50 °C, razão molar de 1:45. A formação de produtos sem o uso do catalisador pode ser explicada pela pequena acidez de Brønsted presente nos ácidos graxos, gerando condições para que ocorra a reação sem a presença do catalisador, mas de uma forma pouco eficiente e com baixos rendimentos (POUSA, 2007).

Na tabela 4, encontram-se os valores em porcentagem de conversão do ácido em éster, para os catalisadores S, S2, S5 e S10.

Tabela 4 – Resultados de conversão (%) à oleato de metila com base no planejamento fatorial completo para os catalisadores a base de Siral 30.

Ensaio	RM	Temp(°C)	% Cat	Conversão (%)			
				S	S2	S5	S10
1	1:5	50	2	54,4	64,5	55,5	88,9
2	1:5	100	2	66,9	80,0	52,3	51,9
3	1:5	50	10	59,8	51,3	54,4	94,2
4	1:5	100	10	38,0	78,8	38,1	71,2
5	1:45	50	2	28,1	35,7	36,6	48,4
6	1:45	100	2	33,9	45,0	35,1	23,4
7	1:45	50	10	33,1	25,4	34,1	35,2
8	1:45	100	10	21,7	26,4	29,1	31,2
9	1:25	75	6	34,4	38,2	46,9	39,1
10	1:25	75	6	35,5	38,9	47,5	39,7
11	1:25	75	6	35,1	38,4	47,9	38,9

Fonte: do Autor (2019).

RM = razão molar (ácido oleico/metanol); % Cat = porcentagem em massa de catalisador; Temp(°C) = temperatura em graus celsius.

Ao analisar a Tabela 4, verifica-se que a melhor condição dentre todos os catalisadores ocorreu no catalisador S10, no ensaio 3, com razão molar de 1:5, temperatura de 50°C e % de catalisador de 10%, que resultou em uma conversão de 94,2%.

Para o catalisador S, foi possível observar que em baixas porcentagens de catalisador, à medida que aumenta a temperatura do meio reacional, conseqüentemente a conversão também aumenta. E para altas porcentagens de catalisador, ocorre alteração no seu comportamento, aumentando a conversão na presença de baixas temperaturas. Para todas temperaturas e porcentagem de catalisador, ao aumentar a razão molar, acarretou em baixas conversões. A melhor condição testada para esse catalisador resultou em uma conversão de 66,9% nas condições de razão molar, temperatura e % de catalisador de 1:5, 100°C e 2%, respectivamente.

Já o catalisador S2 para todas as % de catalisador e razão molar, a conversão aumenta com o aumento da temperatura. Ao analisar a % de catalisador para uma mesma razão molar e temperatura, foi observado que a conversão diminuiu com o aumento da % de catalisador. Da mesma forma que o catalisador S, para todas temperaturas e porcentagem de catalisador, ao aumentar a razão molar, acarretou em baixas conversões. A melhor condição testada para

esse catalisador resultou em uma conversão de 80,0% nas condições de razão molar, temperatura e % de catalisador de 1:5, 100°C e 2%, respectivamente.

Os catalisadores S5 e S10 apresentaram comportamento semelhante para mesma % de catalisador e razão molar e alterando a temperatura, à medida que aumentou a temperatura reacional, diminuiu a conversão. Para o catalisador S5, ao aumentar a % de catalisador, para uma mesma temperatura e razão molar, ocorreu uma diminuição da conversão. Sua melhor condição resultou em uma conversão de 55,5%, nas condições de razão molar, temperatura e % de catalisador de 1:5, 50°C e 2%, respectivamente. Já para o catalisador S10, ao aumentar a % de catalisador, para uma mesma temperatura e razão molar, ocorreu um aumento da conversão. Sua condição ótima resultou em uma conversão de 94,2%, nas condições de razão molar, temperatura e % de catalisador de 1:5, 50°C e 10%, respectivamente.

Na tabela 5, encontram-se os valores em porcentagem de conversão do ácido em éster, para os catalisadores a base de Puralox.

Tabela 5 – Resultados de conversão (%) à oleato de metila com base no planejamento fatorial completo para os catalisadores a base de Puralox.

Ensaio	RM	Temp(°C)	% Cat	Conversão (%)			
				P	P2	P5	P10
1	1:5	50	2	44,8	69,7	51,6	51,3
2	1:5	100	2	45,6	85,5	35,2	54,2
3	1:5	50	10	49,1	59,4	60,6	58,4
4	1:5	100	10	50,3	83,3	59,9	66,1
5	1:45	50	2	37,6	40,0	34,2	41,4
6	1:45	100	2	38,8	43,5	26,1	42,5
7	1:45	50	10	30,3	36,6	35,9	46,8
8	1:45	100	10	33,5	37,4	34,5	53,1
9	1:25	75	6	45,9	36,9	31,4	44,9
10	1:25	75	6	45,1	36,1	32,8	45,1
11	1:25	75	6	44,5	37,2	32,1	44,8

Fonte: Do Autor (2019).

RM = razão molar (ácido oleico/metanol); % Cat = porcentagem em massa de catalisador; Tem(°C) = temperatura em graus celsius.

Ao analisar a Tabela 5, é possível observar que a melhor porcentagem de conversão foi no ensaio 2, para o catalisador P2, atingindo uma conversão de 85,5%.

Ao variar a temperatura do meio reacional, os catalisadores P, P2 e P10 apresentaram comportamento semelhante, maiores conversões em temperaturas elevadas. Enquanto que o

catalisador P5 apresentou comportamento inverso, maiores conversões para menores temperaturas.

As melhores conversões para esses catalisadores foi o ensaio 4 para o catalisador P e P10, o ensaio 2 para o catalisador P2, o ensaio 3 para o catalisador P5, originando em conversão de 50,3%, 66,6%, 85,5% e 60,6%, respectivamente. Ou seja, todos os catalisadores a base de Puralox, apresentaram a condição ótima em baixa razão molar.

Como já visto anteriormente, vale ressaltar que em todos os catalisadores estudados, as melhores condições foram alcançadas nas menores razões molares, assim como os catalisadores a base de Siral. O aumento da razão molar de 1:5 para 1:45 causou uma diminuição da conversão o que pode ser explicado pelo fato de que o aumento da quantidade de álcool pode impedir a reação de esterificação do ácido oleico provavelmente devido a uma competição entre o metanol e ácido oleico pelos sítios ativos do catalisador. Em uma razão de óleo e álcool muito elevada pode ocorrer hidrólise parcial do éster obtido ao término da reação. Além disso, o excesso do coproduto água pode forçar na reação a formação de ácidos carboxílicos, comprometendo, assim, o rendimento do produto (MEHER; DHARMAGADDA; NAIK, 2006).

A reação de esterificação de oleato de metila em meio metílico para a formação de éster, possui estequiometria de 1:1, ou seja, para cada mol de produto obtido, é necessário 1 mol de cada reagente, porém, pelo fato da reação ser reversível, é utilizado um excesso de álcool com relação ao ácido. O objetivo é deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos de acordo com o princípio de Le Chatelier (THUSHARI; BABEL, 2018).

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Vieira et al. (2016) para óxido de lantânio sulfatado suportado em HZSM-5. Segundo os autores, o óxido de lantânio puro resulta em baixa conversão, devido a sua baixa acidez, mas quando submetido ao processo de sulfatação, ele tem sua atividade catalítica aumentada devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos, logo a adição de óxido de lantânio sulfatado sobre a superfície da HZSM-5 provoca um aumento na acidez do material, juntamente com o surgimento de novos sítios catalíticos, proporcionando assim, uma maior atividade catalítica. Observa-se o mesmo comportamento para os materiais Siral 30 e Puralox, uma maior conversão para os catalisadores sintetizados. Dessa forma, os testes aqui reportados utilizando estes catalisadores mostraram resultados promissores, evidenciando que estes materiais têm potencial para a produção de biodiesel via reação de esterificação.

Os catalisadores S, S2, P, P2 e P10, apresentaram maior conversão em elevadas temperaturas, esse fato pode ser justificado pelo aumento da energia cinética média das moléculas, ocasionada pelo aumento da temperatura. A maior vibração média das mesmas aumenta a probabilidade de colisões efetivas entre elas e com isso, tem-se a possibilidade de alcançarem um valor de energia igual à energia de ativação, produzindo maior quantidade de produto em um menor tempo (GAN et al., 2012). A faixa de temperatura empregada na obtenção do biodiesel pode variar desde a temperatura ambiente até temperaturas acima da temperatura crítica do álcool (ENCINAR et al., 2002). Mas alguns autores defendem que a temperatura não deve exceder a temperatura de ebulição dos reagentes (LEUNG; KOO; GUO, 2006).

Estudar a influência da quantidade de catalisador nas reações químicas é de extrema importância, do ponto de vista econômico, pois, assim, pode-se determinar a quantidade de catalisador mínima e viável para um rendimento reacional máximo. Pode-se observar que uma porcentagem de catalisador elevada aumenta a quantidade de sítios ácidos ativos disponíveis para a reação, ocasionando uma maior porcentagem de conversão, como foi observado nos catalisadores S10, P, P5 e P10. No entanto não foi observado nos catalisadores S, S2, S5 e P2, esse fenômeno pode ser explicado devido ao fato de que uma maior quantidade de catalisador em um sistema trifásico (ácido/álcool/catalisador), tende a aumentar a viscosidade da mistura, o que limita a transferência de massa, dificultando os reagentes a se ligarem com os sítios ativos do catalisador (ETERIGHO; LEE; HARVEY, 2011). Além disso, com o aumento na taxa de reação haverá um aumento do teor de água podendo assim desativar o catalisador, diminuindo a porcentagem de conversão (THUSHARI; BABEL, 2018).

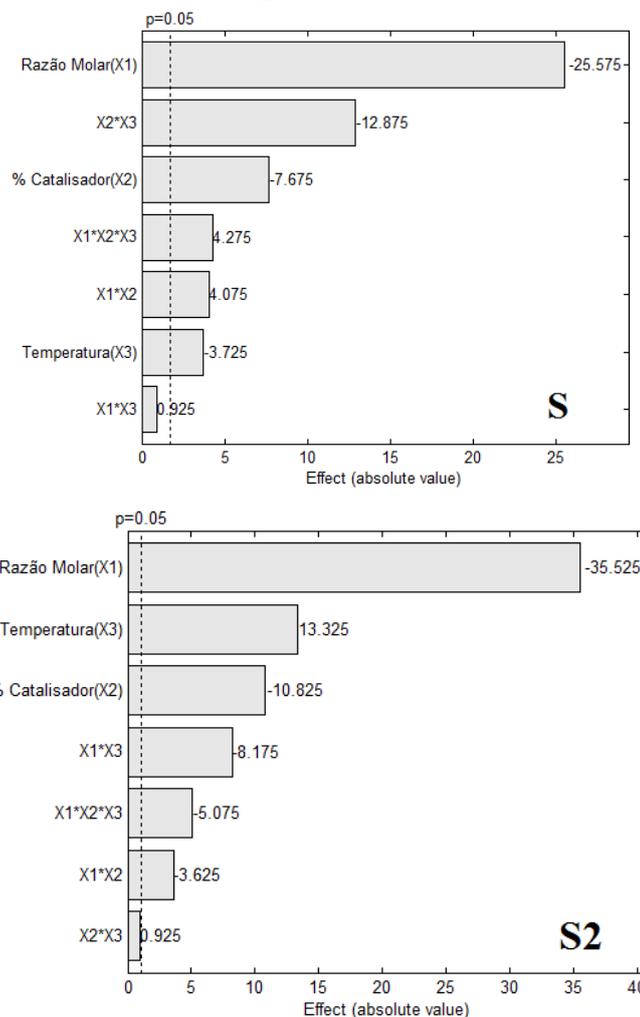
A inclusão de lantânio sobre o suporte é reportada, na literatura, como sendo capaz de elevar consideravelmente a acidez do material. O efeito do lantânio sobre a estrutura do material pode ser ainda potencializado, quando um metal é sulfatado, ocorrendo, assim, um aumento da sua força ácida. Isto ocorre porque, quando os grupos sulfatos interagem com o metal, seu caráter covalente faz com que o metal se torne aceptor de elétrons. Além disso, se estes sítios de Lewis forem vizinhos de sítios de Brønsted, estes últimos têm sua acidez aumentada, criando, assim, sítios superácidos (VIEIRA, 2014). Em seu trabalho, Vieira (2014) sugere que o aumento da acidez externa pode ser o principal fator para a alta atividade catalítica de catalisadores de óxido de lantânio sulfatado impregnado em um suporte. Diante do exposto, foi possível observar que o aumento da quantidade de óxido de lantânio sulfatado nos materiais favoreceu a reação de esterificação.

A fim de analisar melhor os dados dos testes catalíticos foram feitos os gráficos de Pareto e superfícies de resposta por meio do planejamento fatorial completo.

5.2.2 Influência dos parâmetros estudados por meio dos gráficos de Pareto

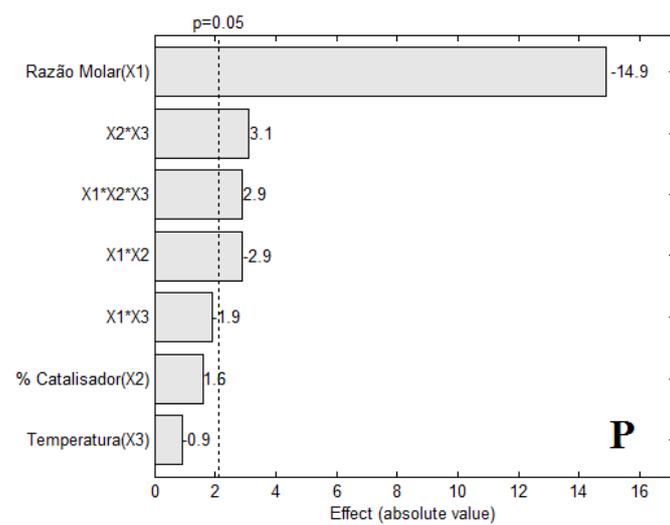
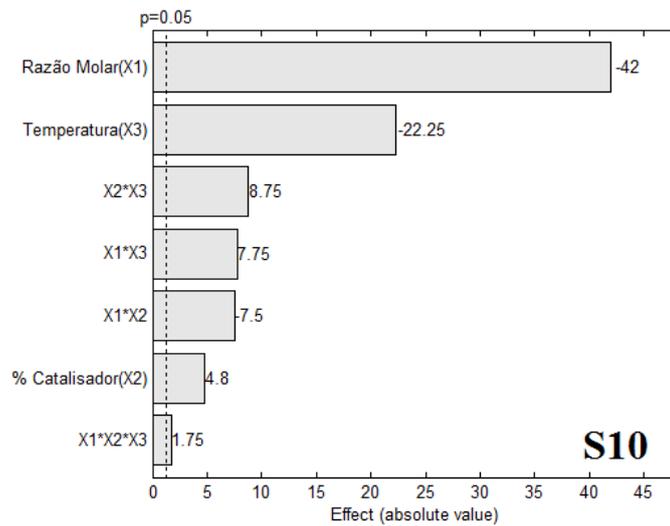
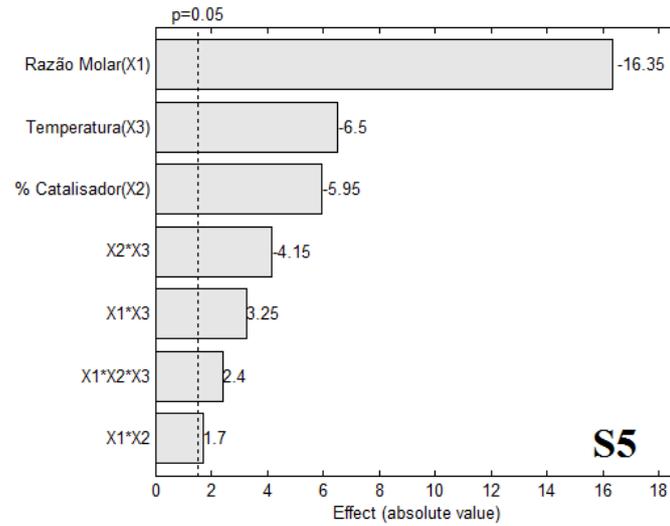
Os resultados obtidos para análise do efeito das variáveis na conversão da reação de esterificação são apresentados na Figura 12. Aqueles efeitos cujas barras ultrapassaram a linha tracejada são significativos, enquanto os fatores que não ultrapassaram a linha não são significativos, portanto, não influenciam a porcentagem de conversão, a 95% de significância.

Figura 12 – Gráficos de Pareto para os catalisadores estudados (Continua...).



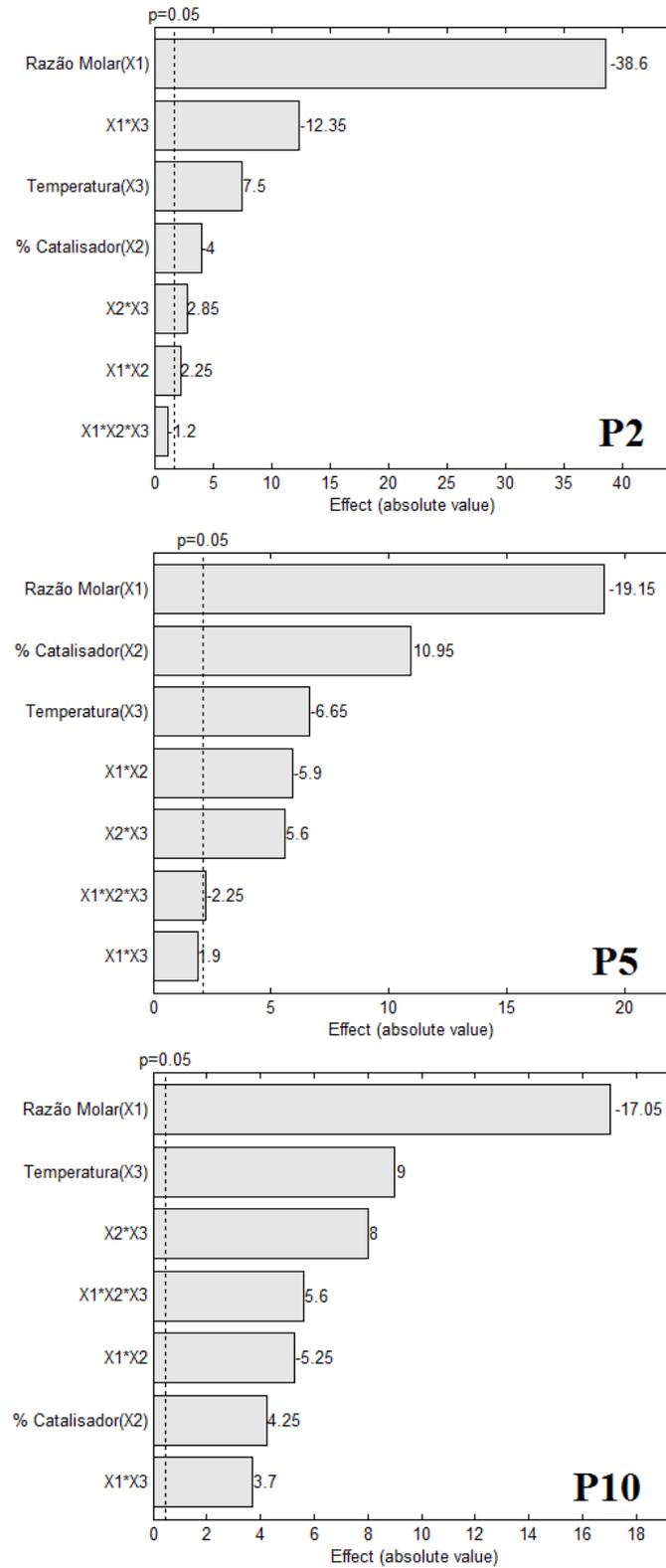
(Continua...)

Figura 12 – Gráficos de Pareto para os catalisadores estudados (Continua...).



(Continua...)

Figura 12 – Gráficos de Pareto para os catalisadores estudados (Conclusão).



(Conclusão)

Fonte: Do Autor (2019).

O efeito de sinal positivo significa que quanto mais elevado for o valor da variável, maior é a conversão, e à medida que diminui o efeito da variável ocorre a diminuição da conversão. De forma contrária, o sinal negativo significa que quanto menor for o valor da variável, maior a conversão.

A análise do gráfico de Pareto (Figura 12) revelou que as variáveis temperatura, porcentagem de catalisador e razão molar foram estatisticamente significativas para quase todos os catalisadores estudados na reação de esterificação. No entanto, nem todas as interações entre as variáveis apresentaram significância estatística para os testes realizados, ou seja, não apresentaram influência na conversão da reação de esterificação metílica do ácido oleico.

A variável de maior influência em todos os catalisadores foi a razão molar, apresentando maior efeito dentre todas as variáveis, sendo esse efeito negativo. Ou seja, para todos os catalisadores, a conversão em éster foi favorecida em baixos valores de razão molar, como já mencionado, provavelmente, devido a uma competição entre o metanol e o ácido oleico pelos sítios ativos do catalisador.

A porcentagem de catalisador, apesar de ser significativa para a maioria, é o de menor importância entre os três fatores considerados. Para muitos dos resultados, a quantidade de catalisador não influenciou significativamente a conversão, apresentou efeito negativo para os catalisadores S, S2, S5 e P2, ou seja, quanto menor a porcentagem, mais a conversão à éster foi favorecida. Para os catalisadores S10, P5 e P10 essa variável apresentou efeito positivo, ou seja, comportamento contrário aos demais catalisadores. Já para o catalisador P5 a variável porcentagem de catalisador não foi significativa, ou seja, sua barra não ultrapassou a linha tracejada.

A variável temperatura só não foi significativa para o catalisador P, sendo que para os catalisadores S, S5, S10 e P5 apresentou efeito negativo e para os catalisadores S2, P2 e P10 apresentou efeito positivo.

5.2.3 Análise dos resultados por meio das superfícies de resposta

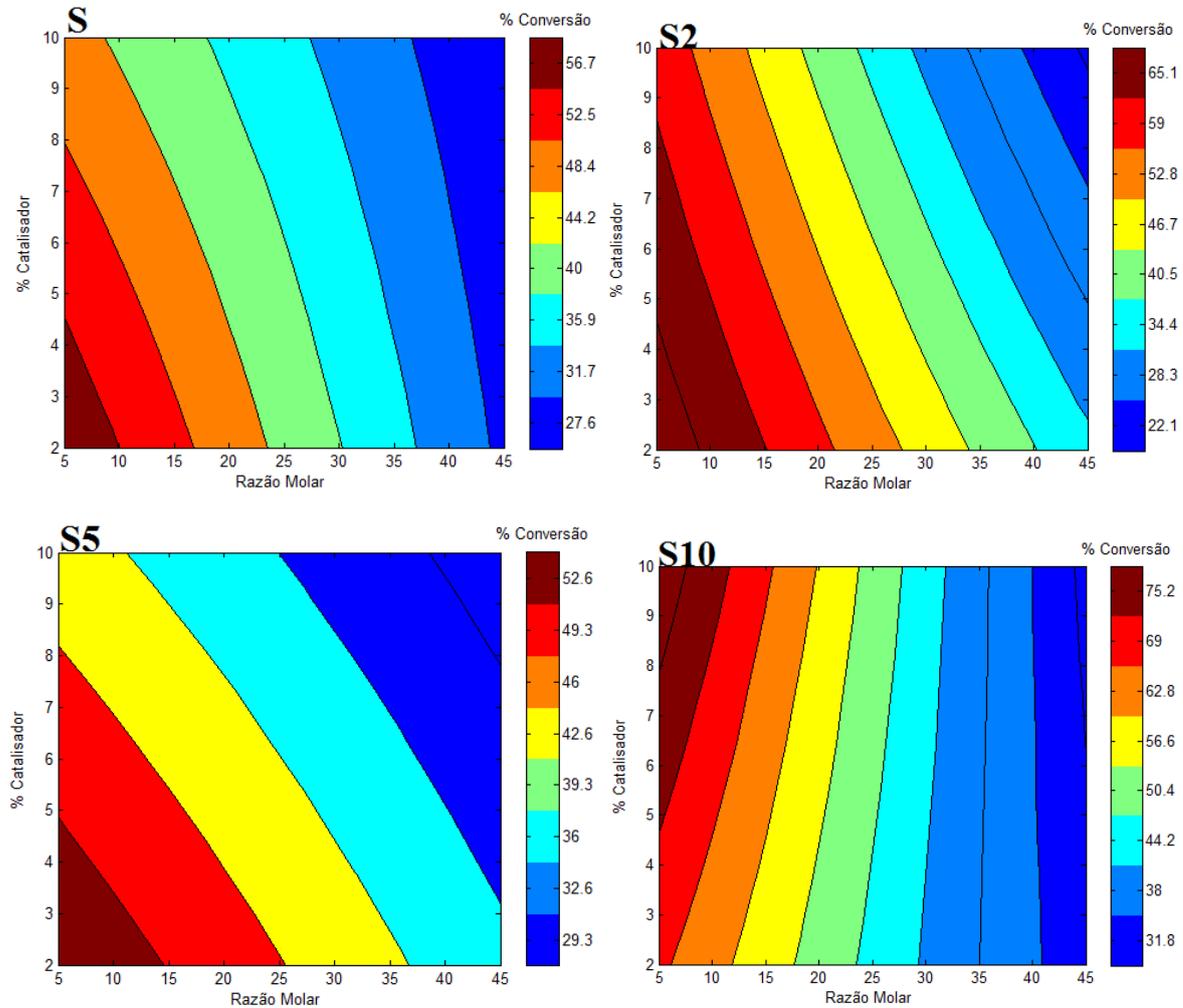
A fim de determinar as condições mais adequadas para a reação em estudo, os sistemas foram otimizados pela aplicação da metodologia de superfície de resposta.

A análise dos resultados por meio das superfícies de resposta possibilita a obtenção de informações reacionais com a realização de uma menor quantidade de experimentos e facilita a avaliação não apenas dos parâmetros experimentais individuais, mas também das suas interações (NANDIWALE; BOKADE, 2014).

As superfícies foram plotadas com o objetivo de determinar as melhores condições reacionais para o processo, determinando assim, o ponto ótimo da reação, ou seja, o ponto onde se tem a maior porcentagem de conversão. Permitem também a visualização do efeito de duas variáveis sobre a conversão. Os gráficos de superfície resposta dos catalisadores foram apresentados de forma 2D para melhor visualização dos efeitos das variáveis. Desta forma, conforme representado nas Figuras 13 a 18, as variáveis independentes estudadas foram: temperatura, razão molar e porcentagem de catalisador, e como variável dependente a conversão (%) a ésteres.

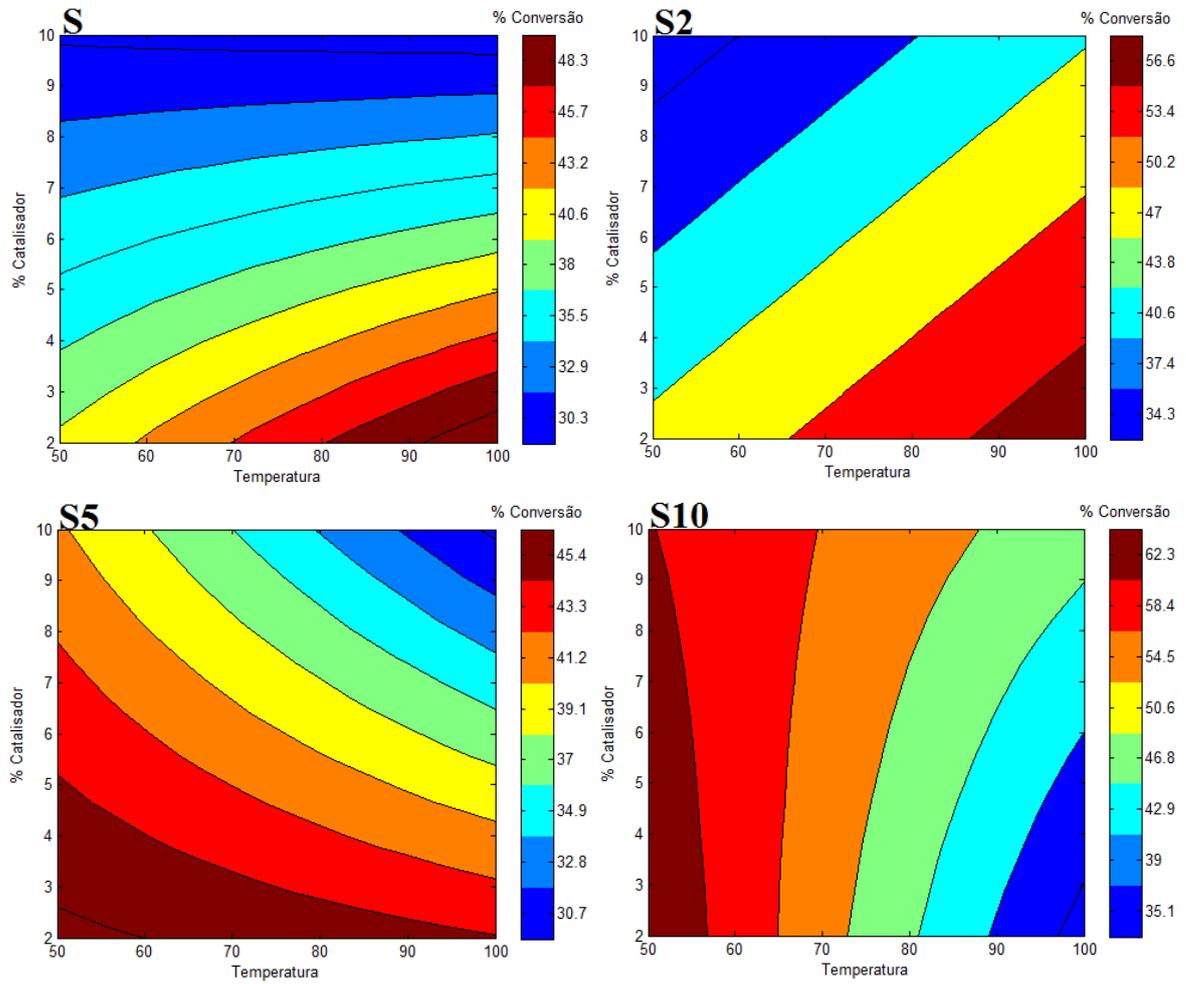
Ao analisar as superfícies de resposta, é possível verificar várias regiões, representadas por cores diferentes. A região azul, é considerada uma região fria, onde se encontra os piores valores de conversões. Já a região vermelha, é considerada uma região quente, onde são encontrados os melhores valores de conversão, e as regiões laranja, amarela e verde são intermediárias.

Figura 13 – Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e % de catalisador dos catalisadores suportados em Siral 30.



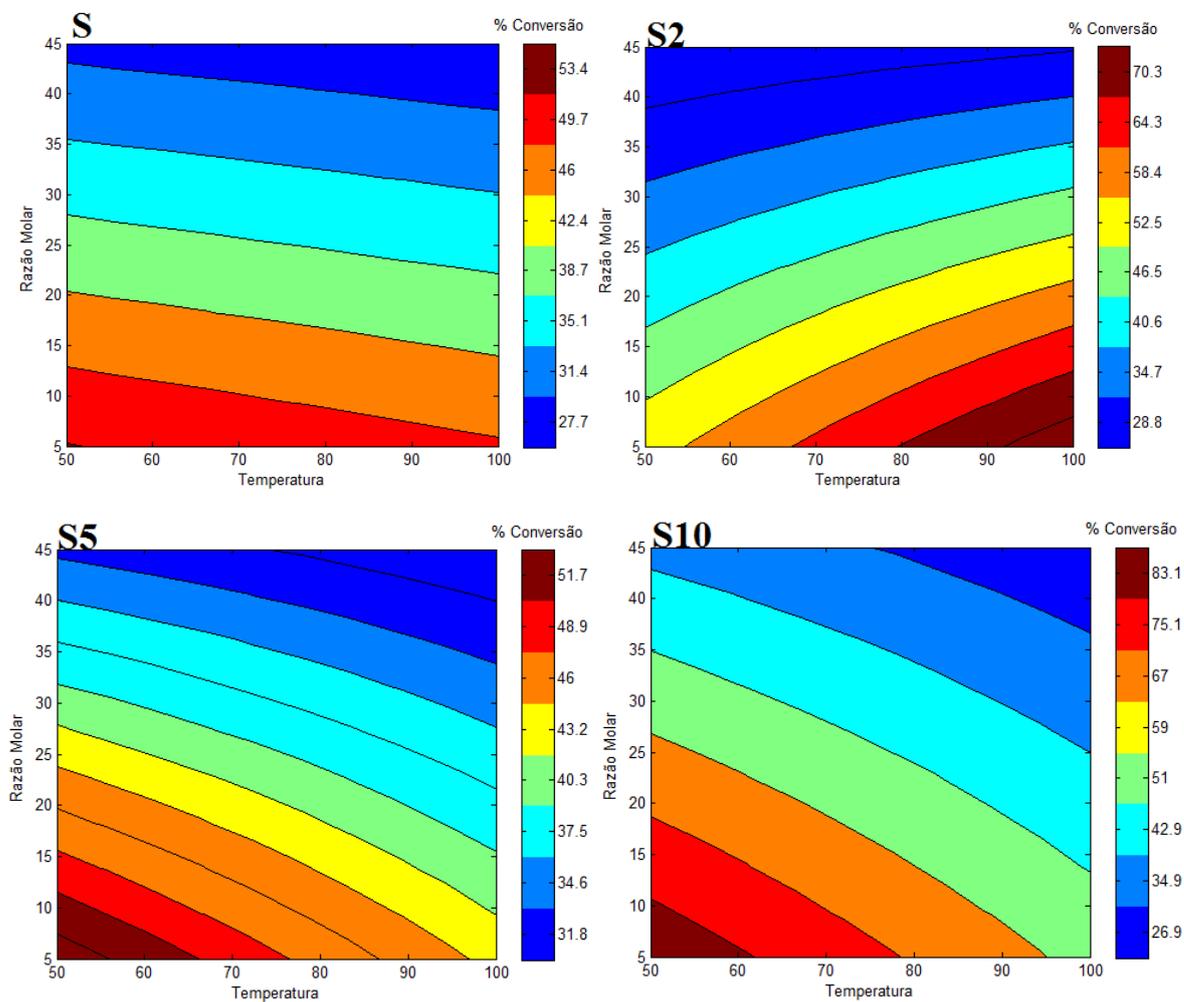
te: Do Autor (2019).

Figura 14 – Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da % de catalisador e temperatura dos catalisadores suportados em Siral 30.



Fonte: Do Autor (2019).

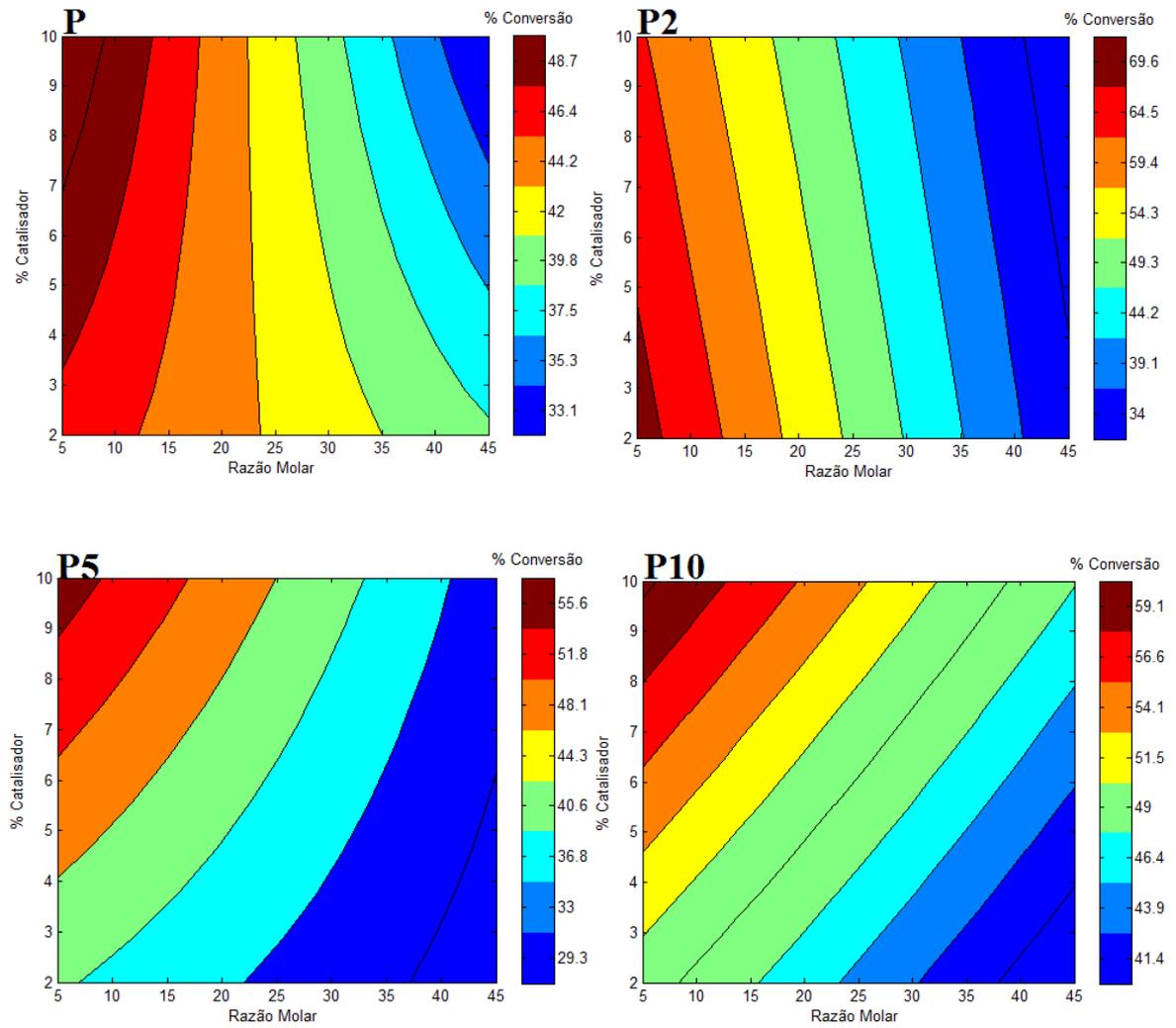
Figura 15 – Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e temperatura dos catalisadores suportados em Siral 30.



Fonte: Do Autor (2019).

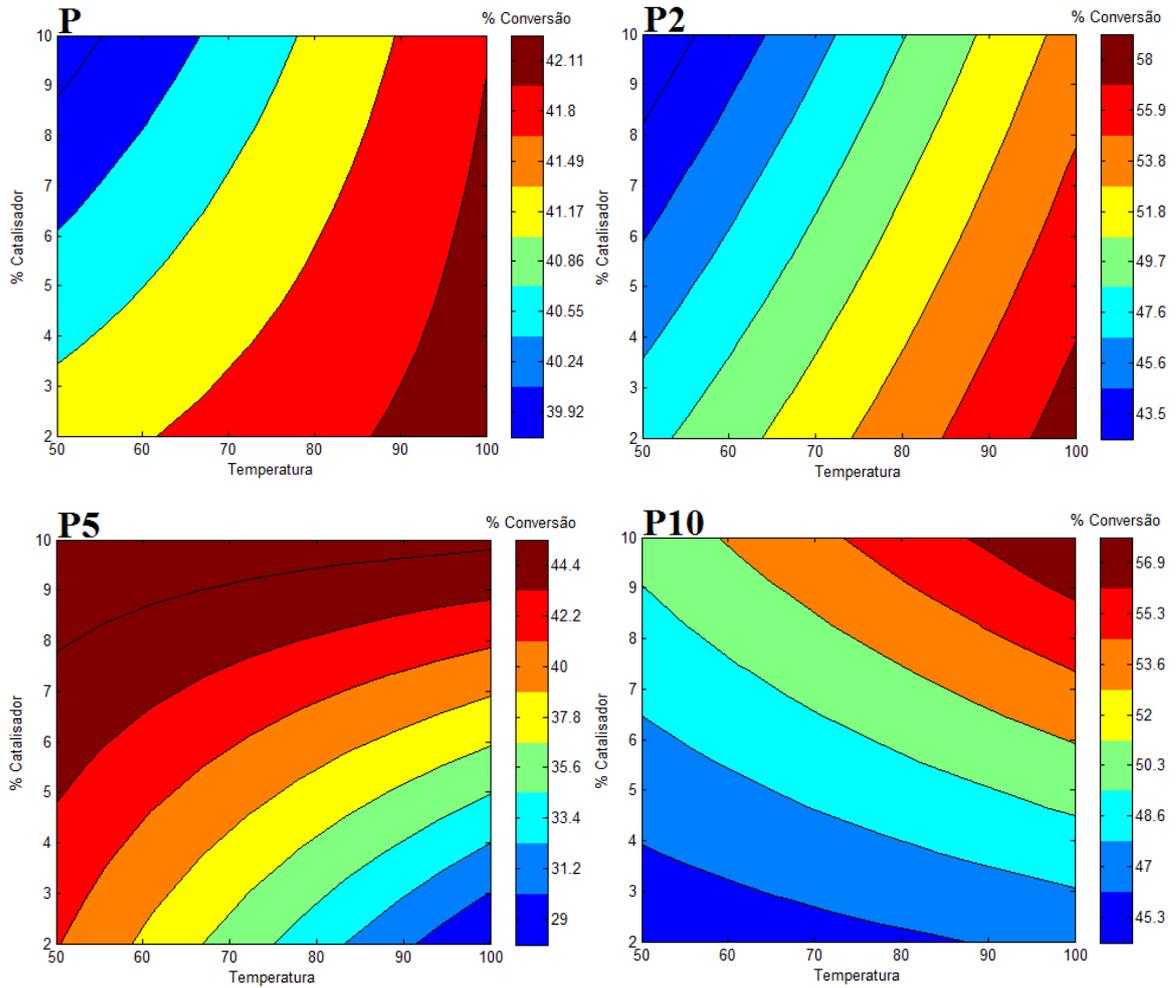
Ao analisar as Figuras 13, 14 e 15 simultaneamente, foi possível determinar as condições ótimas para os catalisadores a base de Siral 30. As condições ótimas estão descritas na Tabela 6.

Figura 16 – Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e % de catalisador dos catalisadores suportados em Puralox.



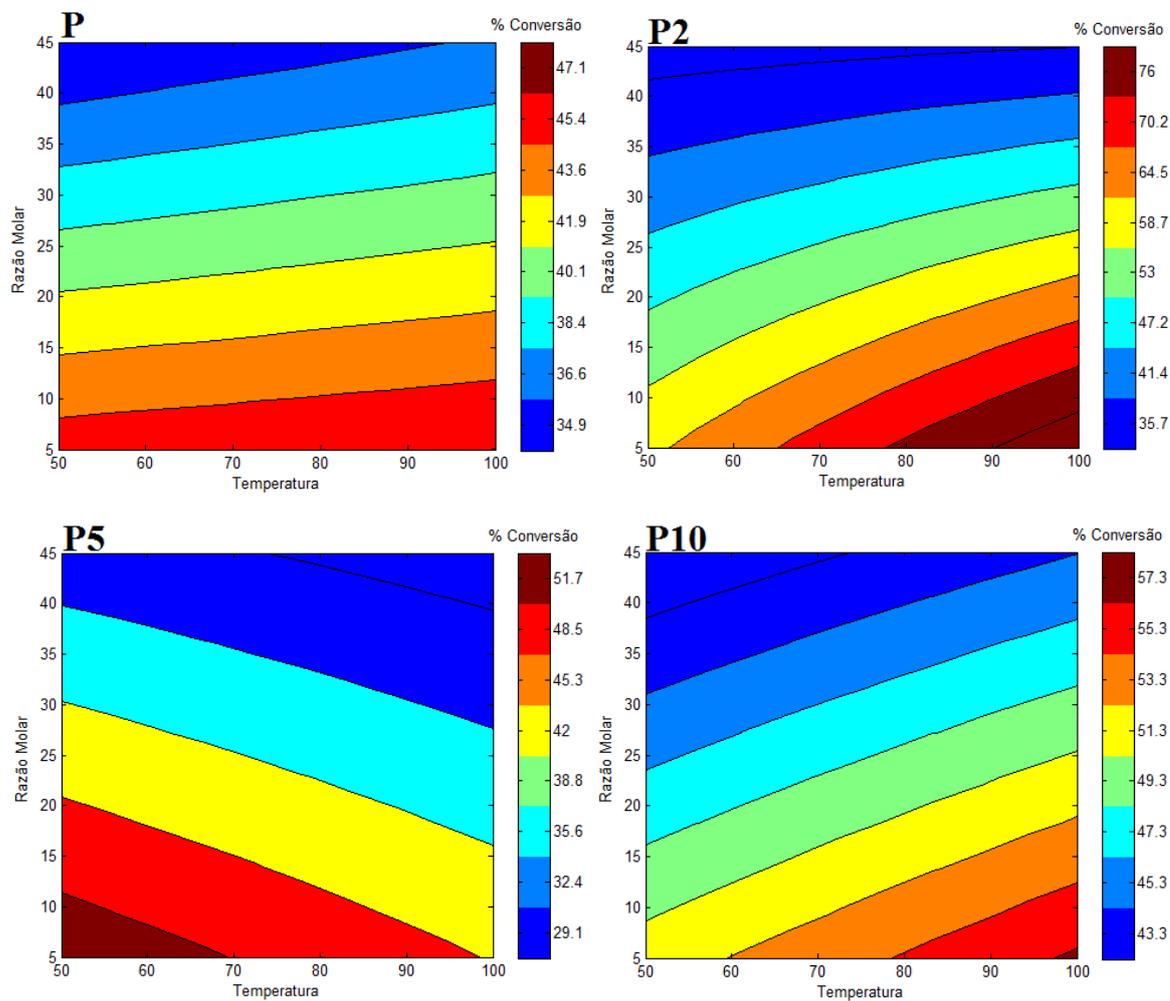
Fonte: Do Autor (2019).

Figura 17 – Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da % de catalisador e temperatura dos catalisadores suportados em Puralox.



Fonte: Do Autor (2019).

Figura 18 – Superfície de resposta da porcentagem de conversão à oleato de metila em função da razão molar (ácido oleico/metanol) e temperatura dos catalisadores suportados em Puralox.



Fonte: Do Autor (2019).

Da mesma forma que se analisou os catalisadores a base de Siral 30, foi feito para os catalisadores a base de Puralox, determinando assim as condições ótimas para os catalisadores. As condições ótimas estão descritas na Tabela 6.

As condições ótimas dos catalisadores estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições ótimas dos catalisadores.

Catalisador	Conversão (%)	RM	Temp(°C)	Cat %
S	66,9	1:5	100	2
S2	80,0	1:5	100	2
S5	55,5	1:5	50	2
S10	94,2	1:5	50	10
P	50,3	1:5	100	10
P2	85,5	1:5	100	2
P5	60,6	1:5	50	10
P10	66,1	1:5	100	10

Fonte: Do Autor (2019).

RM = razão molar (ácido oleico/metanol); % Cat = porcentagem em massa de catalisador; Tem(°C) = temperatura em graus celsius.

Ao analisar a Tabela 6, observa-se que para os catalisadores a base de Siral 30 somente os catalisador S10 apresentou melhor condição em um ensaio com elevada % de catalisador, como já analisado anteriormente. Isso se deve ao fato de que uma maior quantidade de catalisador em um sistema trifásico, tende a aumentar a viscosidade da mistura, limitando a transferência de massa e desfavorecendo a reação de esterificação. Já para os catalisadores a base de Puralox, somente P2 apresentou melhor condição em baixas % de catalisador, o restante apresentou melhores condições em maior % de catalisador, segundo Vieira et al. (2016), ao aumentar a massa de catalisador, aumenta também a quantidade de sítios ativos, favorecendo a reação de esterificação.

Dentre os catalisadores a base de Puralox, somente o P5 obteve condição ótima em temperatura baixa, 50°C, os demais apresentaram condição ótima a 100°C, como já mencionado anteriormente, a temperatura na maioria das vezes favorece a reação de esterificação, pois o aumento da temperatura causa um aumento da velocidade das moléculas, além, de proporcionar melhores transferências de massa (LIU et al., 2014). Para os catalisadores à base de Siral 30, S e S2 apresentaram melhores condições em temperaturas elevadas e S5 e S10 apresentaram melhores condições em temperaturas brandas.

Após todas essas análises, a razão molar foi considerada a variável mais importante e mais influente para o processo estudado, apresentando o mesmo comportamento para todos

os catalisadores, baixas razões molares resultando em elevadas taxas de conversão, esse fenômeno ocorreu provavelmente devido ao fato da reação de esterificação ser reversível, e o excesso de álcool exercer um efeito não linear nas taxas de conversão. Uma quantidade excessiva de álcool no meio reacional pode também bloquear os sítios ativos do catalisador, fazendo com que as conversões diminuam significativamente (Vieira et al., 2018). Além disso, a reação de esterificação ocorre com o ácido oleico adsorvido na superfície do catalisador e um grande excesso de metanol pode acarretar danos no sistema bifásico, pode ocorrer à ocupação dos sítios ativos pelas moléculas do álcool ao invés do ácido oleico (ILGEN, 2014). Isto poderia justificar a redução da atividade dos catalisadores em função do aumento da razão molar (SHU et al., 2018).

6 CONCLUSÃO

O método empregado para a síntese dos catalisadores foi eficaz, produzindo catalisadores mais eficientes do que os precursores e em relação as reações não catalisadas. Pela análise termogravimétrica, foi possível determinar a temperatura ideal para o tratamento térmico dos catalisadores. Pela análise de espectroscopia na região do infravermelho, detectou-se que o padrão de vibração de infravermelho para os catalisadores sintetizados é muito semelhante aos apresentados pelos materiais de partida, indicando que as modificações desta natureza não trazem mudanças significativas na estrutura dos materiais. Ao comparar os resultados das reações catalisadas com as não catalisadas, foi possível observar um aumento significativo na taxa de conversão, desta forma, o uso de catalisadores é indispensável devido aos baixos valores de conversão encontrados nas reações não catalisadas.

O uso do planejamento experimental possibilitou a redução do número de experimentos realizados, diminuiu o uso de reagentes, catalisadores e energia, com o objetivo de contribuir para o meio ambiente.

A partir dos testes catalíticos, gráficos de Pareto e superfícies de resposta, foi possível determinar a variável que mais influenciou no processo, sendo ela a razão molar ácido oleico/metanol, e qual a intensidade do seu efeito sobre cada catalisador, apresentando efeito negativo em todos os casos, ou seja, quanto menor a razão molar, maior a conversão. Foi possível observar também que as demais variáveis, temperatura e porcentagem de catalisador, apresentaram comportamento distinto para cada catalisador estudado.

Ao comparar os mesmos ensaios dos testes catalíticos dos catalisadores a base de Siral 30 e Puralox, foi possível observar que os catalisadores a base de Siral 30 apresentaram maior rendimento, sendo assim, sua utilização é mais vantajosa.

Os melhores resultados de conversão encontrados nos testes catalíticos foram: 66,9% para o catalisador S, 80,0% para S2, 55,5 para S5, 94,2% para S10, 50,3% para P, 85,5% para P2, 60,6% para P5 e 66,1% para P10.

Desta forma, os catalisadores estudados possuem potencial catalítico para serem empregados na reação de esterificação de ácido oleico em meio metílico para a produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Lei Federal nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Brasília, 2005. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 01 de maio de 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Lei Federal nº 13.263**, de 23 de março de 2016. Brasília, 2016. Disponível em:< <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-federal/leis/2016&item=lei-13-263-2016&export=pdf>>. Acesso em: 01 de maio de 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Dados Estatísticos**. Brasil, 2019. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 01 de abr. de 2019.

ALMEIDA, F. R. et al. Transesterification reaction of vegetable oil, using superacid sulfated TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 347, n. 3, p. 100-105, 2008.

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

COELHO, S. M. **Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ácidos para a Produção de biodiesel**. 2013. 103p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

CORDEIRO, G. L. **Estudo de síntese de catalisadores de níquel suportados em alumina lantânio para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. 2015. 127p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.

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

ELANGO, R. K. et al. Transesterification of castor oil for biodiesel production: Process optimization and characterization. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1162-1168, 2019.

ENCINAR, J. M. et al. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, Washington, v. 16, n. 2, p. 443-450, 2002.

ETERIGHO, E. J.; LEE, J. G. M.; HARVEY, A.P. Triglyceride cracking for biofuel production using a directly synthesised sulphated zirconia catalyst. **Bioresource Technology**, Newcastle upon Tyne NE1 7RU, v. 102, p. 6313–6316, 2011.

FERNANDES, D. da. S. M. **Catalisadores sólidos superácidos à base de sílica-alumina, zeólita HY e óxido de cério (IV) sulfatado para produção de biodiesel**. 2018. 77p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.

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

HAGEN, J. **Industrial Catalysis - A Practical Approach**. 2. ed. Mannheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

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

KELLER, M. et al. Cu-impregnated alumina/silica bed materials for Chemical Looping Reforming of biomass gasification gas. **Fuel**, London, v. 180, p. 448-456, 2016.

LEE, J.; JANG, E. J.; KWAK, J. H. Acid-base properties of Al₂O₃: Effects of morphology, crystalline phase, and additives. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 345, n. 1, p. 135-148, 2017.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 2, p. 250-256, 2006.

LEYDIER, F. et al. Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 284, p. 215–229, 2011.

LIU, W. et al. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 82, p. 83-91, 2014.

MARCOS, K. N. P. **Área específica, morfologia e estruturas de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. 2008. 305p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

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

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

NANDIWALE, K. Y.; BOKADE, V. V. Process Optimization by Response Surface Methodology and Kinetic Modeling for Synthesis of Methyl Oleate Biodiesel over H₃PW₁₂O₄₀ Anchored Montmorillonite K₁₀. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Pune, v. 53, p. 18690–18698, 2014.

NODA, L. K. et al. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol-gel method and its catalytic in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 225, n. 1, p. 39-46, 2005.

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

OLIVEIRA, S. A. de. **Avaliação cinética e potencial do Nb₂O₅ obtido a partir de um complexo de nióbio para a formação de oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico**. 2014. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

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

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

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

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 317-396, 2017.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RATTANAPHRA, D. et al. Synthesis, characterization and catalytic activity studies of lanthanum oxide from Thai monazite ore for biodiesel production. **Renewable Energy**, Oxford, v. 131, n. 1, p. 1128-1137, 2019.

RESENDE, R. F. **Esterificação de ácidos graxos em sistemas heterogêneos $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$** : Efeito do teor de La_2O_3 na atividade catalítica. 2015. 85p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

ROSSET, G. I. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. 2011. 152p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química)-Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Carlos, São Carlos, 2011.

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**, Al-Hassa, v. 23, p. 445-454, 2014.

SALINAS, D. et al. Lanthanum oxide behavior in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts with application in FAME production. **Fuel**, London, v. 253, n. 1, p. 400-408, 2019.

SANTOS, N. A. V. **Catalisadores sólidos funcionalizados com núcleo magnético de magnetita**: síntese, caracterização e aplicação na produção de biodiesel. 2016. 159p. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel**: Efeito das condições de pirólise e Caracterização dos produtos. 2013. 161p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SASOL. Sasol aluminas - Catalyst supports, polymer additives, and raw materials for ceramics and coatings reaching new frontiers. Johannesburgo, 2017. Disponível em: <http://www.sasoltechdata.com/alumina_group.asp>. Acesso em: 16 de maio de 2019.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SHU, Q. et al. Preparation, characterization and application of a novel solid Brønsted acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}^{3+}/\text{C}$ for biodiesel production via esterification of oleic acid and methanol. **Renewable Energy**, Jiangxi, v. 119, p. 253-261, 2018.

SILVA, L. L. et al. Catalytic evaluation of MCM-41 hybrid silicas in the transesterification reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 284, p. 265-275, 2019.

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.

THUSHARI, I.; BABEL, S. Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. **Bioresource Technology**, Pathum Thani, v. 248, p. 199–203, 2018.

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

TYNJALA, P.; PAKKANEN, T. T. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba²⁺, Al³⁺ and La³⁺ ion-exchange. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 110, n. 8, p. 153-161, 1996.

VIDRUK, R. et al. Control of surface acidity and catalytic activity of γ -Al₂O₃ by adjusting the nanocrystalline contact interface. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 282, n. 1, p. 215-227, 2011.

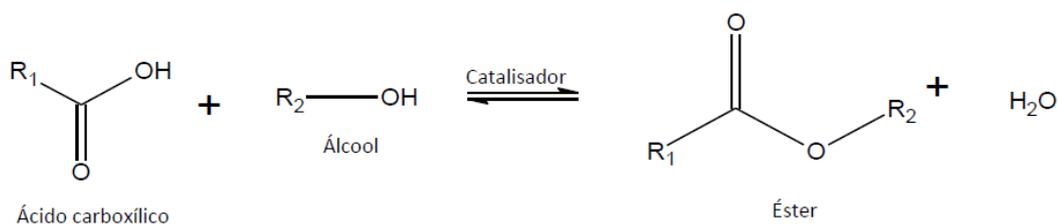
VIEIRA, S. S. et al. Influence of calcination temperature on catalytic, acid and textural properties of SO₄²⁻/La₂O₃/HZSM-5 type catalysts for biodiesel production by esterification, **Microporous and Mesoporous Materials**, Isfahan, v. 270, p. 189-199, 2018.

VIEIRA, S. S. et al. Production of biodiesel using HZSM-5 zeolites modified with citric acid and SO₄²⁻/La₂O₃. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 271, p. 10, 2016.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. 117p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

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

**APÊNDICE A – Cálculo do volume de ácido oleico para a razão molar
(Ácido Oleico/Metanol) de 1:5.**



Ácido oleico: Metanol:
 $M = 282,47 \text{ g.mol}^{-1}$ $M = 32,04 \text{ g.mol}^{-1}$
 $\rho = 0,89 \text{ g.mL}^{-1}$ $\rho = 0,80 \text{ g.mL}^{-1}$

$$\frac{n_{\text{ácido}}}{n_{\text{álcool}}} = \frac{1}{5}$$

$$\frac{m_{\text{ácido}}}{M_{\text{ácido}}} * \frac{M_{\text{álcool}}}{m_{\text{álcool}}} = \frac{1}{5}$$

$$\rho_{\text{álcool}} = \frac{m_{\text{álcool}}}{V_{\text{álcool}}}$$

$$m_{\text{álcool}} = V_{\text{álcool}} \rho_{\text{álcool}}$$

Para volume fixo de 5,00 mL de metanol:

$$m_{\text{álcool}} = 0,80 * 5,00$$

$$m_{\text{álcool}} = 4,00\text{g}$$

$$\frac{m_{\text{ácido}}}{282,47} * \frac{32,04}{4,00} = \frac{1}{5}$$

$$m_{\text{ácido}} = 7,05\text{g}$$

$$\rho_{\text{ácido}} = \frac{m_{\text{ácido}}}{V_{\text{ácido}}}$$

$$V_{\text{ácido}} = \frac{m_{\text{ácido}}}{\rho_{\text{ácido}}}$$

$$V_{\text{ácido}} = \frac{7,05}{0,89}$$

$$V_{\text{ácido}} = 7,92 \text{ mL}$$