UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

Alice Lopes Macedo

NOVO CATALISADOR HETEROGÊNEO MAGNÉTICO SiO_2/KI/γFe_2O_3 PARA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Diamantina
2017

Alice Lopes Macedo

NOVO CATALISADOR HETEROGÊNEO MAGNÉTICO SiO_2/KI/γFe_2O_3 PARA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri-UFVJM e Universidade Federal de Uberlândia-UFU, como pré-requisito para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: José Domingos Fabris
Coorientador: Márcio César Pereira

Diamantina

2017

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

M141p Macedo, Alice Lopes
Novo catalisador heterogêneo magnético $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ para reação de transesterificação em óleos vegetais para produção de biodiesel / Alice Lopes Macedo. – Diamantina, 2017.
142 p. : il.

Orientador: José Domingos Fabris
Coorientador: Márcio César Pereira

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Biocombustível. 2. Transesterificação. 3. Catalisador heterogêneo. 4. Óleo de macaúba. 5. Óleo de soja. I. Título. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 665.3

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Alice Lopes Macedo

NOVO CATALISADOR HETEROGÊNEO MAGNÉTICO SiO_2/KI/γFe_2O_3 PARA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da UFVJM e UFU, como pré-requisito para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: José Domingos Fabris
Coorientador: Márcio César Pereira

Data da aprovação:___/___/____

Prof.Dr. JUAN PEDRO BRETAS ROA - UFVJM

Prof.Dr. LUIS CARLOS DUARTE CAVALCANTE - UFPI

Prof.ª Dr.ª VÂNYA MÁRCIA DUARTE PASA - UFMG

Prof.Dr. RODRIGO MOREIRA VERLY - UFVJM

Prof.Dr. DAVID LEE NELSON - UFVJM

Prof.Dr. JOSÉ DOMINGOS FABRIS - UFVJM

Diamantina

Dedico esse trabalho a Deus, ao meu marido, aos meus amigos,
à minha família e aos meus orientadores

AGRADECIMENTOS

Uma definição de "gratidão" e que resume muito bem o que sinto agora é: "reconhecimento de uma pessoa por alguém que lhe prestou um benefício, um auxílio, um favor etc.; agradecimento". Para concluir esse trabalho, a muitas pessoas gostaria de demonstrar minha gratidão, muitos "alguéns" que me ajudaram de maneira direta, indireta, com análises, serviços, orações, palavras de incentivo, conhecimentos.

Meu agradecimento aos colegas de trabalho, do ICT e FAMED, por terem me apoiado e incentivado, especialmente a Ilva, companheira de todas as horas, Lincoln, Thyago, Philipe e Luciana.

Agradeço aos colegas da UFVJM, Teles, Abraão, Lúcio, Wellington, Carol, Rodrigo, João Paulo, Alexandre, Lílian, Manoel Pires, Edivaldo e Juan, que por inúmeras vezes me auxiliaram nas análises, no uso de equipamentos e interpretação dos dados.

Agradeço aos colaboradores da UFMG e CDTN, técnicos, alunos e professores, por serem tão prestativos em ceder os laboratórios, equipamentos e parte do seu tempo na construção desse trabalho, em especial a Rodinei Augusti, Fermin Aragón, Vanny, José Domingos Ardisson, Maria Irene.

Agradeço imensamente aos alunos de iniciação, Wanessa, Ednéia, Rafael, Emerson e a caçula do grupo, Franciele. Sem eles esse trabalho não teria se concretizado. Se empenharam em desenvolver os experimentos e dar continuidade aos trabalhos quando não pude estar presente no laboratório. Vocês foram nota 10!

Meu muito obrigada aos parceiros de pós-graduação, especialmente a Bárbara, que entre o compartilhamento de chapas, materiais, alunos e muitas conversas, criou-se uma amizade além dos limites do laboratório.

Ricardo, meu querido e amado marido, minha gratidão por você, não só por esse momento, mas por estar sempre comigo, é imensurável. Meu apoiador, incentivador, colaborador, "cobrador", meu porto seguro, obrigada por tudo. Esse título também é seu. Hoje, graças a você, também posso agradecer ao Davi, nosso menino, que mesmo tão pequenino, me deu forças para terminar essa tarefa.

Agradeço a minha mãe, mulher guerreira, e aos meus queridos e amados irmãos, Sheila, Shirley, Lúcia, Emerson, Elter, Matheus e Antônio Carlos, por estarem sempre presentes em minha vida, pelo apoio, por se alegrarem com minhas vitórias e por fazerem parte delas. Agradeço aos meus cunhados, que também são como irmãos, e ao meu pai. Aos meus sobrinhos por sempre trazerem alegria para minha vida. Agradeço a minha sogra Vera por toda atenção.

Obrigada prof. Fabris! O quanto aprendi nesses anos não tem como medir. Vou levar para sempre não só as lições acadêmicas, mas as lições de vida. Espero que essa parceria não se finde aqui, mas que esse momento seja o início de uma nova etapa, pois ainda tenho muito o que aprender e a oportunidade de conviver e crescer com mestres como o senhor é rara.

Agradeço ao Márcio, meu coorientador, pessoa que aprendi a admirar. Ao Luis Carlos, parceiro de muitos trabalhos e que me auxiliou inúmeras vezes.

Agradeço aos meus amigos e irmãos da Primeira Igreja Batista de Diamantina, que me sustentaram em oração. O apoio de vocês foi essencial para essa conquista.

Por todas essas pessoas que foram colocadas no meu caminho e por ter me permitido chegar até aqui, minha gratidão a Deus. Toda honra e louvor dou a Ele, que me sustentou, me deu sabedoria e me capacitou para essa empreitada. Senhor, a tua graça me basta!

“O temor do SENHOR é a instrução da sabedoria, e precedendo a honra vai à humildade”. Provérbios 15:33.

RESUMO

A crescente demanda global por combustíveis líquidos para transporte, geração de eletricidade, atividade industrial e produção agropecuária tem imposto planejamento de ações direcionadas ao uso de fontes ambientalmente limpas de energia. Os derivados da biomassa são alternativas econômica e tecnicamente viáveis aos de origem fóssil, não renovável, ora dominantes na matriz energética global. O biodiesel, líquido formado por uma mistura de ésteres de ácidos graxos, é adequado à operação em motores de combustão interna de ciclo Diesel, em substituição ou em complemento ao petrodiesel, ou em outras máquinas térmicas. O propósito central do presente trabalho foi o desenvolvimento de um catalisador sólido economicamente viável, quimicamente eficiente e ambientalmente limpo para a produção de biodiesel *via* processos de transesterificação de triacilgliceróis dos óleos de macaúba ou de soja, com metanol. Foi preparado o catalisador heterogêneo baseado em iodeto de potássio impregnado em sílica amorfa (SiO_2; derivada de areia da construção civil) e misturada a um componente magnético sintético (maghemita, γFe_2O_3). As estruturas química, cristalográfica e hiperfina essenciais e as propriedades magnéticas dos materiais precursores e do catalisador sólido foram investigadas. O teor de ésteres e a composição dos biodieseis produzidos foram determinados por cromatografia de fase gasosa acoplada a espectrômetro de massa. A composição química do catalisador, verificada por espectroscopias de energia dispersiva sob feixe de elétrons e por fluorescência de raios X (FRX), confirmou a ocorrência de Si, Fe, K, e I. As áreas específicas BET encontradas para os componentes individuais, SiO_2, γFe_2O_3 e do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, foram 352, 102, e 19 $m^2\ g^{-1}$, respectivamente. A significativa redução da área específica do catalisador aponta que os componentes foram efetivamente impregnados no suporte. A morfologia das partículas visualizadas por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão revela a textura esponjosa do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, similarmente ao suporte de sílica; o óxido de ferro magnético aparece como material altamente organizado, cristalino, disperso no suporte. Os dados Mössbauer e da magnetometria do óxido de ferro magnético puro e no catalisador confirmam ser a maghemita, resultando em uma magnetização de saturação do catalisador de 4,6 emu g^{-1}. O catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, usado na transesterificação de triacilgliceróis, na proporção em massa em relação ao óleo da amêndoa de macaúba de 4,5% e razão molar óleo:metanol de 1:35, levou à produção de 94,3 massa% de ésteres, após 8 h de reação. Foi experimentalmente observado que a maghemita tem comportamento químico-catalítico sinérgico com os demais componentes do catalisador. O $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ foi reutilizado em seis reações consecutivas

com óleo de soja, na mesma proporção do catalisador e razão molar óleo:metanol de 1:35, com rendimentos de 94,5% e tempo reacional de 110 min, para o primeiro ciclo, e de 61,2% e 150 min, para o último ciclo. O catalisador, antes e após cada ciclo de reuso, e as alíquotas das reações foram analisados por FRX, que mostrou que não há perda significativa dos componentes do catalisador. Os resultados demonstram uma perspectiva tecnológica que permite redução substantiva do volume de efluentes poluentes e utilização de diferentes matérias-primas oleaginosas de alto potencial para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biocombustível; transesterificação; catalisador heterogêneo; óleo de macaúba; óleo de soja.

ABSTRACT

The global demand for liquid fuels destined to propel automobile motors and for all other types of transport has been growing significantly over the last decades in response to the needs of the population for mobility. These fuels are also necessary for the generation of electricity to support industrial and agricultural activities. However, the principal concern involved in the generation of mechanical work involves the threat that the effluents from burning fuels, particularly those from fossil origin, impart to the environment. Biomass-derived fuels are energetically, economically and environmentally interesting alternatives to the non-renewable fossil fuels, which still dominate the global energy matrix. Biodiesel, a liquid that is composed of a mixture of esters of fatty acids, is mainly suitable for use in Diesel-cycle internal combustion engines, totally replacing or partially complementing petrodiesel. The main purpose of the present work was the development of an economically viable, environmentally clean and chemically efficient solid catalyst for the production of biodiesel *via* the transesterification reaction of triacylglycerols from macaúba or soybean oil with methanol. The proposed heterogeneous catalyst was based on potassium iodide-impregnated particles of amorphous silica (SiO_2; derived from construction sand) mixed with a synthetic magnetic iron oxide (maghemite, γFe_2O_3). The essential chemical, crystallographic and hyperfine structures and magnetic properties of the starting materials and of the solid catalyst mixture were assessed by physical laboratory techniques. The ester content and the chemical composition of the biodiesel produced were determined by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The chemical composition of the catalyst, as determined by electron energy dispersive and X-ray fluorescence (FRX) spectroscopies, confirmed the occurrence of Si, Fe, K, and I. Specific BET surface areas for the SiO_2 and γFe_2O_3 components and for the $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ catalyst were found to be 352; 102 and 19 $m^2\ g^{-1}$, respectively. The significant reduction in the specific area of the catalyst indicates that the solid components were intimately mixed and that KI was indeed impregnated on the support. The morphology of the particles, as visualized from the scanning and transmission electron microscopy images, reveals the spongy texture of the $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ catalyst, which was quite similar to that of the initial silica support. The atomic framework of the magnetic iron oxide appeared to be a highly organized, crystalline nano-material, relatively well dispersed on the silica support. The Mössbauer and magnetometric data for the pure magnetic iron oxide and for the catalyst confirm that the component is essentially maghemite. The resulting saturation magnetization of the catalyst mixture was 4.6 emu g^{-1}. From the chemical point of

view, this maghemite was found to act synergically with the other components of the catalyst and to significantly improve its catalytic activity. The transesterification reaction of triacylglycerols using the SiO_2/KI/γFe_2O_3 catalyst at a mass ratio corresponding to 4.5 mass% relative to the macaúba kernel oil and a methanol:oil molar ratio 30:1 yielded 94.3 mass% of esters after 8 h of reaction. The SiO_2/KI/γFe_2O_3 catalyst was reused for six consecutive transesterification reactions of triacylglicerols in soybean oil employing the same mass proportion of the catalyst and a methanol:oil molar ratio 35:1. A 94.5% yield of esters was obtained after 110 min of reaction in the first cycle, and a 61.2% yield was obtained in the last reaction cycle after 150 min. The compositions of the catalyst before and after each reaction cycle, along with detection of residual chemical elements in the liquid mixture of esters formed, were duly monitored by FRX. There was no significant leaching of the catalyst components during the reactions. These results open a perspective for (i) a substantial reduction in the volume of polluting effluents and (ii) the use bio-oils from native Brazilian flora (macaúba) as raw materials for the industrial production of biodiesel.

Keywords: Biofuel; transesterification; heterogeneous catalyst; palm oil; soybean oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Produção anual de biodiesel no Brasil, de 2005 a novembro de 2016. 32
Figura 2- A evolução da proporção de biodiesel adicionado ao diesel mineral, no Brasil. 33
Figura 3- Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, de 2008 a abril de 2016. 36
Figura 4- Reação de transesterificação de triacilglicerol para produção da mistura de ésteres graxos de ácidos (biodiesel). 41
Figura 5- Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são radicais. 43
Figura 6- Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R”, o radical do ácido graxo. 44
Figura 7- Estrutura da sílica mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e). 46
Figura 8- Aplicação dos óxidos de ferro em diversas áreas de pesquisa. 49
Figura 9- Representação da estrutura cristalina da magnetita. 51
Figura 10- Estrutura cristalina da maghemita. 52
Figura 11- Imagem da areia utilizada para produção da sílica. 55
Figura 12- Sílica preparada conforme procedimento descrito na Metodologia (item 4.1.1) ...65
Figura 13- Óxido de ferro magnético sintetizado, aderido a uma barra magnética. 67
Figura 14- Imagens de MEV (a) da sílica pura, (b) do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$; e os correspondentes espectros de EDS (c) da sílica, (d) do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$. 67
Figura 15- Micrografias de MET e espectro de EDS do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$.69
Figura 16- Micrografias de MET e espectro de EDS do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$. 69
Figura 17- Espectro de IV (a) da sílica pura, (b) do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ e (c) catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$. 71
Figura 18- Padrões de DRX em pó de: (a) suporte de sílica, (b) óxido de ferro magnético, e (c) catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$. 72
Figura 19- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para (a) óxido de ferro puro, e (b) $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, coletados a 298 K. 74
Figura 20- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para (a) óxido de ferro puro, e (b) $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, coletados em 150 K. 74
Figura 21- Curvas de magnetização do (a) óxido de ferro puro, e (b) $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, registrados a 300 K. 76

Figura 22- Imagem do catalisador heterogêneo $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ aderido à barra magnética utilizada para agitação da mistura reacional. 76
Figura 23- Curvas de TG, DTG e DTA da sílica(a), maghemita (b), $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ (c), $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ (d) 77
Figura 24- Condensação dos grupos silanóis a siloxanos. 78
Figura 25- Isotermas de adsorção de N_2 das amostras (à esquerda) e distribuição do tamanho de poros (à direita). 80
Figura 26- Tempos de calcinação e tempo total da reação de transesterificação, em minutos, para cada catalisador sintetizado. 81
Figura 27- Óleo da amêndoa (endosperma; à esquerda, estado sólido) e da polpa (mesocarpo; à direita, estado líquido) da macaúba, a uma temperatura do ambiente do laboratório de aproximadamente 17 ^oC. 81
Figura 28- Difratogramas dos catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ e $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ e dos compostos KI e K_2O. 90
Figura 29- Cromatograma obtido por CG para o biodiesel do OAM com razão molar de óleo: metanol 1:100 e 4,0 massa% de catalisador. 92
Figura 30- Placa cromatográfica dos biodieseis produzidos em cada ciclo reacional. 95
Figura 31- Ciclos de reuso do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ e os tempos reacionais. 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Os 12 princípios da Química Verde. 39
Tabela 2- Importantes reações catalíticas homogêneas. 40
Tabela 3- Os óxidos e hidróxidos de ferro. 49
Tabela 4- Alguns métodos utilizados para caracterização de propriedades físico-químicas de sólidos catalíticos. 54
Tabela 5- Nomenclatura e composição dos catalisadores sintetizados. 56
Tabela 6- Características físico-químicas e respectivos métodos utilizados para análises dos óleos da polpa e da amêndoa do fruto da macaúba. 60
Tabela 7- Teste inicial das condições catalíticas do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ $_{calcinado}$ e proporções do óleo de soja e metanol. 61
Tabela 8- Catalisadores, razão molar OAM:metanol e quantidade de catalisador utilizada nas reações de transesterificação. 61
Tabela 9- Composição química elementar (% em massa) para o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$. Os valores para cada amostra são normalizados para um teor global, incluindo todos os elementos menores, para completar 100% de massa. 70
Tabela 10- Parâmetros Mössbauer obtidos a partir a 150 K. 75
Tabela 11- Características físico-químicas dos óleos da amêndoa e da polpa de macaúba. 82
Tabela 12- Testes catalíticos realizados para o óleo de soja, variando razão molar óleo:álcool e proporção do catalisador, tendo como fator-resposta o tempo reacional. 84
Tabela 13- Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel reportados na literatura e suas condições reacionais. 86
Tabela 14- Resultado da aplicação dos materiais em reações de transesterificação com o OAM e metanol. 87
Tabela 15- Parâmetros obtidos para o biodiesel do OAM e referências segundo a Resolução ANP n° 45 de 2014. 91
Tabela 16- Principais ésteres metílicos após transesterificação do óleo da amêndoa de macaúba. 93
Tabela 17- Resultado da análise por FRX dos catalisadores após cada ciclo reacional e antes do uso. Os valores são normalizados para 100% de massa. 96

LISTA DE SIGLAS

AGL- Ácido Graxo Livre

ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOAC- Association of Official Analytical Chemists

ASTM- American Society for Testing and Materials

BET- Método de área superficial **B**runauer, **E**mmett, **T**eller

CCD- Cromatografia em Camada Delgada

CDTN- Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

CFC- Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada

CG- Cromatografia Gasosa

CNPE- Conselho Nacional de Política Energética

CTA- Centro Tecnológico Aeroespacial

DRX- Difratometria de Raios X

DTA- "Dferencial Thermogravimetric Analysis" (Análise Térmica Diferencial)

DTG- Temogravimetria Derivada

EDS- Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

EM- Espectroscopia de Massa

EUA- Estados Unidos da América

FRX- Fluorescência de Raios X

FT- Fischer e Tropsch

HC- Campo Coercivo

IATA- "International Air Transport Association" (Instituto Internacional de Transporte Aéreo)

ICEx- Instituto de Ciências Exatas

IV- Espectroscopia de Infravermelho

JCPD- Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

Mr- Magnetização Remanescente

Ms- Magnetização de Saturação

OAM- Óleo da Amêndoa da Macaúba

OPM- Óleo da Polpa de Macaúba

PLS- Projeto de Lei do Senado

RDC- Resolução de Diretoria Colegiada

SPK- "Synthesized Paraffinic Kerosine" (Querosene Parafínico Sintético)

SIP- "Synthesized Iso Paraffinic" (Querosene Isoparafínico Sintético)

TG- Termogravimetria

TGA- "Thermogravimetric Analysis" (Análise Termogravimétrica)

UFMG- Universidade Federal de Minas Gerais

UFU- Universidade Federal de Uberlândia

UFVJM- Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

UV-VIS- Radiação Ultravioleta e Visível

VSM- "Vibrating Sample Magnetometer" (Magnetometria de Amostra Vibrante)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 25

2. OBJETIVOS 29

2.1. Geral 29

2.2. Específicos 29

3. REFERENCIAL TEÓRICO 31

3.1. Biodiesel e suas diretrizes 31

3.2. Matérias-primas para produção de biodiesel 34

3.3. Processos catalíticos 37

3.3.1. Suportes inorgânicos 45

3.3.1.1. Sílica 45

3.3.1.2. Aluminossilicatos 47

3.3.1.3. Óxidos de ferro 48

3.3.2. Métodos de síntese de catalisadores heterogêneos 53

4. METODOLOGIA 55

4.1. Preparo dos componentes do catalisador heterogêneo 55

4.1.1. Sílica 55

4.1.2. Síntese do óxido de ferro magnético 55

4.2. Síntese do catalisador heterogêneo SiO_2/KI/γFe_2O_3 56

4.3. Caracterização dos materiais preparados- sílica, óxido de ferro e SiO_2/KI/γFe_2O_3 57

4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) 57

4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão 57

4.3.3. Fluorescência de raios X (FRX) 57

4.3.4. Espectroscopia de infravermelho (IV) 58

4.3.5. Difração de raios X (DRX) 58

4.3.6. Espectroscopia Mössbauer 58

4.3.7. Magnetometria de amostra vibrante (VSM) 58
4.3.8. Análise termogravimétrica (TGA) 59
4.3.9. Área superficial BET 59
4.4. Tempo de calcinação do catalisador SiO_2/KI/γFe_2O_3 59
4.5. Óleos fontes de triacilgliceróis 59
4.6. Reações de transesterificação 60
4.7. Caracterização dos ésteres do óleo da amêndoa da macaúba produzidos com o catalisador SiO_2/KI/γFe_2O_3 62
4.8. Processos de reutilização do catalisador SiO_2/KI/γFe_2O_3 63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 65
5.1. Síntese dos materiais precursores e dos catalisadores 65
5.1.2. Caracterização dos materiais preparados 67
5.1.2.1. MEV/EDS 67
5.1.2.2. MET 68
5.1.2.3. FRX 70
5.1.2.4. Análise de IV 70
5.1.2.5. Difração de raios X 72
5.1.2.6. Espectroscopia Mössbauer 73
5.1.2.7. VSM 75
5.1.2.8. Análise termogravimétrica 76
5.1.2.9. Área superficial BET 79
5.2. Efeito do tempo de calcinação do catalisador 80
5.3. Caracterização da biomassa precursora 81
5.4. Reações de transesterificação 83
5.5. Caracterização do biodiesel produzido com catalisador SiO_2/KI/$\gamma Fe_2O_{3calcinado}$ e OAM .. 91
5.6. Reutilização do catalisador 94
6. CONCLUSÃO 97

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 99

APÊNDICE A- TESTES CATALÍTICOS COM SÍLICA, ÓXIDO DE FERRO E KCl, KBr E KF.. 113

METODOLOGIA 113

RESULTADOS E DISCUSSÕES 114

APÊNDICE B- DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS E BIODIESEL DE MACAÚBA 121

1. Índice de peróxido 121

2. Índice de saponificação 121

3. Índice de acidez 122

4. Viscosidade 123

5. Teor de água 123

6. Densidade relativa 124

APÊNDICE C- MICROGRAFIAS DE MEV PARA OS DEMAIS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CATALISADORES 125

APÊNDICE D- MICROGRAFIAS DE MET PARA OS CATALISADORES 129

APÊNDICE E- PADRÕES DE DRX DOS DEMAIS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CATALISADORES 131

APÊNDICE F- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N_2 E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS PARA OS DEMAIS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CATALISADORES. 133

APÊNDICE G- CROMATOGRAMA E ESPECTROS DE MASSAS OBTIDOS PARA O BIODIESEL DO ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA 135

Cromatograma 135

Espectros de massa relacionados 135

APÊNDICE H- CROMATOGRAMA E DADOS DA ESPECTROSCOPIA DE MASSA DOS BIODIESEL DO ÓLEO DE SOJA OBTIDOS APÓS CADA CICLO DE REUTILIZAÇÃO 139

ANEXO A- TABELA DE ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL CONFORNE RESOLUÇÃO ANP Nº 45 DE 25/08/2014 141

1. INTRODUÇÃO

A determinação de pautas sobre o meio-ambiente tem impulsionado a busca e o interesse por fontes alternativas de energia consideradas mais limpas, principalmente as derivadas de materiais renováveis. Essa tendência confronta as principais fontes energéticas utilizadas atualmente, o petróleo, o gás natural e o carvão mineral, todas de origem fóssil, não renovável. O advento de outras fontes, como hidrogênio, vento, sol, água e biomassas, direciona à alternativas de menor impacto sobre o ambiente natural. Os combustíveis produzidos a partir de biomassas, como etanol e biodiesel, têm sido usados em larga escala há algum tempo e espera-se que ainda ganhem participação maior na matriz energética global. No Brasil, destaca-se o etanol, que já tem seu mercado consolidado, e o biodiesel, cuja produção vem crescendo a cada ano, não somente no contexto nacional, mas, também, em vários outros países. Esforços no sentido de tornar o biodiesel tecnologicamente ainda mais viável e economicamente competitivo no mercado vêm sendo feitos, desde por redução de impostos para a produção industrial ao estabelecimento de taxas mínimas para a comercialização, na forma do biocombustível adicionado ao petrodiesel (GUERREIRO *et al.*, 2010).

Ainda há alguns desafios a considerar na produção industrial, principalmente o alto preço para o controle de qualidade do produto e da matéria-prima. A consolidação do biodiesel no mercado de combustíveis passa também pelo desenvolvimento tecnológico das fases de produção, entre outros fatores políticos, econômicos e sociais, este último, em particular, relacionado à produção da biomassa. A principal rota químico-industrial de produção é a transesterificação de triacilgliceróis com um álcool, geralmente o metanol, na presença de um catalisador homogêneo básico. Esse processo que gera grandes quantidades de efluentes aquosos que demandam tratamento antes do descarte ao ambiente e o catalisador homogêneo não é recuperável, para que possa ser usado em ciclos reacionais subsequentes (GARCIA *et al.*, 2008). É uma via que não está de acordo com a Ecologia Industrial e a Química Verde, que dentre outros conceitos, defendem processos com economia atômica e minimização da geração de resíduos tóxicos.

Visando um processo mais limpo, a catálise heterogênea preceitua a solução para tais questões da tecnologia industrial. A possibilidade de reutilização do catalisador e a redução da geração de efluentes torna o processo ambientalmente mais sustentável. Pode-se, assim, pensar que os problemas associados a catálise homogênea seriam prontamente solucionados com a substituição do catalisador homogêneo pelo heterogêneo. Na prática, não

é tão simples assim: os catalisadores heterogêneos reportados na literatura (KAWASHIMA *et al.*, 2009, LIU *et al.*, 2007, SANTÓRIO *et al.*, 2016, SAMART *et al.*, 2009, ZHOU *et al.*, 2013) também têm algumas desvantagens: tempo reacional mais elevado, em alguns casos condições reacionais mais drásticas (temperatura e pressão), acréscimo de uma operação unitária ao processo para a separação do catalisador heterogêneo, comumente, por filtração ou centrifugação. No centro das atuais pesquisas científicas sobre o assunto, está o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo "ideal", cujo custo de produção seja viável, além de apresentar todas as características químicas favoráveis aos processos ambientalmente amigáveis. Os principais esforços estão voltados à busca de novos suportes inorgânicos, ou a associação deles, que possam ser modificados por compostos quimicamente ativos de forma eficiente, com boa área superficial, alta estabilidade química e melhores características físico-químicas. Além disso, o aprimoramento das alternativas de separação, com a agregação de propriedades magnéticas, pode tornar esse catalisador tecnologicamente mais interessante.

Dentre os principais suportes inorgânicos utilizados na catálise heterogênea, destacam-se os silicatos, aluminatos e aluminossilicatos. A sílica (SiO_2), composto de relativa abundância, pode ser amplamente encontrada na natureza (em areias, por exemplo) ou preparada em laboratório. Também ocorre como rejeito da mineração. A sílica pode ser funcionalizada para gerar sítios básicos ou ácidos e, ainda, formar compósitos magnéticos na associação com óxidos de ferro de estrutura ferrimagnética, permitindo a facilitação dos processos de separação final e a reutilização do catalisador heterogêneo na produção de biodiesel.

Ainda há muito a se conhecer sobre o mecanismo químico de ação e o emprego de todos esses materiais como catalisadores heterogêneos em reações químicas de produção de biodiesel. A associação de silicatos com óxido de ferro magnético poderá indicar ou ser a chave para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que agreguem eficiência química, baixo tempo reacional, possibilidade de reciclagem e reutilização em vários ciclos sucessivos, a custos operacionais substantivamente mais baixos e de menor agressividade ambiental do que pela tradicional rota química homogênea.

O desenvolvimento de novas rotas químico-industriais e de novos catalisadores, com matérias-primas de baixo custo, tem como principal objetivo alcançarem-se processos mais sustentáveis e menos dispendiosos, a fim de tornar o biodiesel um produto energeticamente mais eficiente e economicamente mais competitivo. Incentivos governamentais, marcos regulatórios e políticas de metas para o estímulo ao uso do

biocombustível são caminhos para se superar alguns obstáculos e desafios para a consolidação do biodiesel no Brasil.

O trabalho aqui proposto, de preparação, caracterização e testes químicos de sistemas catalíticos à base de sílica, óxido de ferro e iodeto de potássio tem perspectivas particularmente promissoras para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos magnéticos, para uso em reações de produção de biodiesel, a partir do óleo da macaúba, planta nativa da flora brasileira, e de óleo de soja.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O principal objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento e nos testes, em escala de bancada, de um novo catalisador magnético à base de sílica, funcionalizada com KI e em associação com óxidos de ferro magnéticos (γFe_2O_3), para utilização em processos químicos de produção de biodiesel, por transesterificação de triacilgliceróis de óleos vegetais.

2.2. Específicos

(i) Avaliar a influência da adição de KI na geração de sítios ativos no suporte de sílica;
(ii) Avaliar o papel de um óxido de ferro magnético como facilitador na etapa de separação magnética do catalisador heterogêneo do meio reacional;
(iii) Avaliar a atividade catalítica dos materiais à base de sílica e a eficiência da reação de conversão de triacilgliceróis do óleo de soja em ésteres da mistura biodiesel;
(iv) Verificar a viabilidade do catalisador sintetizado em reações de transesterificação a partir dos óleos da polpa e amêndoa de macaúba;
(v) Avaliar a influência da razão volumétrica óleo:metanol no tempo de formação catalítica dos ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel);
(vi) Avaliar a influência da proporção de catalisador no meio reacional, para a produção de biodiesel;
(vii) Avaliar o re-uso do catalisador sintetizado;
(viii) Avaliar o teor de éster e características físico-químicas do biodiesel produzido.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Biodiesel e suas diretrizes

A matriz atual do consumo global de energia é dominada por combustíveis fósseis (petróleo, gás, carvão), fontes não renováveis, cuja queima vem acompanhada das conhecidas consequências ambientais, sobretudo em razão das emissões de gases poluentes, como CO_x, SO_x e NO_x, para a atmosfera, gerando preocupação com as alterações climáticas (LIEW *et al*., 2014). Com base no consumo de energia delineado nos últimos anos, as reservas atualmente disponíveis de petróleo e gás natural são suficientes para suportar o consumo por cerca de cinco décadas (BP, 2016).

A pesquisa e o desenvolvimento tecnológico voltados a fontes alternativas de energia, como solar, eólica e biocombustíveis, que causam impactos consideravelmente menores ao ambiente natural do que as fontes fósseis, vêm sendo amplamente estimulados por governos e pelo setor produtivo empresarial, destacadamente nos últimos anos (LONG e JI, 2016).

Há razões objetivas para se reconhecer o alto potencial das fontes de energia baseadas na biomassa, os denominados biocombustíveis, muito particularmente nas áreas tropicais, onde há abundância de luz, calor, terra e água. Biodiesel e bioetanol[1] são biocombustíveis interessantes, sob diversos pontos de vista: (i) do valor de mercado, pela crescente demanda, por consumidores individuais ou por grandes empresas, para uso em máquinas de grande porte ou em plantas industriais; (ii) por consistência estratégica com a política energética, pelos governos e pelo setor empresarial privado e (iii) pelos efeitos substancialmente menores sobre as alterações antrópicas ao ambiente natural, com menor contribuição ao acúmulo de monóxido de carbono, dióxido de enxofre e materiais particulados residuais na atmosfera, em relação à gasolina, ao petrodiesel ou a outros combustíveis fósseis (GUERREIRO *et al.*, 2010).

Conceitualmente, o biodiesel é definido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir da transesterificação e/ou esterificação de

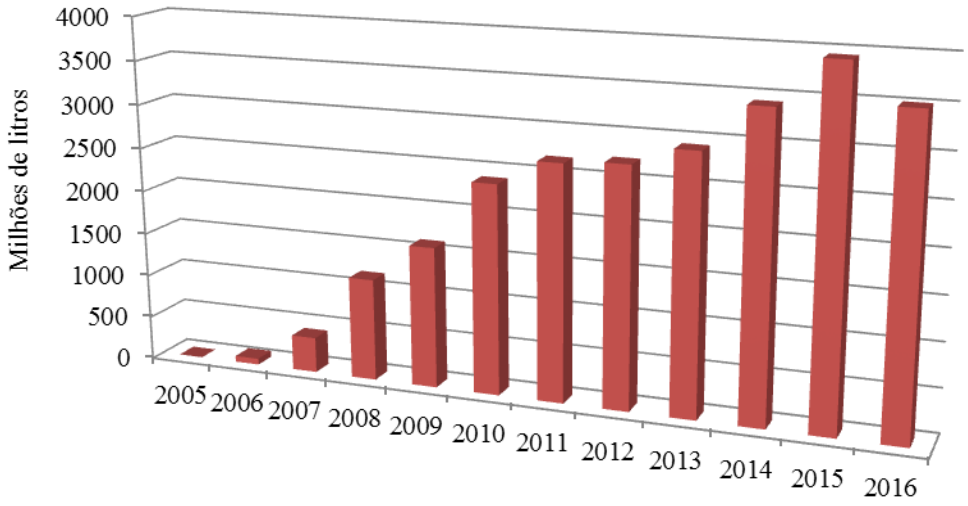
[1]Os termos “bioetanol” ou simplesmente “etanol” poderão ser indistintamente usados neste texto para designar etanol derivado da biomassa.

matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante da Resolução n° 45/2014 (ANP, 2014).

A elevada demanda por fontes renováveis de energia para substituir a utilização de combustíveis fósseis, políticas, legislações e programas de implementação do biodiesel vêm impulsionando muitas pesquisas científicas e tecnológicas no desenvolvimento desse biocombustível. Buscam-se, especialmente, matéria-prima de menor custo, aprimoramento de processos de produção, melhoria da qualidade do biodiesel e a possibilidade de misturas mais elevadas com combustíveis de petróleo (ANUAR e ABDULLAH, 2016).

O Brasil, segundo maior produtor e maior consumidor de biodiesel do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, absorve toda a produção doméstica, diferentemente do vizinho sul americano, a Argentina, que exporta grande parte de sua produção (REN21, 2015). Em 2015, o Brasil produziu 3,9 bilhões de litros (Figura 1), enquanto os EUA produziram 4,8 bilhões de litros. Até novembro de 2016 houve um decréscimo de 3,5% da produção de biodiesel no Brasil, se comparado ao mesmo período de 2015 (BRASIL, 2016).

Figura 1- Produção anual de biodiesel no Brasil, de 2005 a novembro de 2016.



Fonte: BRASIL, 2016.

A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira é, atualmente, feita pela adição de 7% (B7; proporção em volume) de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo o território nacional. Em março de 2016, foi sancionado o Projeto de Lei pelo Senado Federal (PLS) nº 613/2015, que eleva a mistura de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor para 8% (B8), a partir de 23 de março de 2017. O novo percentual incentiva a produção de biodiesel,

reduz as importações de óleo diesel e favorece a agricultura familiar e o agronegócio brasileiro. A proposta estabelece uma mistura para 9% (B9) em até dois anos após a sanção da lei e 10% (B10), no prazo de três anos (Figura 2). A norma ainda autoriza o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a elevar compulsoriamente a proporção volumétrica de biodiesel na mistura, na rede de distribuição ao consumidor, para 15%, caso os testes validem a eficiência do combustível em motores de veículos e em motores estacionários (BRASIL, 2016).

No Brasil, ao longo dos anos, vários desafios foram enfrentados e superados no setor bioenergético. Sobre pilares sólidos, conseguiu-se consolidar um programa de energia baseado em fontes renováveis, que concilia, sinergicamente, segurança energética com inclusão social, sustentabilidade e geração de emprego e renda. Contudo, o setor ainda depende de iniciativas estimuladas pelo setor público e de inovações tecnológicas para seguir crescendo (PETERSON, 2015).

Figura 2- A evolução da proporção de biodiesel adicionado ao diesel mineral, no Brasil.

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2013.

Seguindo a mesma tendência do estímulo ao uso de combustíveis mais limpos, o setor da aviação também passa por alterações. Estima-se que a produção da indústria da aviação cresça cerca de 5% ao ano até 2030, proporcionando um aumento correspondente do consumo de combustível e das emissões de gases na atmosfera (ROSILLO-CALLE *et al.*, 2012). O principal combustível utilizado na propulsão de aeronaves é o querosene de petróleo, que é responsável por cerca de 3% das emissões totais de gases de efeito estufa do planeta; esse valor de emissões chega a 12%, quando se consideram somente as atividades relativas ao

transporte de passageiros (SIMONI, 2013). O Instituto Internacional de Transporte Aéreo (IATA) comprometeu-se a aumentar a eficiência do uso de combustível até 2020 em 1,5% ao ano e reduzir as emissões correspondentes em 50%, até 2050 (IATA, 2016), em relação aos índices atuais. O bioquerosene, produzido de fonte renovável, da biomassa, é um importante fator de redução da dependência de combustível fóssil (CREMONEZ *et al*., 2015).

A resolução nº 20/2013 da ANP define como bioquerosene de aviação os combustíveis derivados de biomassa, renováveis, destinados ao consumo em turbinas de aeronaves, produzido pelos processos que atendam o estabelecido no Regulamento Técnico ANP nº 01/2013 (ANP, 2013). Cumprindo-se os critérios reguladores, o bioquerosene é considerado um combustível complementar ao querosene de origem fóssil, por apresentar características físicas e químicas tecnicamente equivalentes (BONASSA *et al*., 2014). Atualmente, a American Society for Testing and Materials- ASTM adota critérios rigorosos para a aceitação de misturas de biocombustíveis com o querosene de aviação de origem fóssil. Apenas os combustíveis parafínicos, SPK (synthesized paraffinic kerosine), chamado de querosene parafínico sintético, e o isoparafínico, SIP (synthesized iso paraffinic) podem ser misturados ao querosene de aviação. A ANP regulamenta o uso voluntário de SPK e SIP através da Resolução ANP nº 63/2014 (ANP, 2014). As principais rotas químico-industriais para a produção de bioquerosene para aviação foram reportadas por Neuling e Kaltschmitt (2015).

O bioquerosene (oxigenado), ou biodiesel leve, pode ser obtido de óleos vegetais, de preferência àqueles ricos em ácidos graxos de cadeias curtas, submetidos à transesterificação, passado por processos de purificação para separação dos ésteres mais pesados (BATISTELA et al., 2013). Os subprodutos obtidos na etapa anterior podem ser submetidos a uma reação de descarbonilação obtendo-se hidrocarbonetos, que possuem composição similar ao do querosene fóssil (NEULING e KALSCHMITT, 2015). Na década de 1980 foram realizados voos experimentais com o biodiesel leve, homologado na época como Prosene. Foi constatado pelo Centro Tecnológico Aeroespacial- CTA, a perda de 10% de potência da aeronave, além da menor estabilidade térmica do biocombustível, o que poderia ser resolvido com uso de aditivos (CTA, 2002; SIMÕES, 2004).

3.2. Matérias-primas para produção de biodiesel

A princípio, toda substância que contém triacilgliceróis em sua composição pode ser usada para a produção de ésteres de ácidos graxos. Os triacilgliceróis são encontrados em

óleos vegetais e gorduras animais, além de óleos e gorduras residuais. Ácidos graxos também podem ser utilizados como fonte de produção de ésteres, através de reações de esterificação catalisadas por ácidos (VERMA e SHARMA, 2016).

A produção de biodiesel de qualidade a partir de óleo vegetal passa por uma série de processos químicos, o que depende do tipo de matéria-prima, da biomassa precursora. A composição química do óleo afeta parâmetros do processo, como: tipo de catalisador, pureza do produto final e rendimento (ANUAR e ABDALLAH, 2016).

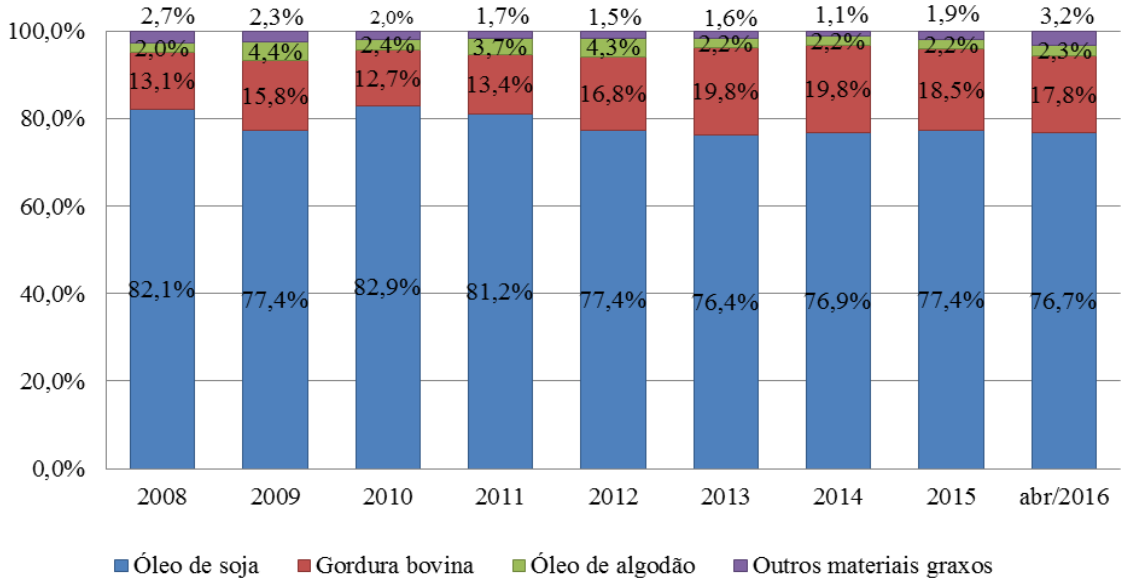
A análise da composição química do óleo constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar de qualidade da biomassa precursora e de seus produtos de transformação. O óleo bruto é o que resulta da fase final de extração, sem sofrer qualquer outro processamento adicional. Após ser submetido a um processo de refinamento, antes da sua venda, passa a ser designado “óleo refinado” (PARENTE, 2003). Os óleos vegetais brutos contêm de 90 a 98% de triacilgliceróis, além de monogliceróis, digliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, tocoferóis, água e outras impurezas, que determinam os parâmetros de qualidade importantes do biodiesel final (SATYARTHI, 2009). As composições químicas variam de acordo com aspectos geográficos da ocorrência nativa, das condições relativas ao solo e clima, dos métodos do cultivo agrícola e das condições de armazenamento (AKBAR *et al.*, 2009). Quatro tipos de cultura dominam claramente as fontes de biomassa globalmente utilizadas para a produção de biodiesel, que correspondem aos óleos industrialmente mais processados: soja, colza, palma e girassol (BHUIYA *et al.*, 2015).

O biodiesel produzido no Brasil é majoritariamente oriundo do óleo de soja (mais de 70% da produção) (Figura 3), perfil que se repete ao longo dos anos, seguido de gordura bovina. A utilização de outras matérias-primas segue em estudo, contudo aparecem de maneira mais discreta no cenário nacional (ANP, 2016).

A ampliação das alternativas de uso de outras fontes de matérias-primas é um desafio recorrente, principalmente na busca de redução de custos de produção e da diversificação geográfica do parque industrial do biodiesel, que ora se concentra especialmente no Sul e no Centro-Oeste do Brasil, regiões de maior produção de soja (MENEZES, 2016). No ano de 2008, o Governo Federal estimulou intensamente a produção da mamona e do pinhão-manso como fornecedoras de óleo para biodiesel. Segundo especialistas da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), houve precipitação da decisão de se lançar programas, antes de um estudo mais completo sobre as viabilidades econômica, social e de sustentabilidade. O programa de diversificação com as novas plantas oleaginosas não se consolidou como se pretendia, inclusive por falta de capacitação dos

produtores e de avaliações da qualidade do óleo, da maturação dos frutos na planta e da produtividade em óleo (ROVERE *et al.*, 2009).

Figura 3- Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, de 2008 a abril de 2016.



Fonte: BRASIL, 2016

Os óleos de algumas plantas nativas (e.g., pequi, buriti, macaúba) e de culturas não alimentares apresentam bons resultados, em escala de laboratório, para a produção de biodiesel. Muitas dessas culturas são base para atividades extrativistas; não há plantios comerciais que permitam avaliar com precisão as suas potencialidades econômicas (BHUIYA *et al.*, 2015). Em razão da alta produtividade em volume de óleo por hectare plantado, os frutos de palmeiras, como a macaúba (*Acrocomia aculeata*), são considerados a matéria-prima mais promissora e viável para o setor bioenergético (SILVA *et al.*, 2016).

Os estudos sobre o potencial energético da palmeira da macaúba ganharam atenção especial na década de 1980, com a implementação do Pró-óleo, programa brasileiro que estimulou a produção de óleos vegetais em larga escala, para contrabalancear os altos preços do petrodiesel (ITURRA, 2003). Passado esse momento inicial, as pesquisas sobre a macaúba perderam força. Apenas a partir de 2005, com a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, com a Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, tornando obrigatória a comercialização de cotas de biodiesel ao diesel de petróleo, foi que as pesquisas sobre o

potencial bioenergético da macaúba foram retomadas (EVARISTO *et at*., 2009; FILHO *et al*., 2012).

A produção de biodiesel proveniente da macaúba, quando comparada com outras matérias-primas, ainda é elementar (CÉSAR *et al*., 2015), sendo que apenas em 2013, ainda timidamente, aparece nas estatísticas oficiais de produção nacional. O Sudeste do Brasil, nesse mesmo ano, teve apenas 0,01% do biodiesel produzido oriundo do óleo da macaúba (BRASIL, 2015). Apesar disso, a planta foi identificada como uma cultura que pode ser estimulada para, potencialmente, vir a atender a indústria de biodiesel no país. Um dos motivos está relacionado aos índices de produtividade de óleo, que varia de 4 a 6 ton ha^{-1} (CÉSAR *et al*., 2015), enquanto a produtividade de óleo de soja é de aproximadamente 0,56 ton ha^{-1} (EMPRAPA, 2015), maior provedora de óleo para a produção de biodiesel no Brasil (Figura 3). Além disso, a macaúba atinge uma produtividade elevada após 4 anos de crescimento, mantém a produção por mais de 100 anos, é bem tolerante a pragas e a variações de temperatura e tem habilidade de crescer em áreas de baixa pluviosidade, com relativa tolerância a estresses hídricos moderados (DÍAZ *et al*., 2014; EVARISTO *et at*., 2009). A exploração econômica de frutos da *A. aculeata* tem sido em escala restrita; a colheita é principalmente na forma extrativista (CÉSAR *et al*., 2015).

Em razão da atividade fotossintética, em todo seu ciclo a palmeira da macaúba promove redução, por absorção metabólica, de aproximadamente 10×10^6 g ha^{-1} de CO_2 (CÉSAR *et al*., 2015). É um valor correspondente a três vezes o de soja (que absorve $3{,}52 \times 10^6$ g ha^{-1}), embora seja significativamente menor, aproximadamente um terço, da absorção da palma (dendê; $29{,}3 \times 10^6$ g ha^{-1}) (GONZALEZ *et al*., 2008).

O cultivo da macaúba e a sua destinação para a produção de biodiesel devem ser cuidadosamente planejados, mas, uma vez estabelecidos, oferecem oportunidades para os pequenos agricultores, além de propiciar benefícios para o setor de biocombustíveis nos âmbitos ambiental, econômico e social.

3.3. Processos catalíticos

A catálise é um fenômeno pelo qual os produtos das reações químicas são formados em taxas mais elevadas na presença de pequenas quantidades de uma determinada substância, o catalisador, que promove o aumento da taxa global de uma reação, embora não altere as condições termodinâmicas do equilíbrio químico (DEUTSCHMANN *et al*., 2009). O

catalisador acelera uma reação por um mecanismo alternativo, com uma energia de ativação mais baixa do que o caminho original. A maior parte dos catalisadores é sólida ou líquida, embora possam ser também gasosos. A reação catalítica é um processo cíclico e, por um modelo simplificado, o(s) reagente(s) e o catalisador estabelecem um estado de transição, criando uma via para a transformação no(s) produto(s). Completada a reação, o catalisador é regenerado e novo ciclo pode ser iniciado (CIOLA, 1981).

Os processos catalíticos são de grande importância para inúmeros setores industriais: químico, eletrônico, petrolífero, agrícola e farmacêutico. Mais de 90% dos produtos químicos disponíveis no mercado são oriundos, de alguma forma, de processos químico-catalíticos (BUSACA *et al.*, 2011). Essa forte dependência está diretamente relacionada aos benefícios que a catálise proporciona, incluindo redução de custos, economia de tempo e menor geração de resíduos (ARMOR, 2011).

A catálise é um dos 12 princípios da Química Verde (Tabela 1), sendo que o seu desenvolvimento tecnológico segue como alvo para processos de fabricação ambientalmente corretos e sustentáveis (MANAHAN, 2012). Aponta para uma concepção de síntese química mais racional, permitindo rotas mais curtas para produtos de alto valor, minimizando a emissão de poluentes (BUSACA *et al.*, 2011).

A importância desse tema é notável na química, visto o expressivo número de trabalhos sobre catálise que motivaram concessão de prêmios Nobel de química nos últimos 40 anos. São trabalhos como o pioneiro de Ziegler e Natta, na síntese de polímeros (1963), o de Wilkinson e Fischer, com compostos organometálicos (1973), as metodologias de hidrogenação e oxidação assimétrica, de Knowles, Noyori e Sharpless (2001), o de metátese, de Chauvin, Grubbs, Schrock (2005), e a contribuição mais recente, o reconhecimento de Heck, Negishi e Suzuki, para as reações de acoplamento cruzado (2010) (BUSACA *et al.*, 2011).

No setor industrial, existem diversas reações químicas com variados processos catalíticos. Mais genericamente, os catalisadores podem ser químicos ou enzimáticos e, dependendo das fases de agregação envolvidas no processo, são classificados em homogêneos e heterogêneos (DEUTSCHMANN *et al*., 2009).

Tabela 1- Os 12 princípios da Química Verde.

Princípio	Conceito
1. Prevenção	Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou "limpá-lo" após sua geração.
2. Economia de átomos	Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final
3. Síntese de produtos menos perigosos	Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
4. Desenho de produtos seguros	Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
5. Solventes e auxiliares mais seguros	O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
6. Busca pela eficiência de energia	A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
7. Uso de fontes renováveis de matéria-prima	Sempre que técnica- e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis.
8. Evitar a formação de derivados	A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9. Catálise	Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
10. Desenho para a degradação	Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição	Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes	As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Fonte: LENARDÃO *et al.*, 2003

A catálise é homogênea se o catalisador e os reagentes formam uma fase comum (ZABETI *et al.*, 2009). As mais importantes vantagens da catálise homogênea são, mais comumente, a possibilidade de obtenção de elevadas atividades, em condições brandas de temperatura e pressão, o que facilita o manuseio dos equipamentos e diminui gastos energéticos. Por outro lado, um dos maiores problemas da catálise homogênea é a dificuldade da separação do catalisador que está presente na mesma fase dos produtos. Usualmente, a separação dos componentes requer operações térmicas, como a destilação, que podem levar à decomposição do catalisador e também às transformações indesejadas dos produtos, além do elevado consumo de energia (CHOUHAN, 2011). Um exemplo de reação de catálise homogênea é a oxidação de tolueno em ácido benzóico, em meio com Co e Mn (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009). Outros exemplos de reações catalisadas em meio homogêneo são listados na Tabela 2.

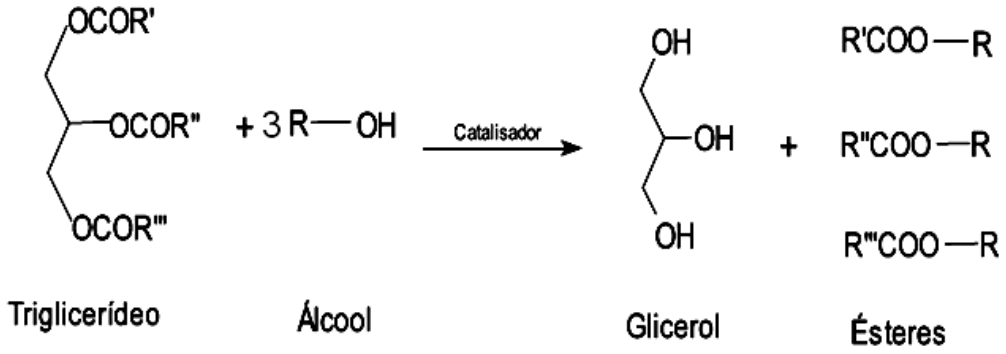
Tabela 2- Importantes reações catalíticas homogêneas.

Processo	Reagente	Produtos	Catalisador
Carbonilação	1. Metanol e CO 2. Acetato de metila e CO	1. Ácido acético 2. Anidrido acético	1. Rh ou Co 2. Rh
Hidrogenação	Alceno, cetona ou aldeído e H_2	Alcano ou álcool	Rh, Co, Ni
Polimerização	Etileno, propileno, etc	Polímeros	Ti e Zr com Al; Cr
Reações assimétricas	Principalmente alcenos com outros reagentes apropriados	Produtos quirais	Rh, Ru, Ir, Cu, Ti, Mn, Co, Os, La, etc

Fonte: adaptado de BHADURI e MUKESH (2000)

O biodiesel, em particular, é industrialmente obtido pela via química mais comum: a reação de transesterificação de triacilgliceróis de óleos vegetais ou de gordura animal com um álcool alifático de cadeia curta (metanol, etanol, propanol ou butanol), em presença de um catalisador homogêneo alcalino (GARCIA *et al.*, 2008; MEHER *et al.*, 2006), para formar ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (subproduto), conforme a reação química geral (Figura 4).

Figura 4- Reação de transesterificação de triacilglicerol para produção da mistura de ésteres graxos de ácidos (biodiesel).



Os hidróxidos de cátions alcalinos, como NaOH e KOH, são os mais usados nas reações de produção industrial de biodiesel (MEHER *et al.*, 2006). A vantagem é que o processo químico pode ser realizado em condições mais brandas, em reação química que se completa em tempo relativamente curto. Entretanto, se os reagentes, como álcool e triacilgliceróis, se não forem anidros, formam-se quantidades expressivas de sabão, em reações químicas paralelas de saponificação, reduzindo a formação de ésteres. A proporção de sabão formado pode ser alta, também, em circunstâncias em que o óleo vegetal tenha alta proporção de ácidos graxos livres (alto índice de acidez, expresso pela quantidade de KOH para neutralizar a acidez do meio, dada em mg KOH g^{-1}) (SEMWAL *et al.*, 2011). Do ponto de vista industrial, a produção de biodiesel via catálise básica homogênea tem outros inconvenientes: (i) requer etapas de lavagem e purificação do produto, para se chegar ao padrão de qualidade exigido para o produto; (ii) dificuldade de se remover sódio e potássio residuais e (iii) separação do biodiesel e do glicerol, etapa que ainda precisa ser otimizada, na linha da planta industrial (SEMWAL *et al.*, 2011).

Os contornos das limitações da aplicação da catálise alcalina em óleos contendo quantidades elevadas de ácidos graxos livres são reportados em estudos que descrevem processos em duas etapas para a produção de biodiesel (CORRO *et al.*, 2010), em reações consecutivas: (i) os ácidos graxos livres são, primeiramente, convertidos a ésteres, por pré-tratamento com metanol, utilizando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) (CORRO *et al.*, 2010) ou ácido fosfórico (H_3PO_4) (BERCHMANS *et al.*, 2008) como catalisadores e (ii) o produto esterificado, com índice de acidez inferior a 2 massa%, é utilizado na reação de transesterificação com catalisador alcalino.

O desafio da pesquisa tecnológica está voltado, sobretudo, para o desenvolvimento de processos químicos mais eficientes, que impliquem custo industrial mais

baixo, produto de melhor qualidade e menor ameaça à contaminação ambiental, por efluentes da indústria. O estudo de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação ganha importância muito especial, na medida em que minimizam alguns dos inconvenientes das vias químico-industriais mais convencionais (JANAUN *et al.*, 2010).

A catálise heterogênea envolve sistemas em que o catalisador e os reagentes estão em fases físicas diferentes. Catalisadores heterogêneos típicos são sólidos inorgânicos tais como metais, óxidos, sulfetos e sais de metal, mas podem também ser materiais orgânicos, como os hidroperóxidos orgânicos e trocadores iônicos (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009). São processos largamente aplicados na indústria, em razão dos importantes benefícios proporcionados às rotas químicas, podendo-se citar: a melhoria da seletividade, a separação fácil do catalisador do meio reacional e a redução de resíduos (BORGES e DÍAZ, 2012). Na indústria do petróleo, por exemplo, as zeólitas, por apresentarem grande diversidade de formas e arranjos atômico-estruturais, são consideradas um dos catalisadores mais importantes, por contribuírem com maior rendimento e seletividade nas reações de produção de gasolina, gás liquefeito e de outros produtos da indústria petroquímica (SILVESTRE *et al.*, 2012).

A reação de hidrogenação é um exemplo clássico de catálise heterogênea, também conhecida como reação de Sabatier-Senderens. Foi descoberta no século XIV e baseia-se na adição de hidrogênio molecular a uma ligação dupla ou tripla, sob ação de um catalisador de níquel, platina ou paládio (ZINI e VON HOLLEBEN, 1992). A petroquímica, aplica a hidrogenação catalítica no processo de hidrotratamento para remoção de impurezas como enxofre, nitrogênio, cloretos e olefinas insaturadas, presentes nos combustíveis destilados (e.g., nafta, querosene e diesel) (GARCIA *et al.*, 2009).

Há uma constante busca no desenvolvimento de materiais com propriedades químicas e físicas mais adequadas à preparação de novos catalisadores. Por premissa, os novos materiais devem ser relativamente de fácil obtenção, a partir de precursores naturalmente abundantes, terem custo baixo, serem passíveis de modificação e funcionalização por rotas químicas simples, para a adição de sítios ácidos e/ou básicos, e terem propriedades magnéticas, por exemplo, que permitam sua remoção do meio líquido pós-reacional com um campo magnético. Trata-se de uma procura que coloca os catalisadores heterogêneos em um patamar elevado da pesquisa científica e do desenvolvimento tecnológico, em diversos setores da produção de bens industriais.

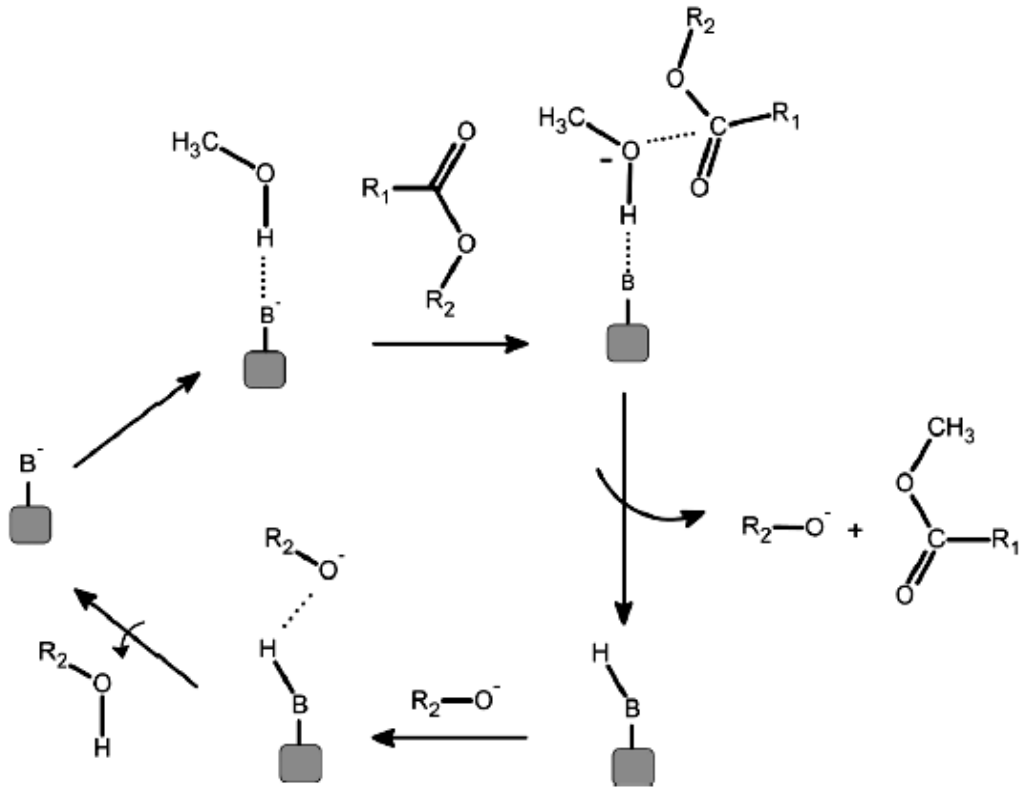
Na síntese de biodiesel três tipos de catalisadores heterogêneos químicos podem ser usados na reação de transesterificação: (i) com caráter ácido, (ii) com caráter básico e (iii)

catalisadores bifuncionais, com sítios ácidos e básicos. Além desses, catalisadores enzimáticos (lipases) imobilizados em suportes inorgânicos também vêm sendo aplicados para esse fim (DABDOUB *et al*., 2009).

A atividade catalítica de sólidos alcalinos de Brönsted-Lowry para a produção de biodiesel via transesterificação ocorre da interação do álcool com a superfície contendo a base, gerando os alcóxidos correspondentes (CORDEIRO *et al.*, 2011). Os catalisadores ácidos de Brönsted-Lowry, homogêneos ou heterogêneos, protonam o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátion, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário funcional tetraédrico.

Os catalisadores heterogêneos que exercem papel de ácidos ou bases de Lewis têm sua atuação fundamentada na ação química na superfície do sólido. A interação do par eletrônico nos sólidos básicos com a hidroxila do álcool aumenta seu poder nucleofílico, facilitando o ataque à carbonila do triacilglicerol (Figura 5) (CHOUHAN e SARMA, 2011).

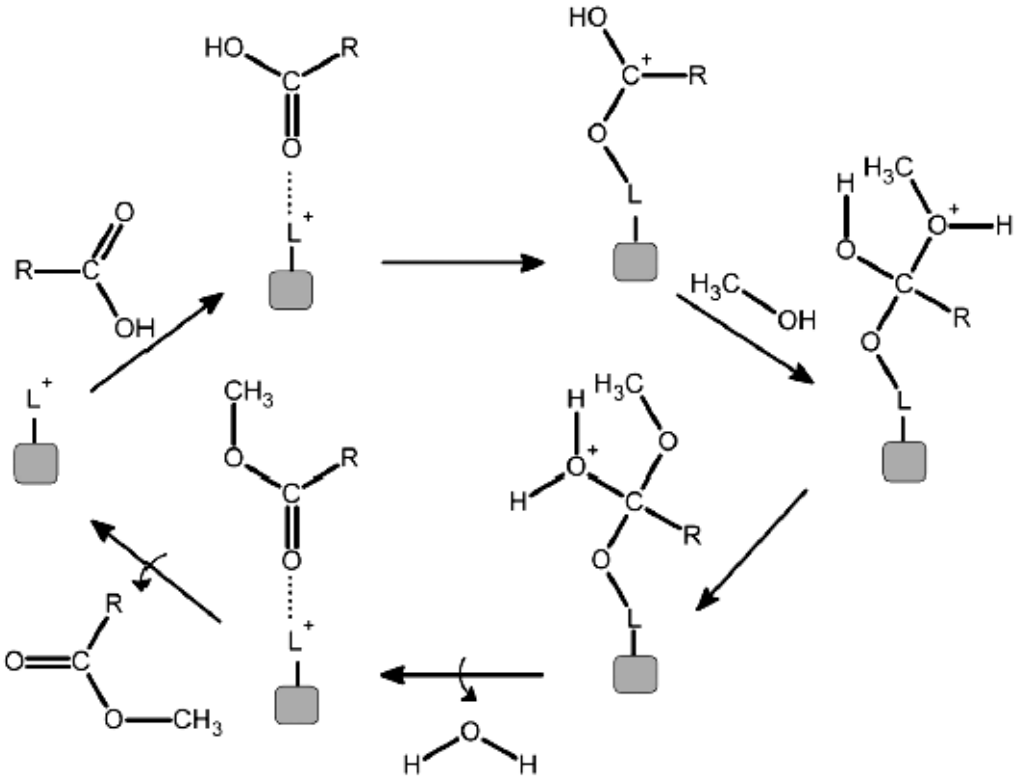
Figura 5- Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são radicais.



Fonte: CORDEIRO *et al.*, 2011.

Nos sólidos ácidos de Lewis, o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo interage com elemento deficiente em elétrons presente na estrutura do catalisador, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica (Figura 6) (CHOUHAN e SARMA, 2011). A acidez de Lewis é intrinsecamente associada a elementos, íons ou compostos com caráter eletrofílico, como alguns óxidos metálicos. Podem-se destacar, por exemplo, óxidos de nióbio e de terras raras, para serem diretamente usados como catalisadores ou como suportes funcionalizáveis, em processos químico-catalíticos heterogêneos.

Figura 6- Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. "L" representa o sítio ácido de Lewis e "R", o radical do ácido graxo.



Fonte: CORDEIRO *et al.*, 2011.

Os catalisadores heterogêneos de caráter básico são uma alternativa real para produção de biodiesel, em relação ao processo homogêneo convencional, já que catalisadores básicos são considerados quimicamente mais eficientes em reações de transesterificação do que os ácidos (HARA, 2009). Possuem às seguintes vantagens: (i) pouca ou nenhuma corrosão de equipamentos; (ii) separação simples; (iii) fácil manuseio e reutilização; (iv) possível utilização de reatores de leito fixo e (v) não há problemas com formação de sabões

(SANTÓRIO *et al.*, 2016). Alguns catalisadores heterogêneos básicos têm sido relatados na literatura científica: KI/sílica (SAMART *et al.*, 2009), KF/MgO (ZHOU *et al.*, 2013), CaO (KAWASHIMA *et al.*, 2009), SrO (LIU *et al.*, 2007); CaO/Al_2O_3 (UMDU *et al.*, 2009), $KF/\gamma Al_2O_3$ (CUI *et al.*, 2007), KF/hidrotalcita[2] (GAO *et al.*, 2008), KF/Ca-Mg-Al (GAO *et al.*, 2010), Mg/La e Al/La (SANTÓRIO *et al.*, 2016). Certos materiais sólidos, como o CaO e o SrO, se individualmente aplicados, têm atividade catalítica em reações de transesterificação. Outros catalisadores são formados com a associação de dois ou mais componentes, geralmente com um composto ativo inserido na superfície de um suporte inorgânico, como os sistemas $KF/\gamma Al_2O_3$ e KF/MgO.

3.3.1. Suportes inorgânicos

A busca por suportes inorgânicos apropriados para a síntese de catalisadores heterogêneos abre novas fronteiras para o uso de compostos com propriedades físico-químicas e com características planejadas ao ganho em rendimento químico e em eficiência industrial. As propriedades desses materiais são determinadas não somente pela composição ou pelas estruturas moleculares dos componentes individuais, mas também pelo tamanho e pela morfologia das partículas (DUARTE *et al.*, 2012).

Os principais suportes utilizados na catálise heterogênea incluem polímeros de carbono (orgânico), sílica, alumina, óxido de cério, óxido de titânio, óxido de nióbio e outros óxidos metálicos, que podem ser separados do meio reacional por técnicas convencionais de separação, tais como filtração e centrifugação (ROSSI *et al.*, 2014).

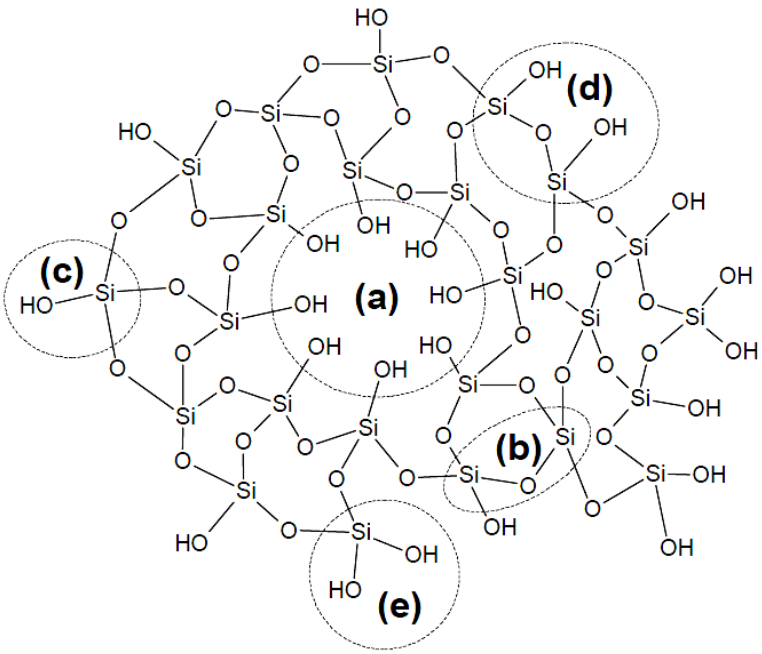
3.3.1.1. Sílica

A sílica (SiO_2), composto amplamente distribuído na natureza, até pela relativa abundância na crosta terrestre, pode ser, também, facilmente sintetizado. Ocorre em muitos rejeitos de mineração. Embora tenha uma fórmula química relativamente simples (SiO_2), pode existir em uma variedade de formas alotrópicas, cada uma com as suas próprias características estruturais, propriedades químicas e físicas. A sílica natural pode ser encontrada na forma de silicatos incluindo o talco, a vermiculita, a montimorilonita, a caulinita, entre outros

[2]Hidrotalcitas são hidróxidos mistos lamelares de fórmula $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}OH^{1-}_{2}A^{n-}_{x/n}yH_2O$. A estrutura é similar à da brucita $Mg(OH)_2$, em que parte dos cátions divalentes M^{2+} (= Mg, Zn, Co) é parcialmente substituída por cátions trivalentes M^{3+} (= Al, Cr, Fe) (NAVARRETE& SPRUNG, 2005).

(FAROOK *et al.*, 2012). A estrutura cristalográfica é baseada em unidades de tetraedro de SiO_4, em que cada átomo de silício é ligado a quatro átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio é ligado a dois átomos de silício (pontes de siloxanos). A superfície dos grãos de sílica é recoberta por grupos hidroxila, denominados grupos silanóis (≡Si-OH). São os responsáveis pela reatividade da sílica, desempenhando papel importante nos processos envolvendo a superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares; são considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados (ILER, 1979). Os grupos silanóis não são regularmente distribuídos, o que gera irregularidade na densidade eletrônica e confere comportamento ácido de Bronsted-Lowry à superfície da sílica. A acidez corresponde a um pk_a ~7 (ILER, 1979), valor próximo ao do ácido carbônico (pKa = 6,37), por exemplo. Os grupos silanóis podem ser classificados em três categorias: silanóis livres (isolados), geminais e vicinais, conforme ilustrado na Figura 7**.**

Figura 7- Estrutura da sílica mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).



Fonte: COSTA, 2007.

Os grupos silanóis superficiais podem ser funcionalizados para gerar sítios básicos ou ácidos e, ainda, formar compósitos magnéticos na associação com óxidos de ferro de estrutura ferrimagnética (PRADO *et al.*, 2005). Preparações de compósitos de sílica com óxidos de ferro magnéticos vêm sendo testadas como suportes inorgânicos e os resultados obtidos revelam um material com alta estabilidade química (resistência a ácidos) e uma

grande área superficial, duas das características requeridas para a preparação de um bom suporte de catalisador (JIN *et al.*, 2014). Trata-se de uma interessante combinação de materiais para o desenvolvimento de novos sistemas heterogêneos.

A interação dos grupos silanóis com moléculas de água tem marcada influência na reatividade da superfície da sílica, tornando inacessível a aproximação dos grupos modificadores. Dessa forma, através do processo denominado ativação da sílica, tenta-se obter o maior número possível de grupos silanóis livres na superfície, com tratamento ácido, que visa limpar a superfície e/ou tratamento térmico para retirar possíveis impurezas e moléculas de água adsorvidas (por aquecimento entre 100 °C e 200 °C) (FARIAS e AIROLDI, 1998). Ocorre, pois, a ativação sem afetar o número de grupos silanóis. Acima dessa faixa de temperatura, os grupos silanóis passam a se condensar, formando os grupos siloxanos (ILER, 1979), o que reduz a reatividade da superfície.

3.3.1.2. Aluminossilicatos

Outros materiais aplicados como suportes na síntese de catalisadores heterogêneos são os aluminossilicatos, que podem ser encontrados na natureza ou serem sintetizados. As zeólitas, utilizadas como suporte inorgânico, têm grande parte de seus sítios ativos no interior dos poros estruturais cristalográficos, que podem ter seu diâmetro de dimensão variável, para acomodar moléculas mais volumosas. O sucesso do emprego de zeólitas em catálise está associado a algumas características intrínsecas: (i) grande área superficial; (ii) propriedades de adsorção que variam de altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) estrutura química que permite a criação de sítios ativos; (iv) tamanhos de canais e cavidades variáveis e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade (LUNA, 2001).

Outros aluminossilicatos tubulares são igualmente importantes suportes ou podem ser funcionalizados para agirem diretamente como catalisadores. O potencial de aplicação da imogolita, para a utilização em catálise heterogênea ainda é pouco explorado, apesar de ter características químico-estruturais interessantes: (i) alta área superficial (nanotubos); (ii) caráter ácido, o que é interessante para reações de esterificação; (iii) pode ser funcionalizada para gerar grupos básicos; (iv) o Al^{3+} pode ser substituído por cátions Fe^{3+}ou Mg^{2+}, com o objetivo de se alterarem as propriedades estruturais e texturais da imogolita e (v) é possível formar compósitos magnéticos com óxidos de ferro (MA *et al.*, 2011).

Alguns trabalhos relatam a utilização de aluminossilicatos como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação e esterificação. Em 1998, Ponde e

colaboradores descreveram a transesterificação de β-cetoésteres metílicos (10 mmoles) com diferentes alcoóis (na proporção de 11 mmoles), tendo como catalisador caulinita natural ativada por tratamento ácido ou argila comercial tipo K-10 (20 massa%), obtendo rendimentos superiores a 70%. Faria e colaboradores (2006) reportaram a avaliação de eficiência da argila comercial K-10 como catalisador na produção de biodiesel, utilizando proporção em massa de óleo:catalisador de 10:5, com índice de conversão de 34%. Ácidos dicarboxílicos foram esterificados com vários alcoóis e fenóis na presença de esmectita intercalada com Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} e Ni^{2+}. As reações foram conduzidas em uma aparelhagem *Dean-Stark*, empregando tolueno como solvente. Dentre os catalisadores testados, a Al^{3+}-esmectita apresentou maior atividade, com bons rendimentos em éster, sob condições suaves de reação (REDDY *et al.*, 2005). Resende (2006) utilizou argilas modificadas com fluoreto de potássio e ácido sulfúrico para reações de transesterificações de triacilgliceróis e esterificação de ácidos graxos, respectivamente, para a produção de ésteres metílicos (biodiesel). Das reações de esterificação, foram obtidos rendimentos superiores a 90 %, após 4 h de reação, com razão molar ácido graxo:metanol 1:3, proporção em massa ácido graxo:catalisador 10:5, a 100 °C. Para as reações de transesterificação, após 4 h de reação, com razão molar óleo:metanol 1:9, proporção em massa óleo:catalisador 10:4, a 100 °C, os rendimentos atingiram valores de 97 %.

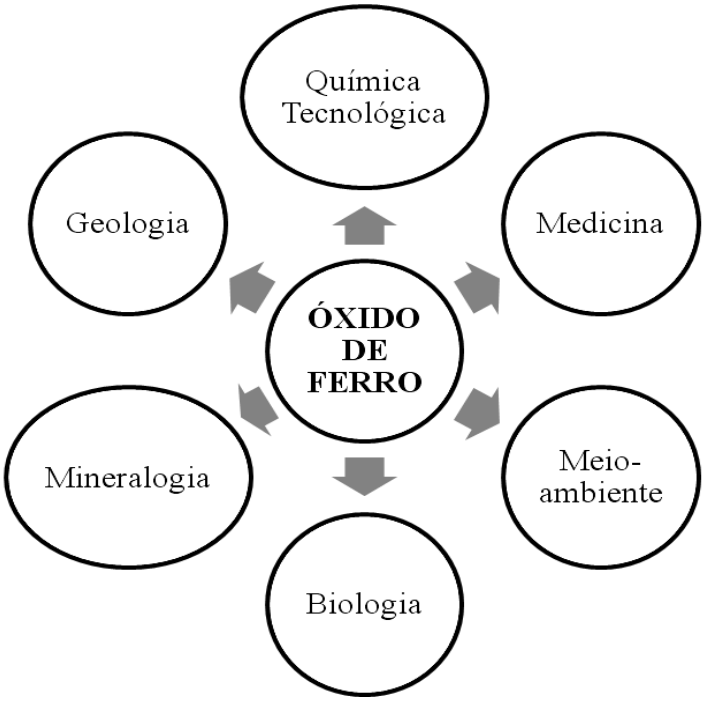
Ainda há muito a se conhecer sobre o mecanismo químico de ação e o emprego de todos esses materiais como catalisadores heterogêneos/suportes em reações químicas de produção de biodiesel. A impregnação de silicatos e aluminossilicatos com óxido de ferro magnético poderá indicar ou ser a chave para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que levem a agregar eficiência química, baixo tempo reacional, possibilidade de reciclagem e reutilização em vários ciclos químico-reacionais, a custos operacionais substantivamente mais baixos e de menor agressividade ambiental, do que pela tradicional rota química homogênea.

3.3.1.3. Óxidos de ferro

Os óxidos de ferros são compostos largamente difundidos, podendo ser encontrados naturalmente ou sintetizados em laboratório. São os óxidos de metais de transição mais importantes tecnologicamente, utilizados em vários processos químico-industriais (Figura 8), incluindo a produção de estireno, a oxidação de metanol em formaldeído e a reação de deslocamento água-gás (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Há 16 tipos diferentes de óxidos de ferro (termo genérico, para englobar óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de ferro (Tabela 3). Na maior parte dos compostos, o Fe tem valência 3+. A valência 2+ pode ser encontrada, por exemplo, em FeO, $Fe(OH)_2$ e Fe_3O_4. A estrutura dos óxidos de ferro apresenta o ânion O^{2-}, geralmente em arranjos compactos, em que os interstícios são ocupados por Fe^{2+}e (ou) Fe^{3+}, em simetria de coordenação predominantemente octaédrica (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Figura 8- Aplicação dos óxidos de ferro em diversas áreas de pesquisa.



Fonte: CORNELL *e* SCHWERTMANN, 2003. Adaptado.

Tabela 3- Os óxidos e hidróxidos de ferro.

Óxidos-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goethita α-FeOOH	Hematitaα-Fe_2O_3
Lepidocrocita γ-FeOOH	Magnetita Fe_3O_4(Fe^{II} $Fe_2^{III}O_4$)
Akaganeita, β-FeOOH	Maghemita γ-Fe_2O_3
$Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z$ .nH_2O	β-Fe_2O_3
Feroxita, δ-FeOOH	ε- Fe_2O_3
Ferridrita Fe_5HO_8. $4H_2O$	Wustita FeO
Bernalita $Fe(OH)_3$	
$Fe(OH)_2$	

Fonte: CORNELL *e* SCHWERTMANN, 2003. Adaptado.

O emprego de óxidos de ferro em áreas como biotecnologia, química e biologia tem recebido notável importância nos últimos anos, principalmente por apresentarem estabilidade química, biocompatibilidade, baixa toxicidade e grande área superficial (TAI *et al.*, 2011). O desenvolvimento tecnológico tem levado a novos métodos de síntese, principalmente de nanopartículas (diâmetros, entre 1 e 100 nm) magnéticas, podendo até apresentar superparamagnetismo em razão das dimensões, cujas propriedades físicas e químicas dependem fortemente do método de preparação (FERNANDES e KAWACHI, 2010; LU *et al.*, 2007). Destacam-se como os principais processos para preparação de materiais magnéticos: coprecipitação, microemulsão, micelas normais e reversas e sonoquímica (FERNANDES e KAWACHI, 2010).

As nanopartículas magnéticas têm sido usadas como suportes no preparo de catalisadores heterogêneos, principalmente devido à possibilidade de serem separadas por ação de um campo magnético aplicado. Trata-se de um procedimento altamente eficiente e uma ferramenta de separação rápida do catalisador, apresentando algumas vantagens em comparação aos métodos de extração líquido-líquido, cromatografia, filtração ou centrifugação, convencionalmente utilizados para o isolamento do catalisador (ROSSI *et al.*, 2014). Nas indústrias de mineração, a técnica de separação magnética vem sendo empregada há décadas, para separar materiais magnéticos dos não magnéticos, usando correntes de Foucault ou eletroímãs (ROSSI *et al.*, 2014).

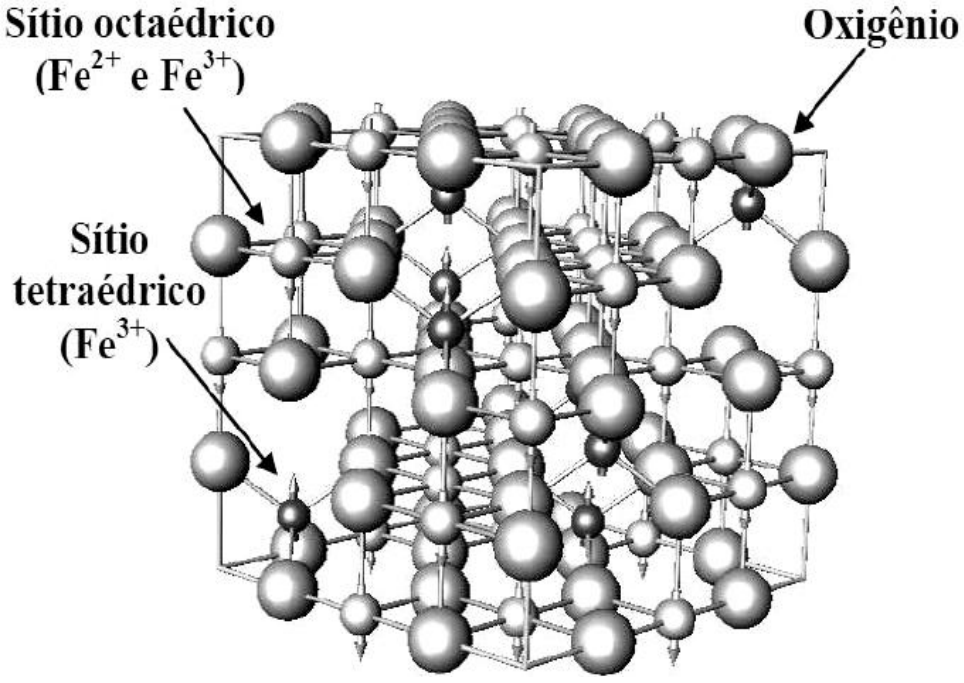
A aplicação mais generalizada de compostos magnéticos como catalisadores ou suportes de catalisadores é basicamente atrelada à suas propriedades para separar o catalisador dos produtos de reação por aplicação de um campo magnético externo. Entretanto, não se podem descartar as possíveis influências catalíticas exercidas diretamente por esses materiais, em muitos processos industriais. No início do século XX, ocorreu uma das maiores descobertas no mundo da catálise: a síntese de amônia (NH_3) a partir de hidrogênio ($H_{2(g)}$) e nitrogênio ($N_{2(g)}$). É a síntese de Haber-Bosch ($N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$), um processo exotérmico (ΔH = -92,22 kJ mol^{-1}), realizado sob altas pressões e temperaturas. Sob ação de catalisadores à base de ferro, a reação de Haber-Bosch ocorre com grande rendimento, sob condições mais amenas. O catalisador de ferro mais utilizado é a magnetita (Fe_3O_4), que com uma área superficial adequada, adsorve e dissocia eficientemente moléculas de N_2 (PERGHER *et al.*, 2005).

O processo de Fischer e Tropsch (FT) é catalisado por óxidos de ferro e cobalto. Os reagentes, CO e H_2, adsorvem-se, dissociam-se e reagem na superfície do catalisador para formar iniciadores de cadeia ($\cdot CH_3$), monômeros de metileno ($–CH_2–$) e água. Os óxidos de

ferro usados são, comumente, hematita (α-Fe_2O_3), maghemita (γ-Fe_2O_3) ou goethita (α-FeOOH) (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro de coloração preta, responsável pelo magnetismo de muitas rochas. Apresenta uma estrutura cristalina cúbica, com distribuição iônica de espinélio invertido e tem, em sua estrutura, cátions de ferro bivalente e trivalente. Os íons Fe^{2+}ocupam sítios octaédricos, enquanto os íons Fe^{3+} dividem-se igualmente entre os sítios octaédricos e tetraédricos (CORNELL *e* SCHWERTMANN, 2003). Em sua célula unitária, a magnetita apresenta oito íons Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico (ou sítio A) e 16 átomos de ferro no sítio octaédrico (ou sítio B) (Figura 9). A fórmula química pode, então, ser escrita $[Fe^{3+}]\{Fe^{3+}Fe^{2+}O_4\}$, em que [ ] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico (COSTA, 2013).

Figura 9- Representação da estrutura cristalina da magnetita.



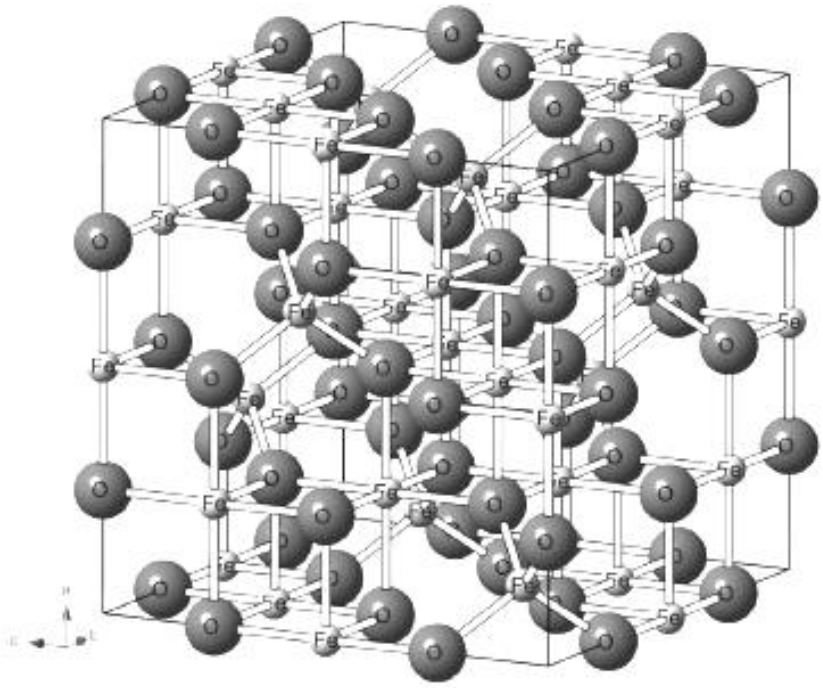
Fonte: GUIMARÃES, 2007.

A magnetita tem relevância na nanobiotecnologia, principalmente como agente terapêutico antitumoral, pela resposta hipertérmica à aplicação de um campo magnético oscilante. Além disso, tem ótimas potencialidades na obtenção de fluidos magnéticos (ferrofluidos) e em processos catalíticos (GUO *et al.*, 2009). Na produção de biodiesel, tem sido utilizada para conferir propriedades magnéticas aos catalisadores. Feyzi e Norouzi (2016)

prepararam um nanocatalisador magnético à base de cálcio, sílica e magnetita, obtendo rendimentos de 97% de ésteres.

Outro óxido de ferro com propriedades magnéticas é a maghemita (γ-Fe_2O_3). É um mineral de coloração marron-avermelhada, tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). A maghemita apresenta propriedades físicas e estruturais similares às da magnetita, sendo a principal diferença a presença de Fe^{3+} como o único cátion na sua estrutura. Cada célula unitária (cúbica) é formada, em média, por 32 íons O^{2-}, 21,33 íons Fe^{3+} e 2,66 vacâncias. Os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos (Figura 10). As vacâncias estão preferencialmente localizadas nos sítios octaédricos (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Figura 10- Estrutura cristalina da maghemita.



Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2013.

As partículas de maghemita têm sido utilizadas em tintas de proteção anticorrosivas, bio-separação, sensores de gás. Os principais métodos para síntese de partículas de maghemita são: coprecipitação, microemulsão e síntese sol-gel (DAREZERESHKI, 2010). Chang e colaboradores (2016) sintetizaram esferas de carbono mesoporoso com maghemita, para tornar o catalisador magneticamente separável, com excelente desempenho catalítico para a produção de biodiesel.

3.3.2. Métodos de síntese de catalisadores heterogêneos

Numerosos métodos de preparação de catalisadores heterogêneos surgiram devido sua aplicação ampla em catálise industrial. Dentre os principais métodos utilizados para se obter esses catalisadores, citam-se a impregnação e a (co)precipitação (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009).

Considerada uma das técnicas mais práticas e reprodutíveis na preparação de catalisadores heterogêneos, principalmente baseados em óxidos mistos, o método de coprecipitação consiste em se precipitar, simultaneamente, dois ou mais componentes em meio a uma solução, geralmente aquosa (CHOUAN e SHARMA, 2011). Depois da formação do precipitado, que pode ser cristalino, amorfo ou gel, outros processos são realizados, como lavagem, secagem, filtração, calcinação, peneiração, cominuição. Esse método geralmente propicia uma mistura mais homogênea dos componentes do catalisador, com distribuição mais uniforme das fases, além de permitir o controle do tamanho e da distribuição dos poros (HAGEN, 2006).

A impregnação é um método mais simples para obtenção do catalisador, no qual o suporte, geralmente poroso, é colocado em contato com uma solução contendo os compostos de interesse. As etapas que acompanham esse método são, normalmente, filtração, secagem, calcinação, moagem e peneiração (HAGEN, 2006).

Para se relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com o método empregado na sua preparação, é necessário obter informações sobre a sua estrutura. Resumidamente, as características consideradas essenciais e que devem ser estudadas ou controladas são (DELANNAY, 1984):

1. Suporte
    a. Área total
    b. Estrutura porosa
    c. Estabilidade térmica
    d. Estabilidade química
    e. Estabilidade mecânica
    f. Acidez superficial
2. Metal associado ao suporte (fase ativa ou não)
    a. Avaliação da área metálica, da distribuição, dos tamanhos e da localização dos cristalitos, da dispersão etc
3. Componente ativo

a. Analisar a interação com o suporte, os estados de oxidação, a homogeneidade da superfície

As técnicas empregadas nessa caracterização são inúmeras e mesmo em número reduzido não há como abordar todas. A Tabela 4 apresenta alguns métodos utilizados no estudo das propriedades físico-químicas de materiais catalíticos (SILVA, 2008).

Tabela 4- Alguns métodos utilizados para caracterização de propriedades físico-químicas de sólidos catalíticos.

Propriedades	Métodos de Medidas
1. Composição química elementar	Métodos químicos clássicos, fluorescência de raio X, espectrometria de emissão, adsorção atômica, espectrometria de chama.
2. Natureza e estrutura cristalina dos constituintes dos catalisadores	Difração de raios X, difração de elétrons, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear, espectrometria de infravermelho, espectrometria Raman, espectroscopia ultravioleta (UV) e visível (Vis), métodos magnéticos, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial.
3.Textura do catalisador e do suporte (área específica, volume e distribuição do tamanho de poros)	Método BET, porosimetria, quimissorção, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, métodos magnéticos, métodos químicos, microssonda eletrônica.
4. Superfície ativa	Cinética da quimissorção, calorimetria (calor de adsorção), ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de infravermelho.
5. Propriedades eletrônicas	Ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia UV-Vis.

Fonte: SILVA, 2008

4. METODOLOGIA

4.1. Preparo dos componentes do catalisador heterogêneo

4.1.1. Sílica

A produção da sílica foi realizada utilizando areia fina de construção coletada na UFVJM (Figura 11).

Figura 11- Imagem da areia utilizada para produção da sílica.

Fonte: Próprio autor

O preparo foi baseado na metodologia descrita por Prado e colaboradores (2005). Em um cadinho de porcelana foram misturados a areia com carbonato de sódio (Na_2CO_3), na proporção de 1:2 m:m. A mistura foi colocada em uma mufla a 800 °C durante 4 h. O material foi transferido ainda quente para um filtro e lavado com água fervente. O produto solúvel foi acidificado com HCl 36% até pH 1 e o precipitado formado foi lavado com água, filtrado com auxílio de uma bomba a vácuo e colocado em uma estufa à 150 °C para secagem. O material resultante foi cominuido em gral de porcelana e analisado por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), área superficial BET e análise termogravimétrica (TGA).

4.1.2. Síntese do óxido de ferro magnético

O óxido de ferro foi obtido através do método de coprecipitação de Fe^{2+} e Fe^{3+}em meio alcalino, conforme descrito por Laurent e colaboradores (2008). Cerca de 50 mL de soluções de cloreto ferroso ($FeCl_2$) e solução de cloreto férrico ($FeCl_3$) 0,86 M foram misturadas e mantidas sob agitação mecânica a temperatura de 60 °C durante 15 minutos. Posteriormente, foi gotejado NH_4OH 18% à mistura até que o pH 11 fosse atingido. Ao

término do gotejamento, a solução permaneceu mais 15 minutos a 60 °C. A suspensão contendo o óxido de ferro foi resfriada até a temperatura ambiente e centrifugada por 10 minutos a 3000 rpm. Todo o sobrenadante foi descartado, e o precipitado lavado com água destilada e centrifugado novamente. Por fim, o material foi liofilizado (equipamento Liobrás modelo Liotop 101 pertencente ao Laboratório de Biologia Molecular e Biotecnologia-UFVJM).

O óxido de ferro sintetizado foi analisado por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe, magnetometria de amostra vibrante (VSM), área superficial BET, DRX, TGA e IV.

4.2. Síntese do catalisador heterogêneo $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$

O catalisador foi preparado utilizando a sílica, o óxido de ferro e solução aquosa de iodeto de potássio (KI) 35% (Tabela 5). A sílica (item 4.1.1) foi empregada como suporte inorgânico, o óxido de ferro (item 4.1.2) foi utilizado para conferir propriedades magnéticas ao catalisador e o KI utilizado como componente ativo para catalisar a reação de transesterificação.

Tabela 5- Nomenclatura e composição dos catalisadores sintetizados.

Código da amostra do catalisador	**Composição**
$SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ (calcinado) $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$	Sílica, solução de KI 35% e óxido de ferro
SiO_2/KI (calcinado) $SiO_2/KI_{\text{sem calcinar}}$	Sílica e solução de KI 35%
SiO_2/Fe_2O_3 (calcinado) $SiO_2/Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$	Sílica e óxido de ferro (solução de KI 35% foi substituída por água)

O preparo do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ foi realizado pelo método de impregnação. Em um béquer contendo uma mistura de sílica e óxido de ferro na proporção de 10:1 m:m foram adicionadas 20 mL da solução de KI 35% para cada grama de sílica pesada. A mistura foi agitada em banho ultrassônico por 25 minutos, filtrada com auxílio de bomba a vácuo, seca em estufa por 2 h a 150 °C e calcinada em forno mufla por 90 minutos a 500°C. O catalisador foi armazenado em dessecador e utilizado em reação de transesterificação.

O mesmo método de síntese também foi utilizado para preparo dos catalisadores à base de sílica e solução de KI 35% (SiO_2/KI) e de sílica e óxido de ferro ($SiO_2/\gamma Fe_2O_3$). Na Tabela 5 estão expressos todos os catalisadores sintetizados.

Os catalisadores heterogêneos, especialmente o SiO_2/KI/γFe_2O_3, foram analisados por DRX, MEV/EDS, espectroscopia Mössbauer, VSM, área superficial BET, FRX, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), TGA e IV.

Testes preliminares com outros halogenetos de potássio (KF, KCl e KBr) também foram realizados. Os detalhes sobre esses procedimentos e os resultados estão apresentados no APÊNDICE A.

4.3. Caracterização dos materiais preparados- sílica, óxido de ferro e SiO_2/KI/γFe_2O_3

4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A morfologia dos materiais preparados foi investigada por MEV utilizando equipamento Hitachi TM-3000. A análise de EDS foi realizada em um equipamento SwiftED3000 (Oxford Instruments) com tensão de aceleração de 15 kV. As análises foram feitas no Departamento de Química da UFVJM.

4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens foram obtidas no equipamento Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV, no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG.

4.3.3. Fluorescência de raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X, feita em um equipamento Shimadzu EDX-720 (Laboratório LipemVale- UFVJM), teve fins semi-quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

4.3.4. Espectroscopia de infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro FT-IR Varian 640 e registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}, a 16 varreduras, pelo método da pastilha em brometo de potássio (KBr). As amostras foram maceradas, dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. O equipamento está localizado no Laboratório Laseb da UFVJM.

4.3.5. Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada pelo método do pó, utilizando difratômetro Shimadzu XRD 6000 (tubo de radiação CuKα, , $\lambda = 1.541838$ Å) equipado com um monocromador de grafite, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear- CDTN.

Para a análise qualitativa dos difratogramas foi utilizada a biblioteca do banco PCPDFWIN® versão 1.30 (JCPDS, 1980). A análise quantitativa do difratograma do óxido de ferro foi realizada através do método Rietveld (RIETVELD, 1969) usando o programa de computador Fullprof_Suíte.

4.3.6. Espectroscopia Mössbauer

As amostras contendo ferro foram analisadas por Espectroscopia Mössbauer no CDTN. Os espectros foram coletados a 150 K e a 298 K, com um espectrômetro de transmissão com aceleração constante e intensidade da fonte de ^{57}Co em matriz de ródio com radiação gama de 25 mCi. Os deslocamentos isoméricos foram expressos em relação ao α-Fe padrão, também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do *software* WinNormos™ for Igor®.

4.3.7. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As medidas experimentais foram realizadas no CDTN com um magnetômetro VSM Margem modelo 7404, com a amostra na temperatura ambiente. A partir das curvas de magnetização, foi possível obter informações acerca de propriedades magnéticas do material,

como campo coercivo (Hc), magnetização de saturação (Ms) e a magnetização remanescente (Mr).

4.3.8. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas em equipamento da marca SHIMADZU modelo TGA-50H em atmosfera inerte de N_2 com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, do Departamento de Química- Instituto de Ciências Exatas (ICEx)-UFMG.

4.3.9. Área superficial BET

A área superficial foi determinada através do método BET (Brunauer, Emmett e Taller) usando 22 ciclos de adsorção/desorção de N_2 com um equipamento Autosorb Quantachrome, do ICEX-UFMG.

4.4. Tempo de calcinação do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$

A etapa final da síntese do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ é a calcinação. Considerando-se esse parâmetro, após a etapa de secagem em estufa, o material foi utilizado para a preparação de seis tipos de catalisadores, calcinados a 500°C com tempos de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min.

Os catalisadores foram utilizados em reações de transesterificação, conduzidas em sistema de refluxo e manta com aquecimento e agitação magnética, com razão molar óleo de soja:metanol de 1:35 e 4,5 massa% do catalisador. O fator resposta avaliado para cada catalisador foi o tempo total de reação.

4.5. Óleos fontes de triacilgliceróis

Para os testes catalíticos foram utilizados óleo de soja comercial e óleos do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*), especificamente, da polpa (mesosperma) e da amêndoa (endosperma), obtidos da Unidade de Beneficiamento do Coco de Macaúba - UBCM, localizada na cidade de Mirabela-MG. O óleo de soja (*Glicynemax*) foi usado nos testes preliminares com os catalisadores, nos ajustes do tempo de calcinação e nas etapas de reaproveitamento do catalisador.

Para a avaliação das características físico-químicas dos óleos da polpa (OPM) e da amêndoa (OAM) do fruto da macaúba, foram utilizados métodos analíticos baseados nos procedimentos experimentais estabelecidos pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC). As características físico-químicas determinadas para os óleos neste trabalho e os respectivos códigos dos métodos estão discriminadas na Tabela 6.

Tabela 6- Características físico-químicas e respectivos métodos utilizados para análises dos óleos da polpa e da amêndoa do fruto da macaúba.

Características físico-químicas	**Método**
Índice de peróxido	AOAC 965.33
Índice de saponificação	AOAC 920.160
Índice de acidez	AOAC 940.28
Viscosidade	ASTM D445
Teor de água	ASTM E203 – 08
Densidade relativa	AOAC 920.212

A descrição de cada método está presente no APÊNDICE B.

4.6. Reações de transesterificação

As reações foram conduzidas em sistema de refluxo, com temperatura de 65 °C, com manta de aquecimento e agitação magnética, para a mistura do óleo com metanol P.A. e o catalisador. O catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ foi inicialmente testado para a reação com o óleo de soja. As várias razões molares e as quantidades de catalisador testadas para esse óleo são apresentadas na Tabela 7. Procurou-se, com esses experimentos, utilizar a menor quantidade de metanol e de catalisador para um tempo reacional considerado adequado.

Além do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, também foram testados os materiais: $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$, $SiO_2/\gamma Fe2O_3$ antese após a calcinação, SiO_2/KI antes e após a calcinação, sílica e óxido de ferro puros. Para esses materiais, foram fixadas as proporções de 1:35 óleo de soja:metanol e 4,5 massa% de catalisador. O KI puro foi utilizado em processos catalíticos homogêneos. Foram testadas proporções de 3,5 massa% e 10 massa% de KI em reações com óleo de soja:metanol na razão molar de 1:100 em sistema de refluxo.

Tabela 7- Teste inicial das condições catalíticas do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\ calcinado}$ e proporções do óleo de soja e metanol.

Parâmetros	**Reações**									
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Razão molar óleo de soja:metanol	1:185	1:185	1:185	1:185	1:185	1:100	1:60	1:35	1:35	1:20
% do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$	10	8	6	4	2	4	4	4	4,5	4

As condições e os materiais testados para o OAM estão presentes na Tabela 8. Para o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ foram utilizadas várias razões molares OAM:metanol e proporções de catalisador. Já para os demais materiais, as condições reacionais foram fixadas em razão molar OAM:metanol de 1:100 e 4 massa% de catalisador em relação a massa do óleo. Para o OPM foi utilizada razão molar OPM:metanol de 1:185 e 10 massa% de catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$.

Tabela 8- Catalisadores, razão molar OAM:metanol e quantidade de catalisador utilizada nas reações de transesterificação.

Catalisador	**Razão molar OAM:metanol**	**% de catalisador**
$SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3calcinado}$	1:20 a 1:185	2,0 a 10,0
$SiO_2/KI_{calcinado}$	1:100	4,0
$SiO_2/Fe_2O_{3calcinado}$	1:100	4,0
$SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3sem\ calcinar}$	1:100	4,0
$SiO_2/KI_{sem\ calcinar}$	1:100	4,0
$SiO_2/\gamma Fe_2O_{3sem\ calcinar}$	1:100	4,0
Sílica	1:100	4,0
Óxido de ferro	1:100	4,0
KI	1:100	4,0 e 10,0

As reações foram monitoradas por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando-se como eluente hexano:acetato de etila na razão 9:1 e iodo para revelação das placas. Após término das reações, o catalisador foi separado por filtração e usado em novos ciclos. A parte líquida foi rotaevaporada e o metanol recuperado. A fração contendo glicerina

e ésteres foi colocada em funil de decantação, a glicerina (parte inferior) foi retirada, a mistura de ésteres teve o pH medido com auxílio de fitas de pH com escala de 0-14 e, posteriormente, foi lavada com água destilada e seca com sulfato de magnésio ($MgSO_4$).

4.7. Caracterização dos ésteres do óleo da amêndoa da macaúba produzidos com o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$

A caracterização físico-química do biodiesel produzido a partir do óleo de amêndoa de macaúba e o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ foi realizada conforme procedimentos experimentais utilizados para os óleos de macaúba, item 4.5, e descritos no APÊNDICE B:

1. Índice de peróxido
2. Índice de saponificação
3. Índice de acidez
4. Viscosidade
5. Teor de água
6. Densidade relativa

Já o teor de ésteres foi calculado conforme norma européia EN 14103 por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG/EM). As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG em um cromatógrafo a gás HP7820A equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se coluna BP20 (SGE) 12 m x 0,25 mm x 0,2 μm com gradiente de temperatura de 7°C min^{-1}, de 120ºC a 220ºC; injetor (split de 1/50) a 250 ºC e detector a 260 ºC. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio (3 mL min^{-1}). Para aquisição dos dados foi usado o Software EZChrom Elite Compact (Agilent).

Às amostras de biodiesel, aproximadamente 10 mg, foram adicionados 1 mL de uma solução de heptadecanoato de metila (C17:0) a 2,02 mg mL^{-1} como padrão interno (PI), mantendo-se a concentração de 10 mg mL^{-1} de biodiesel para análise. Após agitação, 1 μL desta solução foi injetada no cromatógrafo.

O cálculo do teor de ésteres na amostra foi feito conforme as Equações (1) e (2):

$$[\text{ésteres}](\text{mg/mL}) = \text{área dos ésteres x} \frac{\text{padrão interno}}{\text{área do padrão interno}} \quad (1)$$

$$\text{teor de ésteres (\%)} = [\text{ésteres}] \text{ x} \frac{100}{[\text{amostra}]} \quad (2)$$

Onde:

[ésteres]= concentração de ésteres

[amostra]= concentração da amostra de biodiesel analisada

4.8. Processos de reutilização do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$

Os testes de reutilização do catalisador foram feitos com óleo de soja comercial. A conversão de triacilgliceróis em ésteres de ácidos graxos foi conduzida com a proporção molar óleo de soja:metanol de 1:35 e 4,5 massa% do catalisador, em relação ao óleo. Após o término da reação de transesterificação, determinado pelo total consumo dos triacilgliceróis por CCD, o catalisador foi separado por filtração com o auxílio de uma bomba a vácuo, lavado com pequenas frações de metanol e seco a temperatura ambiente, em capela de exaustão, por 2 h. Em seguida, sua massa foi quantificada e o catalisador aplicado em outros ciclos reacionais subsequentes, obedecendo às mesmas proporções da primeira reação. Após cada ciclo reacional, amostras do catalisador e da reação foram retiradas e analisadas por FRX (item 4.3.3) e o teor de ésteres produzidos em cada reação determinado conforme item 4.7. Os catalisadores foram denominados de R0 (catalisador antes do uso), R1 (catalisador recuperado da 1ª reação), R2 (catalisador recuperado da segunda reação), etc. As alíquotas das reações retiradas para análises foram chamadas de L1 (alíquota da 1ª reação), L2 (alíquota da segunda ração) etc.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese dos materiais precursores e dos catalisadores

O catalisador heterogêneo $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ e suas derivações ($SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$, SiO_2/KI, $SiO_2/\gamma Fe_2O_3$) foram sintetizados com sílica, óxido de ferro magnético e iodeto de potássio comercial PA.

A sílica foi preparada empregando-se areia da construção civil tratada com Na_2CO_3 a 800 ºC, conforme descrito em Metodologia (item 4.1.1), levando à formação de silicato de sódio (Na_2SiO_3) (Equação 3).

$$SiO_2\,(\text{areia}) + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2 \qquad (3)$$

Posteriormente, o silicato de sódio (Na_2SiO_3) foi lavado com água fervente; a solução resultante (o filtrado) foi acidificada com HCl 37% m/v, para formação da sílica amorfa (SiO_2) como precipitado, como mostrado na Equação 4.

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow SiO_2 + NaCl \qquad (4)$$

A mistura foi filtrada e lavada com água destilada, para a retirada do NaCl, e aquecida a 150 ºC por 4 h, para a retirada das moléculas de água associadas aos grupos silanóis (-Si-OH), obtendo-se um pó branco (Figura 12).

Figura 12- Sílica preparada conforme procedimento descrito na Metodologia (item 4.1.1)

Fonte: Próprio autor

A preparação do catalisador foi fundamentada no preceito de se ter um material com propriedades magnéticas e sítios reativos em um suporte de sílica, de fácil obtenção, a partir de precursor de custo baixo. Os grupos silanóis da superfície da sílica são quimicamente reativos, possibilitando modificações químicas, como de funcionalização, para geração de sítios básicos ou ácidos (PRADO *et al.*, 2005). Pesquisadores testaram uma variedade de catalisadores com suportes inorgânicos (e.g. aluminatos e silicatos) impregnados com íons básicos, como fluoretos (BOZ *et al*., 2009), carbonatos (EBIURA *et al*., 2005) e iodetos (SAMART *et al*., 2009). Artigos da literatura científica reportam a modificação da superfície de silicatos para produção de catalisadores utilizados em reações de produção de biodiesel. Samart e colaboradores (2009) utilizaram uma solução de KI 15 % para modificar a superfície da sílica mesoporosa e gerar sítios básicos. Macedo (2013) promoveu a formação de sítios ácidos na superfície da sílica, também preparada a partir de areia de construção, com a adição de ácido sulfúrico 10 mol L^{-1}.

Neste trabalho, optou-se pela utilização de KI 35 % m/v, para a geração de sítios ativos. O catalisador heterogêneo tem importantes vantagens: facilidade de separação, processo de purificação mais simples, não há necessidade de lavagem para neutralização do produto, o que reduz a quantidade de efluentes, e a possibilidade de reutilização em ciclos sucessivos da reação (JAIRAM *et al.*, 2012). Essas são as razões pelas quais os processos químicos envolvendo catalisadores heterogêneos estão na ordem prioritária de desenvolvimento tecnológico para a produção de ésteres de ácidos graxos via transesterificação de triacilgliceróis.

A introdução de propriedades magnéticas ao catalisador heterogêneo desenvolvido neste trabalho, através da impregnação com óxido de ferro magnético (Figura 13), teve como finalidade a opção de um processo de separação do meio líquido facilitado, que, neste caso, pode ser feito por meio de ímãs ou peneiras magnéticas.

A caracterização dos materiais precursores e do catalisador heterogêneo foi feita por análises instrumentais. A estrutura cristalográfica dos compostos foi estudada por DRX; a morfologia por MEV e TEM; a composição química por EDS, FRX e IV e as características do óxido de ferro magnético puro e no catalisador foram analisadas por Espectroscopia Mösbauer e VSM. Foram utilizados também a análise de área superficil BET e TGA. Dos dados obtidos, foram comparadas as propriedades dos componentes individuais (sílica, óxido de ferro e KI) e da constituição final do catalisador.

Figura 13- Óxido de ferro magnético sintetizado, aderido a uma barra magnética.

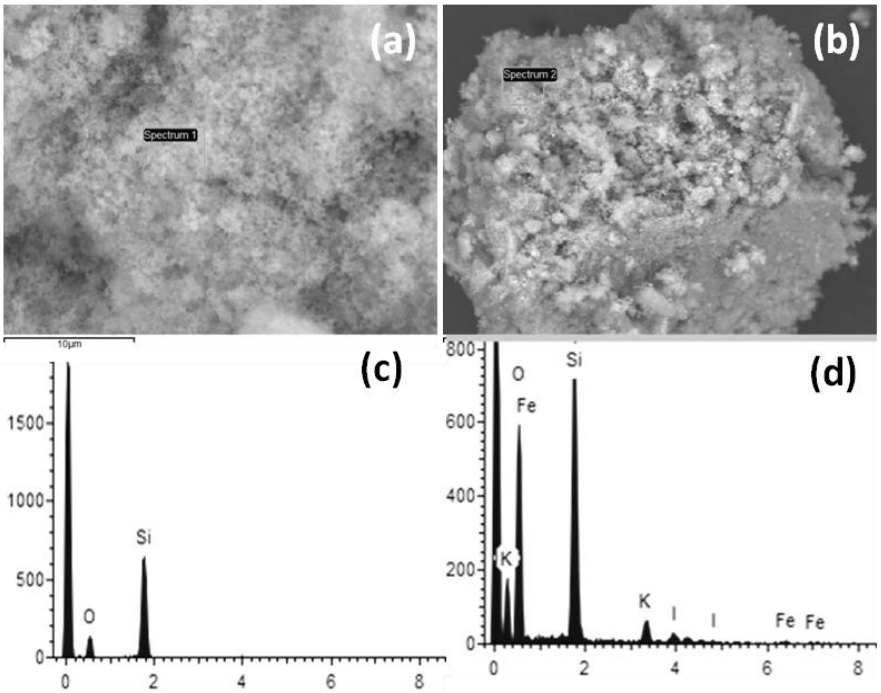
Fonte: próprio autor.

5.1.2. Caracterização dos materiais preparados

5.1.2.1. MEV/EDS

A morfologia das partículas dos materiais foi avaliada por MEV e as imagens correspondentes para a sílica pura e para o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ são apresentadas na Figura 14.

Figura 14- Imagens de MEV (a) da sílica pura, (b) do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, e os correspondentes espectros de EDS (c) da sílica, (d) do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$.



As morfologias e as texturas da sílica (Figura 14a) e do catalisador (Figura 14b) são similares às de esponjas. A estrutura da amostra de sílica é formada por partículas de tamanhos nanométricos ligadas entre si, resultando num arranjo aleatório de cavidades. O espectro EDS da sílica (Figura 14c) mostra sinais relativos apenas a Si e O. Em adição a esses sinais, o espectro EDS do catalisador (Figura 14d) mostra sinais de K, I, e Fe, sugerindo que o KI e o óxido de ferro foram de fato impregnados sobre o suporte de sílica.

As micrografias para os demais materiais utilizados como catalisadores (SiO_2/KI e SiO_2/Fe_2O_3, antes e após a calcinação, e para SiO_2/KI/$\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$) e os espectros de EDS correspondentes estão apresentados no APÊNDICE C.

5.1.2.2. MET

A técnica de MET mostrou-se uma importante ferramenta de caracterização dos materiais na identificação da fase metálica magnética dispersa sobre o suporte e na composição química qualitativa dos catalisadores. As imagens de MET do catalisador SiO_2/KI/$\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$, podem ser visualizadas na Figura 15a; as imagens do catalisador SiO_2/KI/γFe_2O_3 estão na Figura 16a. Em ambas micrografias, observa-se a ocorrência de material altamente organizado (apontado pelas setas), típico de estruturas cristalinas, que são relacionadas ao óxido de ferro magnético.

Os espectros de EDS (Figuras 15b e 16b) mostram especialmente os sinais de Si, Fe, I e K. São dados que corroboram o fato de o óxido de ferro e o KI terem sido impregnados na matriz suporte de sílica amorfa.

Figura 15- Micrografias de MET e espectro de EDS do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$.

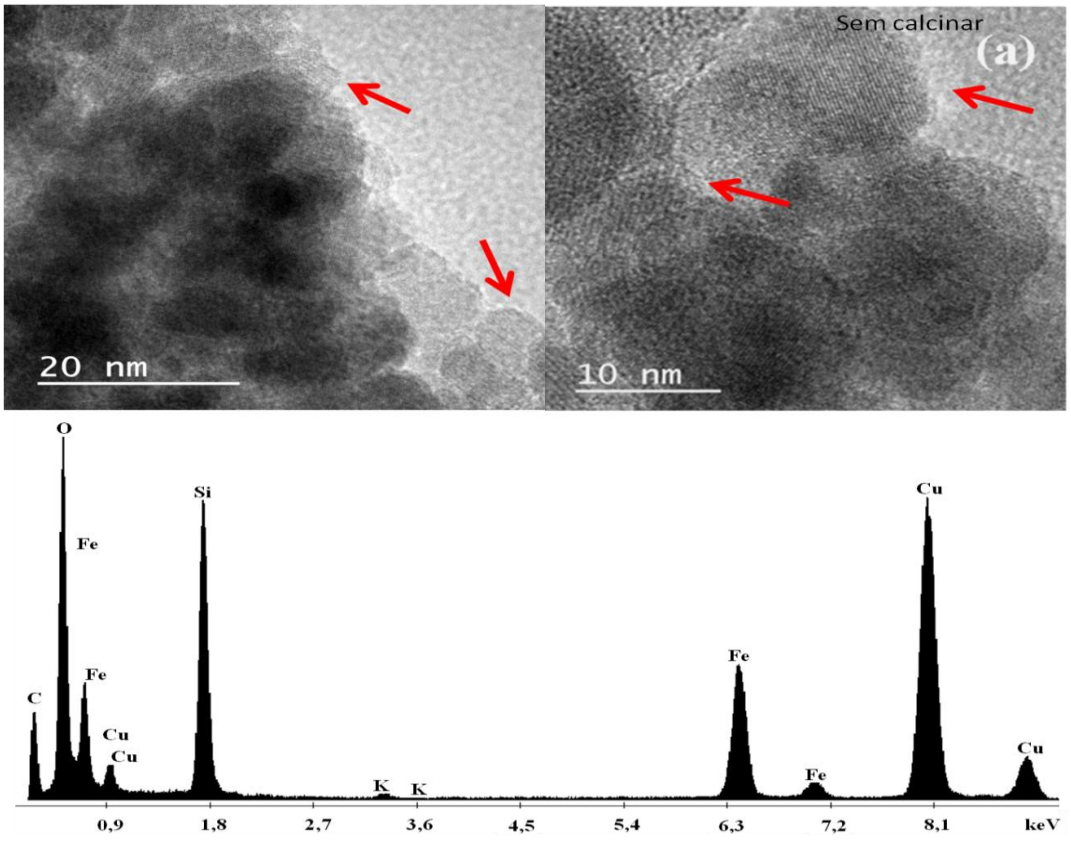
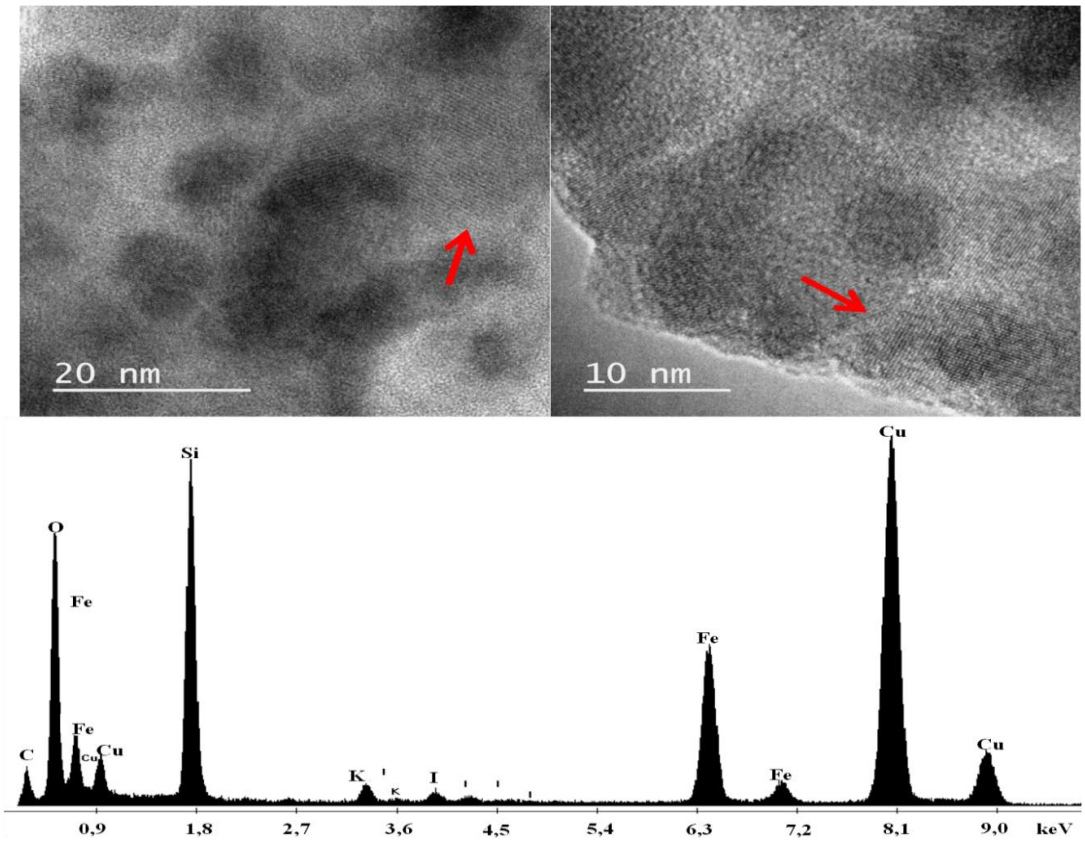


Figura 16- Micrografias de MET e espectro de EDS do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$.



5.1.2.3. FRX

Os dados de FRX indicam a presença de Si, Fe, K e iodo no catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ (Tabela 9).

Tabela 9- Composição química elementar (% em massa) para o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$. Os valores para cada amostra são normalizados para um teor global, incluindo todos os elementos menores, para completar 100% de massa.

Elemento	Proporção (massa%)
Si	51,5
K	27,3
Fe	18,9
I	2,1

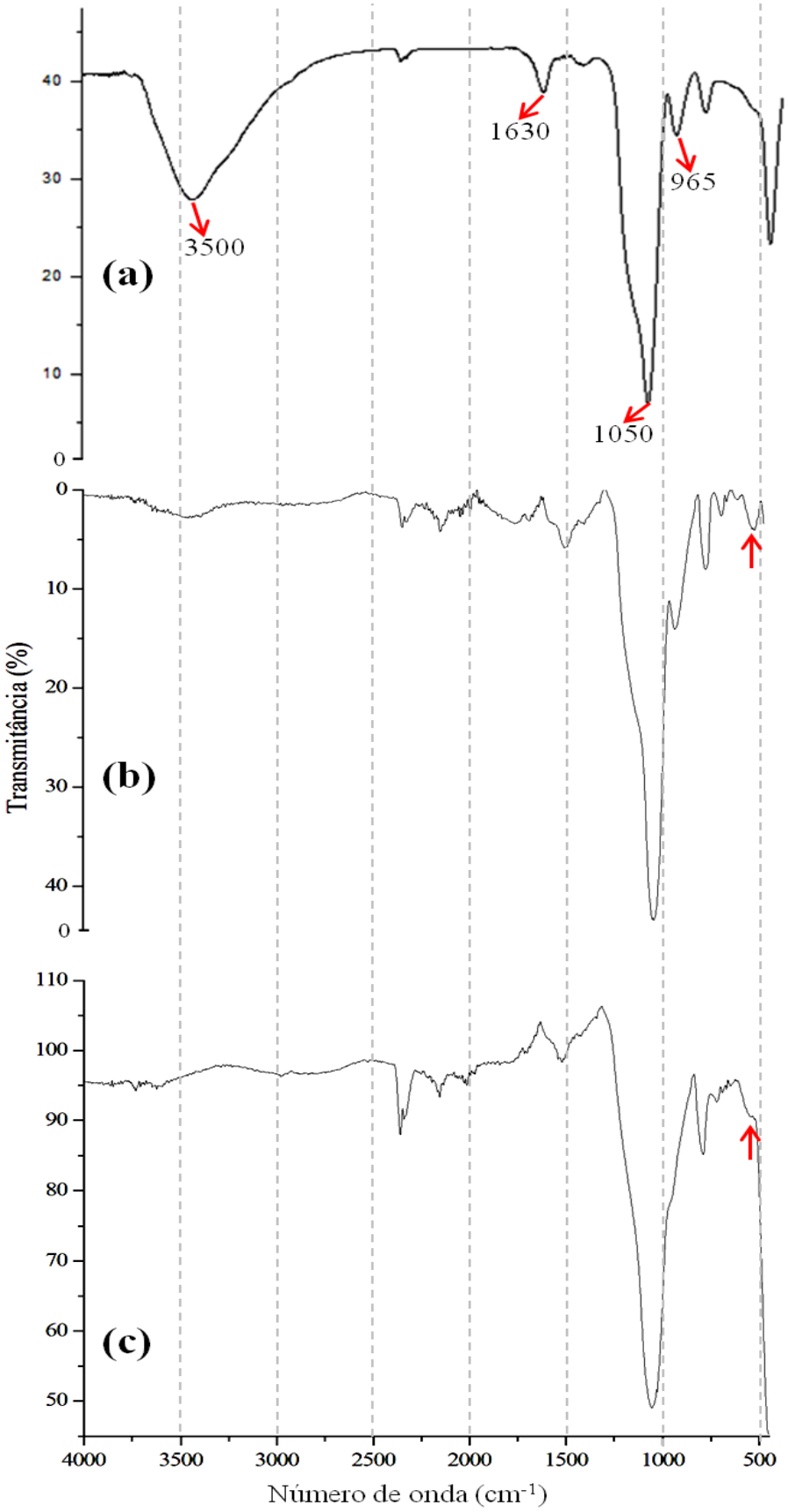
5.1.2.4. Análise de IV

O espectro IV da sílica (Figura 17a) apresenta uma banda larga na região de 3500 cm^{-1}, que foi atribuída ao estiramento dos grupos OH livres da superfície da sílica; uma banda de deformação angular dos grupos OH da água, em 1630 cm^{-1} e a banda em 965 cm^{-1} é atribuível à deformação dos grupos silanóis livres. A banda de estiramento na região de 1050 cm^{-1} é característica de grupos siloxanos (Si-O-Si). O espectro apresentou a mesma característica do encontrado por Prado e colaboradores (2005), que sintetizaram sílica a partir de areia, utilizando a mesma metodologia, e do espectro de infravermelho reportado por Zolfigol e colaboradores (2013).

Da observação dos espectros IV dos catalisadores $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ (Figura 17b) e $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ (Figura 17c), nota-se o desaparecimento da banda larga da região de 3500 cm^{-1}, que foi atribuída ao estiramento dos grupos OH da superfície da sílica, indicando que foram modificados com a funcionalização da sílica com KI. Houve a preservação da banda de estiramento na região de 1050 cm^{-1}, característica de grupos siloxanos (Si-O-Si).

Nas figuras 17b e 17c aparecem bandas de absorção próximas a 600 cm^{-1}, que podem ser atribuídas à vibração dos grupos Fe-O (ALIAHMAD *et al.*, 2013; FEYZI e NOROUZI, 2016).

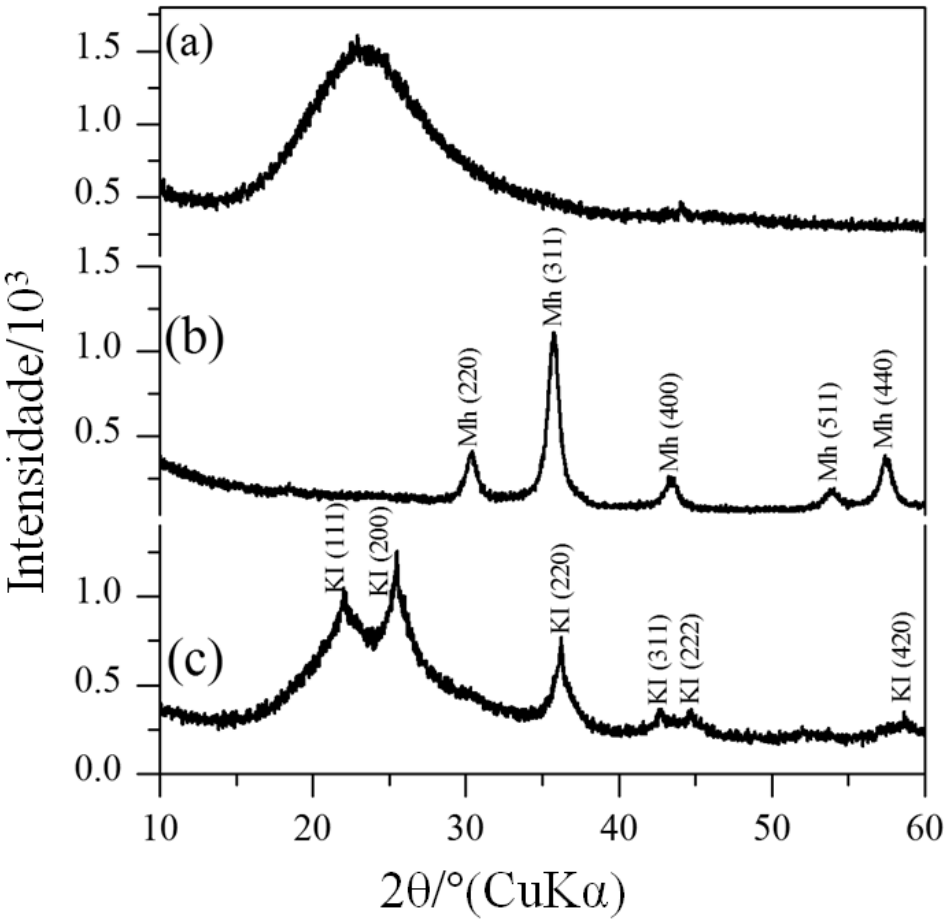
Figura 17- Espectro de IV (a) da sílica pura, (b) do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ e (c) catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$.



5.1.2.5. Difração de raios X

Os padrões de DRX dos materiais preparados (sílica, óxido de ferro e catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$) estão apresentados na Figura 18.

Figura 18- Padrões de DRX em pó de: (a) suporte de sílica, (b) óxido de ferro magnético, e (c) catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$.



A Figura 18b, do óxido de ferro puro, mostrou reflexões de Bragg características de uma única fase cristalográfica, a maghemita (γFe_2O_3; JCPDS cartão # 39-1346). Ajustando-se o padrão de DRX experimental pelo do algoritmo de Rietveld, o valor estimado da dimensão média da célula cristalográfica cúbica foi de 8,3324(2) Å. O diâmetro médio dos cristalitos de 10 nm, determinado pela fórmula de Scherrer (ALEXANDER e KLUG, 1950), é coerente com maghemita (COSTA e SOUZA JR, 2014; LOPES *et al.*, 2010; NEDKOV *et al.*, 2006). O padrão de DRX do catalisador (Figura 18c) apresenta um pico de reflexão amplo, de 15-35° 2θ, devido à contribuição da estrutura amorfa do suporte de sílica (Figura 18a). O KI

foi identificado pelos picos máximos de difração (111), (200), (220), (311), (222), (420) (JCPDS cartão # 1-554). O pico largo na região de 30^o - 40^o 2θ pode indicar a sobreposição dos picos de KI (220) e de maghemita (311) impregnada no suporte de sílica.

Apesar de as ocorrências da sílica e do KI serem claramente observadas no padrão de DRX do catalisador heterogêneo, a confirmação relativa à maghemita requereu realização de medidas independentes, como por espectroscopia Mössbauer.

Os padrões de DRX para os demais materiais utilizados como catalisadores (SiO_2/KI e $SiO_2/\gamma Fe_2O_3$ antes a após a calcinação) estão apresentados no APÊNDICE E.

5.1.2.6. Espectroscopia Mössbauer

Foram feitas medidas Mössbauer do^{57}Fe a 298 K (Figura 19) e a 150 K (Figura 20), para as amostras do óxido de ferro puro e para o catalisador SiO_2/KI/γFe_2O_3. O espectro Mössbauer experimental obtido para a amostra de óxido de ferro a 298 K (Figura 19) é caracterizado por um conjunto amplo de sextetos com linhas de ressonância assimétricas, que pode ser efeito da vasta distribuição de tamanhos de pequenas partículas de óxido de ferro com diferentes níveis de excitação magnética coletiva, de acordo com as dimensões das partículas.

Os espectros Mössbauer do óxido de ferro puro e do catalisador heterogêneo coletados com as amostras a 150 K (Figura 20) são formados por três sextetos. Os valores dos parâmetros espectrais Mössbauer estão apresentados na Tabela 10. Em todos os sítios de ^{57}Fe, os valores do deslocamento isomérico em relação ao padrão de α-Fe são característicos de íons de Fe^{3+} na configuração alto spin. Para cada um dos espectros, há um subspectro magneticamente ordenado (B_{hf}~49 T, Tabela 10), atribuído ao ferro em coordenação octaédrica e o outro subspectro (B_{hf} ~51 T, Tabela 10), relativo a simetria tetraédrica da coordenação Fe-O da estrutura de espinélio de maghemita. Ainda pode ser visualizado um terceiro subspectro, com um valor menor de campo hiperfino (B_{hf}<44 T, Tabela 10), podendo corresponder a uma distribuição de partículas pequenas de maghemita. Além desses três sextetos, o espectro do catalisador heterogêneo revelou a existência de um dupleto (6%), referente às partículas de maghemita altamente dispersas sobre o suporte de sílica, com comportamento superparamagnético.

Figura 19- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para (a) óxido de ferro puro, e (b) $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, coletados a 298 K.

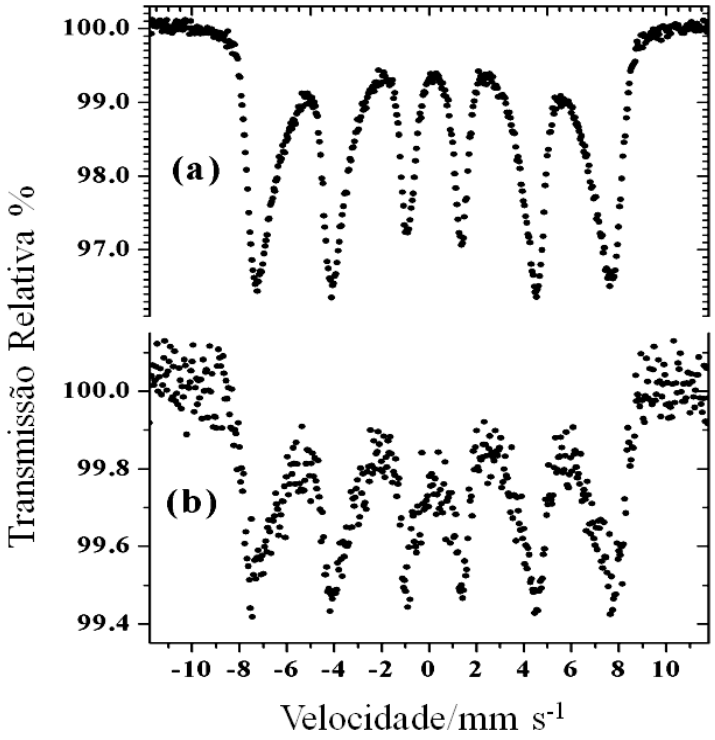


Figura 20- Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para (a) óxido de ferro puro, e (b) $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, coletados em 150 K.

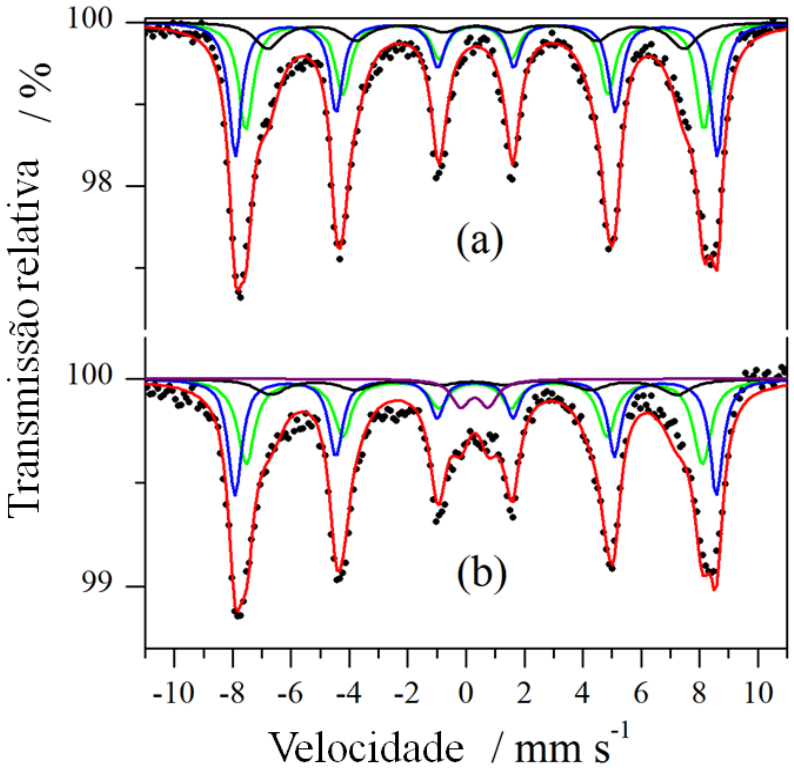


Tabela 10- Parâmetros Mössbauer obtidos a partir a 150 K.

Amostra	Sítios de ^{57}Fe	Γ/mm s^{-1}	δ/mms^{-1}	2ε or Δ/mm s^{-1}	B_{hf}/T	RA/%
Óxido de Ferro	[Fe^{3+}]	0,61(3)	0,41(4)	-0,02(1)	48,7(6)	37(1)
	{Fe^{3+}}	0,54(2)	0,45(4)	0,01(1)	51,2(5)	36(1)
	{Fe^{3+}}	1,06(6)	0,45(1)	-0,02(3)	44,2(2)	27(1)
SiO_2/KI/γFe_2O_3	[Fe^{3+}]	0,72(3)	0,39(6)	-0,02(1)	48,5(8)	41(1)
	{Fe^{3+}}	0,56(2)	0,45(1)	0,02(1)	51,2(6)	33(1)
	{Fe^{3+}}	1,19(9)	0,45(2)	0,04(1)	43,2(3)	20(1)
	Fe^{3+}	0,73*	0,45(1)	0,90(4)	–	6(2)

Γ = largura de linha de ressonância à meia altura; δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe; Δ = desdobramento quadrupolar, 2ε = deslocamento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino e AR = área subspectral relativa. {Fe^{3+}} e [Fe^{3+}]= Fe^{3+} sítios de coordenação octaédrica e tetraédrica da maghemita, respectivamente. Os números entre parênteses são as incertezas sobre o último dígito significativo do valor numérico, como saída pelos mínimos quadrados ajustados do programa de computador. * Parâmetro a variar de acordo com a convergência dos mínimos quadrados.

5.1.2.7. VSM

A magnetrometria de amostra vibrante (VSM) é uma técnica empregada para a caracterização de materiais magnéticos. Na Figura 21, estão apresentadas as curvas de magnetização do óxido de ferro puro e do catalisador heterogêneo SiO_2/KI/γFe_2O_3. O óxido de ferro puro exibiu uma magnetização de saturação (Ms) de aproximadamente 57 emu g^{-1}, o que é bem consistente com o valor relatado para nanomaghemita pura (HWANG *et al.*, 2008). Em comparação, o valor de Ms do catalisador heterogêneo foi de cerca de 4,6 emu g^{-1}, devido à diluição do óxido de ferro magnético na matriz de sílica. A 300 K, tanto a coercividade (Hc) quanto a magnetização remanescente (Mr) estão próximas de zero. Devido à relativamente elevada magnetização de saturação, o catalisador heterogêneo desenvolvido neste estudo pode ser facilmente atraído por um ímã (Figura 22), o que torna fácil o processo de separação e recuperação do catalisador do meio reacional.

Figura 21- Curvas de magnetização do (a) óxido de ferro puro, e (b) $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, registrados a 300 K.

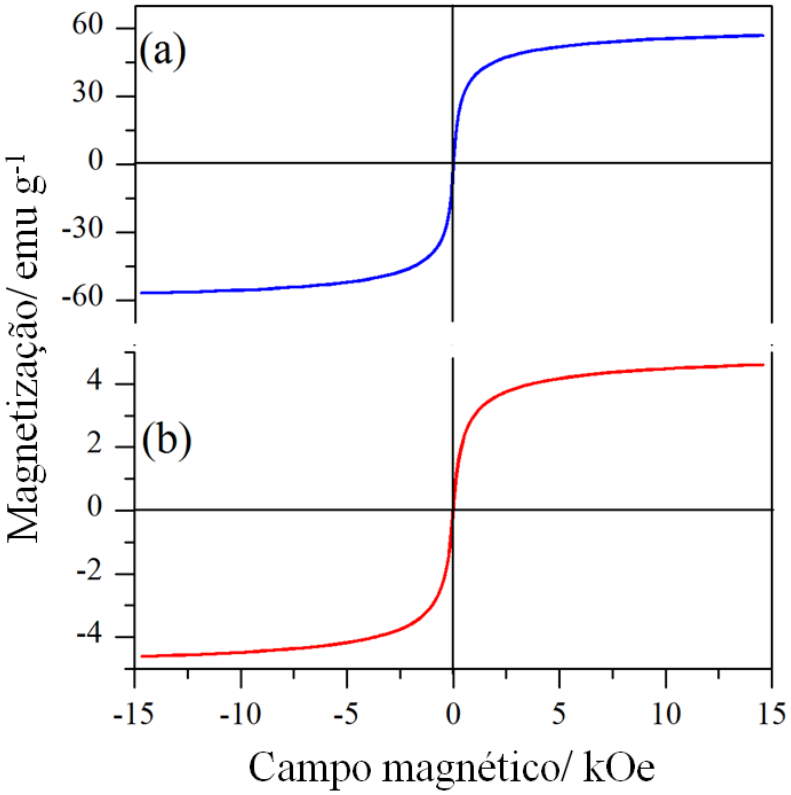


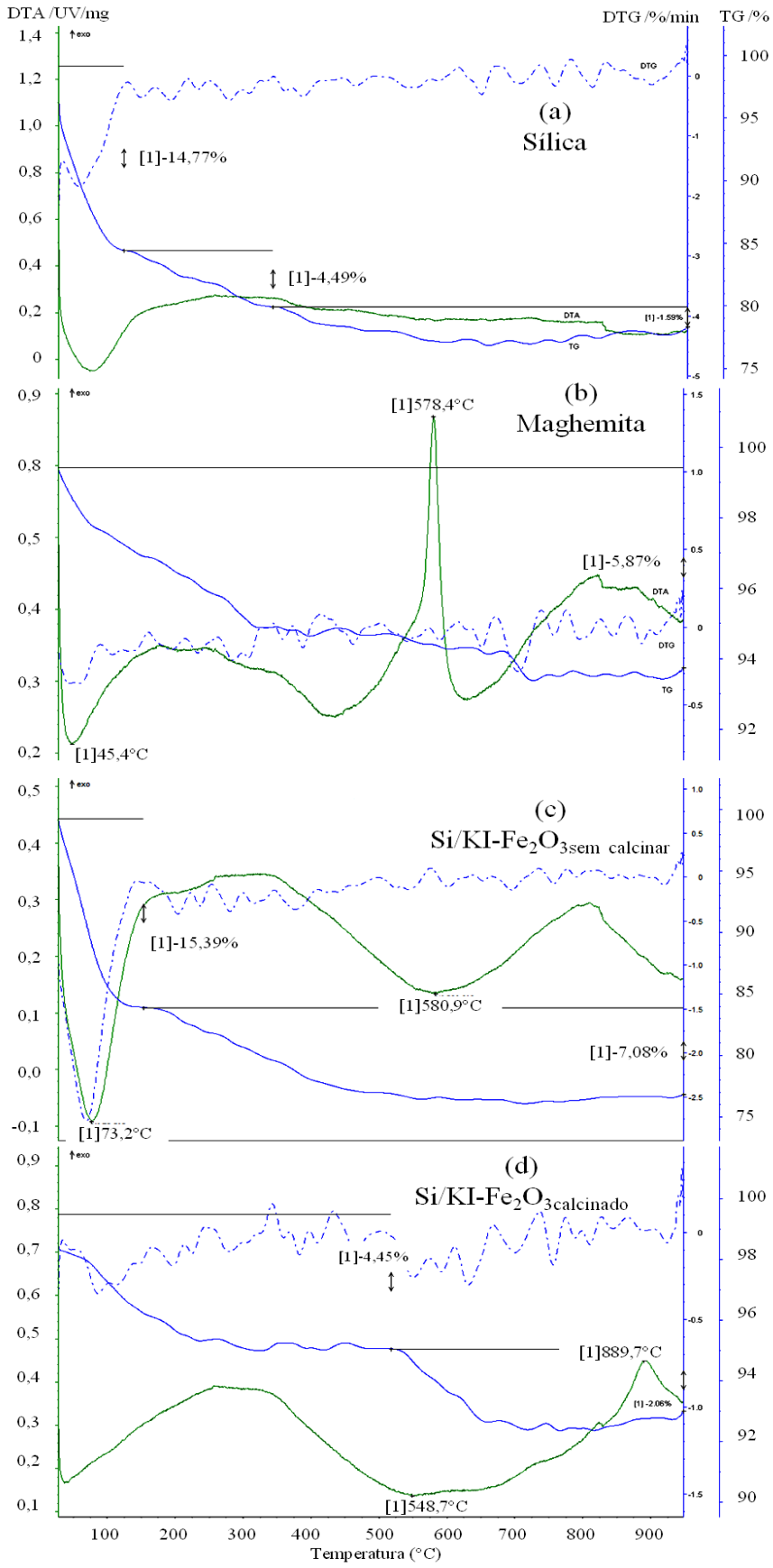
Figura 22- Imagem do catalisador heterogêneo $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ aderido à barra magnética utilizada para agitação da mistura reacional.

Fonte: próprio autor.

5.1.2.8. Análise termogravimétrica

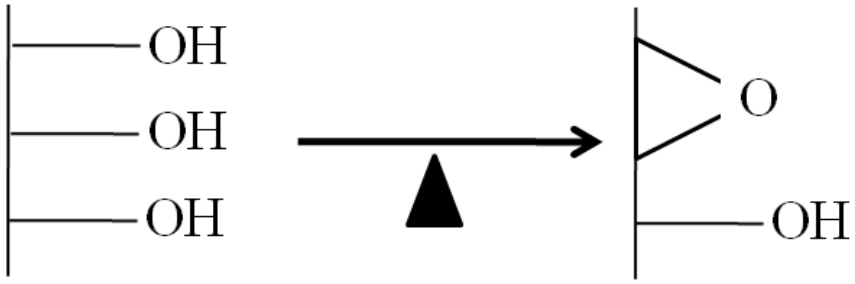
A Figura 23 as curvas das análises térmicas (TG, DTG e DTA) para a sílica (Figura 23a), a maghemita (Figura 23b), o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ (Figura 23c) e o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ (Figura 23d).

Figura 23- Curvas de TG, DTG e DTA da sílica(a), maghemita (b), $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ (c), $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ (d)



A maior taxa de perda de massa da amostra de sílica preparada neste trabalho, evidenciada na curva de TG, correspondeu a aproximadamente 14,77%, com pico centrado em 100 °C, coincidindo com a temperatura do único evento endotérmico da curva de DTA (Figura 23a). Essa primeira etapa foi atribuída à saída da água adsorvida na superfície da sílica. Na segunda etapa, a partir dos 200 °C, o material apresenta uma perda de massa de 4,5%, devido à condensação reversível dos grupos silanóis a grupos siloxanos (Figura 24). Na terceira etapa, que ocorre acima dos 800 °C, há uma perda de massa de 1,6%, relacionada à desidroxilação total e irreversível na superfície da sílica (FOSHIEIRA, 1999). Na curva de TG apresentada não foi observado pico exotérmico, característico de formação de fase cristalina, como o quartzo (DENIELOU *et al*., 1982; LAZAREV *et al*., 1992).

Figura 24- Condensação dos grupos silanóis a siloxanos.



A inspeção das curvas de TG e DTA da maghemita, Figura 23b, permite observar que uma primeira etapa de perda de massa, da temperatura ambiente a 300 °C, englobando um evento endotérmico em 45,4°C, relaciona-se à evaporação de moléculas de água adsorvidas (ALIAHMAD e MOGHADDAM, 2013). O evento exotérmico em 578 °C é atribuído à transição de fase cristalográfica de maghemita a hematita, temperatura de transição similar à encontrada em outros trabalhos da literatura científica (CHEN, 2013; BELIN *et al*., 2007). No preparo do catalisador heterogêneo SiO_2/KI/γFe_2O_3, a mistura catalítica foi aquecida a 500 ºC. Por essa razão, não ficou claramente evidenciada nos dados DRX e espectroscopia Mössbauer, a fase característica correspondente à hematita.

O catalisador SiO_2/KI/$\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ tem curva de TG similar à da sílica, com perda de massa inicial em temperaturas inferiores a 200 °C e um evento endotérmico, relacionados a perda de moléculas de água adsorvidas. Não observa-se a ocorrência do evento característico de transição de maghemita para hematita. Observa-se também um evento endotérmico em 580,9 °C. A perda total de massa do catalisador SiO_2/KI/γFe_2O_3 está por volta de 6,5%, da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C e em 548 °C (Figura

23d). A curva de DTA apresenta dois eventos exotérmicos, em 300 °C e 889 °C. Os resultados indicam que o catalisador é estável nas temperaturas usadas nas reações de transesterificação deste trabalho.

5.1.2.9. Área superficial BET

Do ponto de vista catalítico, é importante conhecer a área superficial dos componentes individuais e do catalisador preparado. Para um catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes maior será a conversão em produtos, caso fenômenos de difusão não estejam envolvidos (LOHSE, 1945). As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o suporte de sílica, maghemita e para o SiO_2/KI/γFe_2O_3, e a distribuição dos tamanhos de poros correspondentes são mostrados na Figura 25. Todas as amostras exibiram uma isoterma do tipo IV, que é característica de sólidos mesoporosos (Figura 25a).

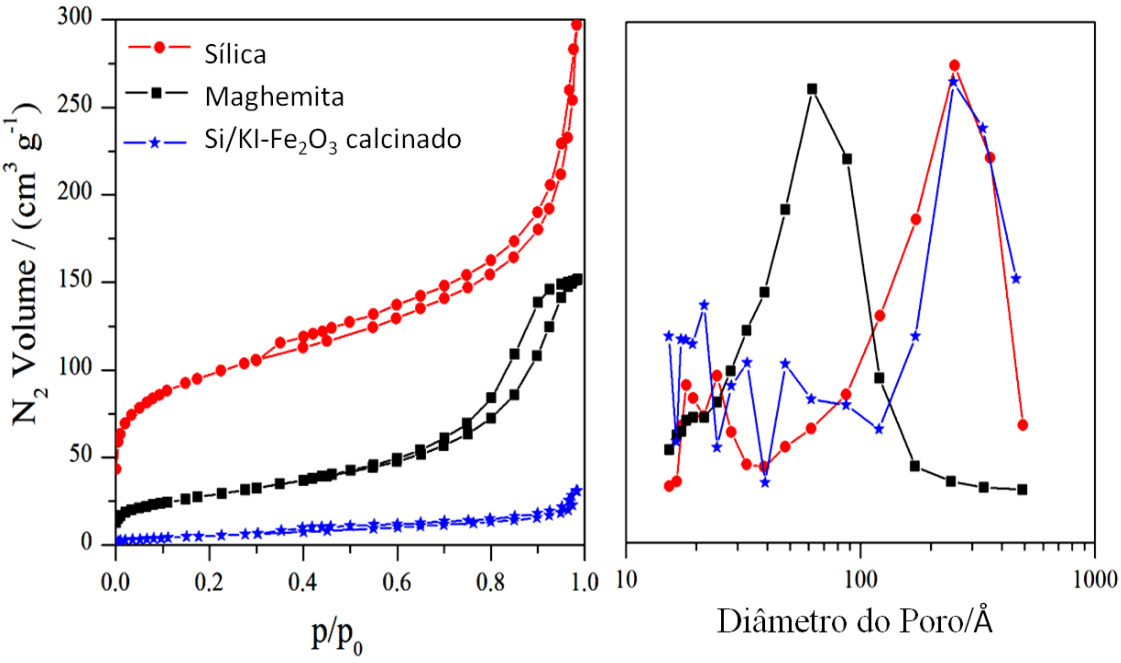
As áreas superficiais específicas BET do suporte de sílica, da maghemita e do SiO_2/KI/γFe_2O_3 foram 352, 102, e 19 $m^2\ g^{-1}$, respectivamente.

Usualmente, a área superficial da maghemita varia na faixa de 8 a 130 $m^2\ g^{-1}$, dependendo do método de síntese empregado (CORNELL *et al.*, 2003). Neste trabalho, o valor obtido para a maghemita (102 $m^2\ g^{-1}$), sintetizada pelo método de coprecipitação de Fe^{2+} e Fe^{3+}, está dentro da faixa. Asuha *et al.* 2012 relatam áreas superficiais entre 27 e 150 $m^2\ g^{-1}$ para maghemita mesoporosa obtida pela decomposição térmica do complexo ferro-uréia, enquanto Jiang *et al.* 2011 observaram áreas superficiais de 73,8 $m^2\ g^{-1}$ (obtidas por coprecipitação).

Nota-se que, após a impregnação de maghemita e KI no suporte de sílica, ocorreu uma diminuição significativa da área específica do catalisador, evidenciando alta eficiência da incorporação dos compostos no suporte. Apesar do fato de a incorporação de KI e maghemita afetarem a área superficial específica, a distribuição do tamanho de poro (Figura 25b) praticamente não foi alterada, com mesoporos situados entre 90 e 490 Å nas amostras de sílica e do SiO_2/KI/γFe_2O_3.

Com base nestes resultados de caracterização, o catalisador heterogêneo desenvolvido neste estudo foi constituído por três componentes: (i) sílica amorfa, com elevada área superficial, para servir como um suporte; (ii) KI, que é a fase catalítica ativa e (iii) maghemita, que é o componente magnético que permite a separação e recuperação do catalisador para reutilização posterior.

Figura 25- Isotermas de adsorção de N_2 das amostras (à esquerda) e distribuição do tamanho de poros (à direita).



Isoterma de adsorção de N_2 e distribuição do tamanho de poros para os demais materiais utilizados como catalisadores (SiO_2/KI antes e após a calcinação, e SiO_2/KI/$\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$) estão apresentados no APÊNDICE F.

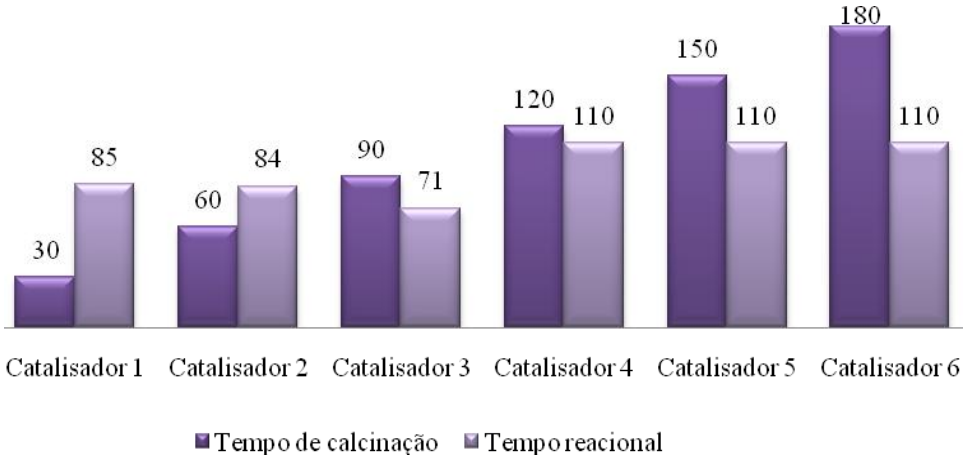
5.2. Efeito do tempo de calcinação do catalisador

Os catalisadores preparados para o estudo do tempo e da temperatura de calcinação foram avaliados em reações de transesterificação com óleo de soja e metanol, com 4,5 % de catalisador e razão molar óleo:metanol 1:100. As reações, monitoradas por CCD, tiveram o tempo reacional determinado após o consumo total do óleo.

Os resultados obtidos para o tempo de calcinação estão apresentados na Figura 26. Pode-se observar que o período de calcinação influencia de forma significativa o tempo reacional. O Catalisador 3, calcinado em um tempo intermediário, catalisou a reação de transesterificação mais rapidamente. O Catalisador 1, com calcinação mais curta, apresentou um tempo reacional pouco maior do que o Catalisador 3. Não se pode dizer, sem dados detalhados de balanço energético, qual dos catalisadores seria menos dispendioso em um processo produtivo. A relação custo:benefício de todo processo deve ser devidamente

avaliada, mas considerando o fator resposta dos presentes dados, o Catalisador 3, que proporcionou o menor tempo para completar a reação, pode ser considerado o mais viável.

Figura 26- Tempos de calcinação e tempo total da reação de transesterificação, em minutos, para cada catalisador sintetizado.



5.3. Caracterização da biomassa precursora

A macaúba, uma planta nativa do Cerrado, tem grande potencial bioenergético, sobretudo pela produtividade da cultura em volume de óleo, estimada em aproximadamente até 5 ton ha^{-1} (CÉSAR *et al*., 2015). Em relação à produção de óleo, duas partes do fruto se destacam: a amêndoa e a polpa (Figura 27). O OAM é mais claro e se solidifica a 17 °C.

Figura 27- Óleo da amêndoa (endosperma; à esquerda, estado sólido) e da polpa (mesocarpo; à direita, estado líquido) da macaúba, a uma temperatura do ambiente do laboratório de aproximadamente 17 ^{o}C.

Fonte: próprio autor.

A caracterização físico-química é uma ferramenta importante para o conhecimento de alguns aspectos da composição da matéria-prima. A determinação da acidez fornece um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Qualquer processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos pode ser induzida por aquecimento ou ação da luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (AGL), que expressam o índice de acidez (LUTZ, 1985). Recomenda-se utilizar óleos com índice de acidez de 0,5 % (AGL), ainda que para um limite inferior de 5 % possa-se utilizar a catálise básica (GÉRIS, 2007). O óleo da polpa é caracterizado por ser de baixa qualidade, com índice de acidez de 12,65 %, um valor alto (Tabela 11), sendo sua utilização para a produção de ésteres de ácidos graxos via catálise básica não recomendada. O óleo de polpa da macaúba (OPM), com um catalisador básico homogêneo, como hidróxido de cátion alcalino é, geralmente, usado na produção de sabões. O óleo da amêndoa (OAM) tem baixo índice de acidez (2,16 %; Tabela 11) e é usado na alimentação, em algumas regiões do país, embora não tenha uma cadeia de distribuição e comercialização para este fim.

Tabela 11- Características físico-químicas dos óleos da amêndoa e da polpa de macaúba.

Parâmetros analíticos	**OAM**	**OPM**
Índice de acidez (mg KOH/g)	4,30	25,18
Índice de acidez (% AGL)	2,16	12,65
Índice de peróxido (meq/1000g)	35	210
Índice de saponificação (mg KOH/g)	195	240
Teor de água (mg kg^{-1})	1176	7461

OAM: óleo da amêndoa da macaúba; OPM: óleo da polpa de macaúba.

A utilização de catalisador básico em reações de transesterificação fica condicionada, além do índice de acidez, à proporção de água na matéria-prima, que pode promover a desativação do catalisador e a formação de ácidos graxos livres. Para que isso não ocorra, é aconselhável que o índice de umidade do material não ultrapasse 1000 mg kg^{-1} (CANDEIA, 2008). Conforme os resultados do presente trabalho, a umidade do OAM ultrapassa muito pouco esse valor, com 1176 mg kg^{-1} (Tabela 11), não comprometendo sua utilização por catálise básica, enquanto o OPM torna-se inviável para ser utilizado nesse tipo de processo por ter teor determinado de água de 7461 mg kg^{-1} (Tabela 11), bem superior ao mínimo preconizado.

A determinação do índice de peróxido define todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra. Essas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação do óleo. A ocorrência de peróxidos na matriz para produção do biodiesel não é desejável, embora seja um fator relacionado ao estágio de degradação do óleo. Esses fatores podem acelerar os processos oxidativos e, consequentemente, a degradação do biocombustível (GERIS et al., 2011). As amostras analisadas apresentaram índices de peróxidos de 35,00 mEq/1000 g e 210 mEq/1000 g para o OAM e o OPM, respectivamente (Tabela 11). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) através da Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 estabelece que o valor de peróxido dos óleos usados na alimentação deve ser de no máximo 10 meq/1000 g (ANVISA, 2005).

O índice de saponificação é a massa (mg) de KOH necessária para neutralizar os ácidos graxos livres e saponificar um grama de óleo. Quanto maior o índice de saponificação, mais base será consumida, sendo, portanto, uma matéria-prima não apta a ser utilizada para produção de biodiesel via catálise básica, pois haverá formação de carboxilatos. O OAM apresentou índice de saponificação (195 mg KOH/g; Tabela 11) similar ao da maioria dos óleos vegetais utilizados comumente na alimentação, tornando-o viável para a transesterificação proposta neste trabalho. Para o óleo de algodão, o índice de saponificação estabelecido pela ANVISA encontra-se em um intervalo de 189 a 198 mg KOH/g; para o óleo de amendoim, varia de 187 a 196 mg KOH/g; para o óleo de canola varia de 182 a 193 mg KOH/g e, para o óleo de soja, de 189 a 195 mg KOH/g.

Da observação dos dados da Tabela 11, tem-se uma previsão sobre a utilização desses óleos em processos catalíticos básicos para a produção de ésteres.

5.4. Reações de transesterificação

Após a síntese dos catalisadores e a caracterização dos óleos de macaúba, iniciaram-se os processos catalíticos de produção de ésteres por reações de transesterificação. Os testes foram principiados com condições catalíticas consideradas altas, com 10% do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ e razão molar óleo:metanol 1:185. Os ésteres metílicos foram obtidos para o OAM e para o óleo de soja. Nos processos envolvendo o OPM não foi produzido biodiesel, em virtude, principalmente do alto índice de acidez e da umidade do óleo: cerca de 12% e 7000 mg kg^{-1} (Tabela 11), respectivamente.

A partir dos primeiros resultados, procurou-se reduzir as quantidades de catalisador e de metanol utilizadas nas reações, a fim de tornar o processo mais viável economicamente. Iniciaram-se, então, etapas sucessivas de redução da quantidade de catalisador e de metanol, até que fosse obtida uma condição considerada mais adequada. Os resultados para o óleo de soja são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12- Testes catalíticos realizados para o óleo de soja, variando razão molar óleo:álcool e proporção do catalisador, tendo como fator-resposta o tempo reacional.

Parâmetros	**Reações**									
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Razão molar óleo:álcool	1:185	1:185	1:185	1:185	1:185	1:100	1:60	1:35	**1:35**	1:20
% do catalisador	10	8	6	4	2	4	4	4	**4,5**	4
Tempo de Reação (min)	50	70	70	80	180	74	90	110	**90**	220

As condições escolhidas para o óleo de soja foram as da Reação 9, com 4,5 % de catalisador e razão molar óleo:metanol de 1:35, com tempo total de reação de 90 minutos.

Para o OAM, com razão molar de óleo:metanol 1:100 e 4,0 massa % de catalisador, o processo se desenvolveu em apenas 150 min. No entanto, essa razão molar é superior à usada em trabalhos semelhantes, reportados na literatura (Tabela 13). Usando-se 4,5 massa% de catalisador em relação à massa do óleo e razão molar OAM:metanol 1:30, o processo reacional foi completado em 8 h, quando foi detectado total consumo do óleo de partida, através de CCD. O pH medido do meio reacional foi de 7. Depois de completada a reação, verificou-se que o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ estava aderido à barra magnética utilizada para agitação (Figura 22). O processo de separação magnética não foi otimizado, sendo a reação filtrada para a retirada de todo o catalisador do meio reacional. O catalisador recuperado da barra magnética e do filtro foi reutilizado em outros processos, a fim de se verificar a preservação de sua eficiência catalítica.

A solução resultante contendo metanol, ésteres metílicos e glicerina foi concentrada em rotaevaporador, para a retirada do excesso de metanol, e transferida a um funil para separação por gravidade das fases: ésteres (fase superior) e glicerina (fase inferior). A glicerina foi retirada, o biodiesel lavado com pequenas porções de água, para a retirada da

glicerina residual, e seco com sulfato de magnésio. Como o pH do biodiesel produzido estava em torno de 7, não foram necessárias lavagens com água para correção do pH, fator essencial para a redução da geração de efluentes tóxicos no processo produtivo. Os ésteres anidros foram caracterizados por CG/EM e por análises físico-químicas.

Tabela 13- Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel reportados na literatura e suas condições reacionais.

Cat.: catalisador/ Temp.: temperatura/ Rend.: rendimento/T.R.: tempo reacional/ R.M: razão molar/ Met.: metanol

Cat.	Solução de KI %	Calcinação		Óleo	Condições reacionais				Reuso do catal.		Referência
		Temp. ^{o}C	Tempo/ h		Temp. de reação / ^{o}C	% cat.	R.M. met:óleo	T.R. / h	Rend. éster/ %	Ciclo	Rend. %	
KI/γ-Al_2O_3	~19.4	500	3	Palma	60	4.0	14:1	4	98	11	79	ISLAM *et al*., 2015
CaO/KI/γ-Al_2O_3	35	650	4	Palma	290	3.0	24:1	1	95	–	–	ASRI *et al*., 2015
KI/oyster shells	~16.6	300	2	Soja	60	3.5	6:1	4	85	3	85	JAIRAM *et al*., 2012
KI/hydrotalcite/MgO	35	550	5	Soja	70	5.0	20:1	8	90	–	–	TANTIRUNGROTECHAI *et al*., 2010
KI/m-SiO_2	15	600	3	Soja	70	5.0	16:1	8	90.1	–	–	SAMART *et al*. 2009
KI/Al_2O_3	35	1071	3	Soja	60	2.5	15:1	8	96	–	–	XIE e LI, 2006
KI/ZrO_2	35	1071	3	Soja	60	2.0	15:1	6	78.2	–	–	XIE e LI, 2006
KI/ZnO	35	1071	3	Soja	60	2.0	15:1	6	72.6	–	–	XIE e LI, 2006
KI/NaX	35	1071	3	Soja	60	2.0	15:1	6	12.9	–	–	XIE e LI, 2006
KI/KL	35	1071	3	Soja	60	2.0	15:1	6	28.3	–	–	XIE e LI, 2006
KI/Al_2O_3	35	1071	3	Soja	60	2.0	15:1	6	87.4	–	–	XIE e LI, 2006
Si/KI/γFe_2O_3	40	500	1.5	Soja	60	4.5	35:1	1.5	94.4	4	> 90	Este trabalho
Si/KI/γFe_2O_3	40	500	1.5	Macaúba (Amêndoa)	60	4.5	30:1	8	94.1	–	–	Este trabalho

Os catalisadores SiO_2/KI e $SiO_2/\gamma Fe_2O_3$, antes e após a calcinação, a sílica e o óxido de ferro puros, o KI e o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ também foram utilizados nas reações de transesterificação, com o OAM e óleo de soja. As reações foram conduzidas em sistema de refluxo, com 4,5 massa% de catalisador, em relação a massa de óleo da amêndoa de macaúba, e razão molar óleo:metanol 1:100. Os resultados para o OAM são apresentados na Tabela 14. Resultados similares foram obtidos para o uso do óleo de soja como matéria-prima.

Tabela 14- Resultado da aplicação dos materiais em reações de transesterificação com o OAM e metanol.

Catalisador	Consumo do material de partida?	Razão molar óleo:álcool	catalisador (massa%)	Tempo (h)
$SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{calcinado}}$	Sim	1:30	4,5	8
		1:100	4,0	2,5
$SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$	Não	1:100	4,0	24
$SiO_2/KI_{\text{calcinado}}$	Sim	1:100	4,0	Após 24 h, não houve consumo total dos TG
$SiO_2/KI_{\text{sem calcinar}}$	Sim	1:100	4,0	8
$SiO_2/\gamma Fe_2O_{3\text{calcinado}}$	Não	1:100	4,0	24
$SiO_2/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$	Não	1:100	4,0	24
Sílica	Não	1:100	4,0	24
Óxido de Ferro	Não	1:100	4,0	24
KI	Não	1:100	4,0	24
	Sim	1:100	10	8

TG: triacilgliceróis

O óxido de ferro, inicialmente planejado na intenção exclusiva de conferir propriedades magnéticas ao catalisador, teve um comportamento químico interessante com ação direta e significativa no processo catalítico. Para avaliação comparativa, dos resultados da Tabela 14, o catalisador $SiO_2/KI_{\text{calcinado}}$ não promoveu qualquer conversão dos triacilgliceróis do OAM em ésteres de ácidos graxos, enquanto que com o catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, nas mesmas condições reacionais, a conversão deu-se em 2,5 h. Trata-se, pois, de um resultado de ação química sinérgica importante entre os componentes do catalisador compósito, que abre perspectivas ainda mais amplas ao desenvolvimento de tecnologia inovadora, direcionada ao

uso de catalisadores magnéticos, para a produção industrial de biodiesel. Devem seguir-se, também, desafios que direcionam futuros trabalhos, de natureza científica, à melhor elucidação dos mecanismos químicos de ação do catalisador magnético com γFe_2O_3, em reações de transesterificação de triacilgliceróis com metanol. Changzi *et al.* (2014) prepararam um nanocompósito formado por um núcleo de Fe_3O_4 ou γFe_2O_3 revestido com sílica. Como resultado, foi obtido um material de alta estabilidade química (resiste a ácidos), com grande área superficial, o que é especialmente apropriado para utilização como suporte de catalisadores.

O catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ não promoveu a formação de ésteres, mesmo após 24 h de reação, o que indica que a calcinação ativa, quimicamente, a mistura catalítica. Os catalisadores sintetizados somente com sílica e óxido de ferro, antes e após a calcinação, também não apresentaram atividade catalítica. Mesmo para a sílica preparada neste trabalho, um ácido de Brönsted-Lowry, e o óxido de ferro, um ácido de Lewis, a acidez não foi suficiente para catalisar a transesterificação. Utilizados de forma separada, a sílica e o óxido de ferro puros não apresentaram atividade catalítica nas reações testadas. O catalisador $SiO_2/KI_{\text{sem calcinar}}$ promoveu a total conversão dos triacilgliceróis em ésteres em 8 h.

O KI somente, em solução, foi testado em processos catalíticos homogêneos. Aproximadamente 3,5 massa% de KI, em relação ao óleo vegetal, e razão molar óleo:metanol 1:100 foram postos sob refluxo e, mesmo após 24 h de reação, não foi observada formação de biodiesel. Aumentando-se a proporção de KI para 10 massa%, houve a total conversão de triacilgliceróis em biodiesel, em 8 h.

Os possíveis modelos de mecanismos químicos e das interações envolvidas na preparação do catalisador com sílica, óxido de ferro e KI não foram suficientemente explorados. No entanto, algumas indicações de modelo de ação podem ser propostas, a partir dos resultados deste trabalho, confrontados com outros dados da literatura científica. Sugere-se que a ação do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ seja por mecanismo químico nos sítios básicos. De acordo com os testes realizados, o catalisador, ao ser usado em reações com OPM, que tem alto índice de acidez e umidade, 12,65% e 7461 mg kg^{-1}, respectivamente, não promoveu conversão significativa dos triacilgliceróis em ésteres metílicos. Os sólidos básicos são mais sensíveis a outros componentes do óleo, como ácidos graxos livres e água, e requerem pré-tratamento da matéria-prima (LEE *et al.*, 2014; SEMWAL *et al.*, 2011), o que levaria a concluir sobre a natureza dominante básica do $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$. Para a produção de biodiesel, os catalisadores sólidos ácidos apresentam a vantagem de se poder ter a esterificação e a

transesterificação simultâneas e menor influência inibidora da água e do alto teor de AGL, peculiar ao óleo de baixa qualidade (MANSIR *et al*., 2016), na produção de ésteres.

Artigos publicados na literatura científica, que reportam a utilização de KI suportado em aluminatos ou silicatos, descrevem a importância da ação de sítios básicos desses catalisadores heterogêneos, em reações de transesesetrificação. Islam *et al*. (2015) sintetizaram um catalisador heterogêneo com esferas de γAl_2O_3 como suporte catalítico na impregnação de KI, para a produção de biodiesel de óleo de palma. Os dados de DRX do catalisador mostraram a formação de fases de K_2O e $KAlO_2$ no catalisador, que foram possivelmente os componentes ativos na reação de transesterificação.

Xi e Li (2006) fizeram a transesterificação do óleo de soja com metanol em sistema heterogêneo, utilizando alumina impregnada com KI como um catalisador sólido básico. Com a utilização de KI 35 massa% sobre alumina, seguida por calcinação a 500 °C durante 3 h, o catalisador apresentou conversão de até 96% de triacilgliceróis em biodiesel. As análises realizadas por IV e DRX, segundo os autores, mostraram K_2O formado pela decomposição térmica de KI e grupos superficiais Al-O-K, resultantes das interações sal-suporte. Esses foram, provavelmente, os principais centros ativos básicos para a reação.

Samart *et al*. 2009 utilizaram o catalisador preparado com KI e sílica mesoporosa na transesterificação do óleo de soja com metanol. A melhor condição obtida foi a de 15 massa% de KI no preparo do catalisador, temperatura de reação a 70 °C e 5,0 massa% de catalisador, em relação à massa do óleo, levando a 90,09% de conversão, em 8 h de reação. Os padrões de DRX do catalisador de KI/sílica mesoporosa com diferentes concentrações de KI e temperatura de calcinação de 600 °C mostraram, segundo interpretação dos autores, picos característicos de K_2O, indicando que o KI foi transformado, sendo essa espécie a possível responsável pela ação catalítica básica do catalisador formado.

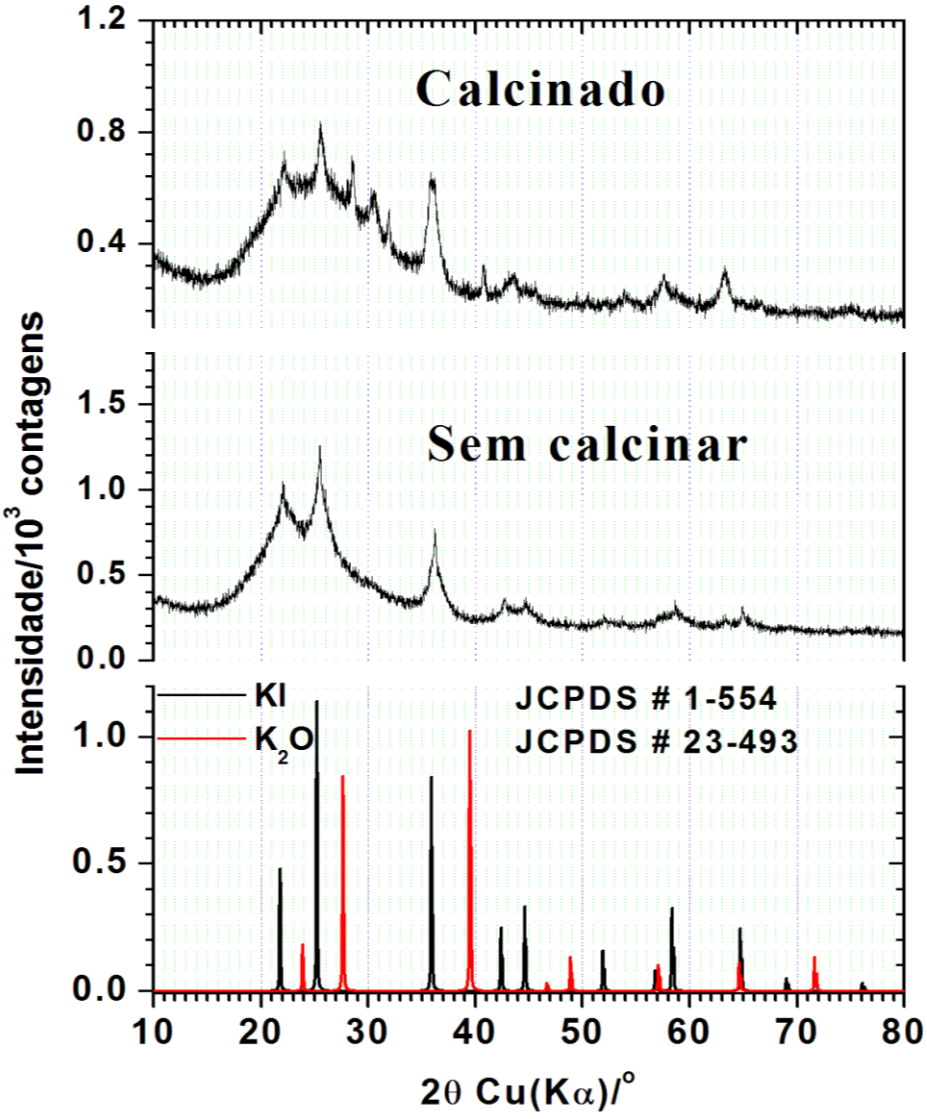
Em outro estudo, Jairam *et al*. 2012 investigaram a aplicabilidade da casca de ostra impregnada com KI como catalisador para a produção de biodiesel. A escolha de impregnar o KI em suportes de conchas de ostra foi baseada em outros estudos, que mostraram que o sítio com íon básico aumentava a atividade do catalisador. O catalisador foi preparado por calcinação a 1000 °C durante 4 h, seguido por impregnação com KI e calcinação a 300 °C, durante 2 h. A utilização do catalisador na transesterificação do óleo de soja resultou em 85% de ésteres, após 4 h de reação.

Estudos indicaram que a alta atividade catalítica de alumina impregnada com KI está relacionada com a basicidade na superfície do sólido, na formação de espécies de K_2O e

formação de Al-O-K, grupos que servem como locais ativos para a transesterificação (EVANGELISTA *et al*., 2012; MARINKOVIC *et al*., 2015).

Embora a ocorrência de K_2O (cartão JCPDS # 23-493) seja assim relatada na literatura, os dados de DRX (difratograma, Figura 28) do presente trabalho mostram evidências experimentais suficientemente claras para confirmar que o KI é preservado na calcinação e não há formação detectável de formas químicas derivadas, no catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$, após aquecimento a 500 °C.

Figura 28- Difratogramas dos catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ e $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ e dos compostos KI e K_2O.



5.5. Caracterização do biodiesel produzido com catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3calcinado}$ e OAM

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar as emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. A Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014, "*Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional"*. As especificações do biodiesel de acordo com essa norma estão presentes no ANEXO A.

Neste trabalho foram feitos testes para teor de ésteres, acidez, saponificação, peróxido, teor de água, viscosidade e densidade relativa. Os resultados e os respectivos valores de referência, conforme norma da ANP supracitada, são apresentados na Tabela 15. A ANP não determina parâmetros para os índices de peróxido e saponificação para o biodiesel. Para o índice de peróxido, estudos reportados por Ferrari e Souza (2009) indicam que um valor superior a 300 meq/1000 g é considerado alto para esse biocombustível. Considerando esse parâmetro, o índice de peróxido do biodiesel produzido a partir do OAM é baixo (38 meq/1000g). O índice de saponificação do biodiesel do OAM foi de 215 mg KOH/g.

Tabela 15- Parâmetros obtidos para o biodiesel do OAM e referências segundo a Resolução ANP n° 45 de 2014.

Parâmetros	**Biodiesel OAM**	**Especificação ANP**
Densidade relativa a 20°C	0,875	0,850 a 0,900
Massa específica a 20º C (kg/m³)	875	850 a 900
Viscosidade a 40ºC (mm²/s)	4,9	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.(mg/kg)	8142	200
Teor de éster, mín. (% massa)	94,4	96,5
Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)	1,2	0,5
Peróxido (meq/1000g)	38	-
Saponificação (mg KOH/g)	215	-

O teor e a identificação dos ésteres produzidos do OAM foram feitos por CG/EM. A observação do cromatograma (Figura 29) e dos ésteres metílicos por CG/EM (Tabela 16) permite inferir que cerca de 38 % dos ésteres da amostra têm cadeias moleculares de 8 a 12 carbonos. Destaca-se a presença de laurato de metila, um éster de ácido graxo com cadeia com 12 carbonos. No APÊNDICE G encontram-se um cromatograma e os espectros de massa obtidos da análise do biodiesel do OAM.

Figura 29- Cromatograma obtido por CG para o biodiesel do OAM com razão molar de óleo: metanol 1:100 e 4,0 massa% de catalisador.

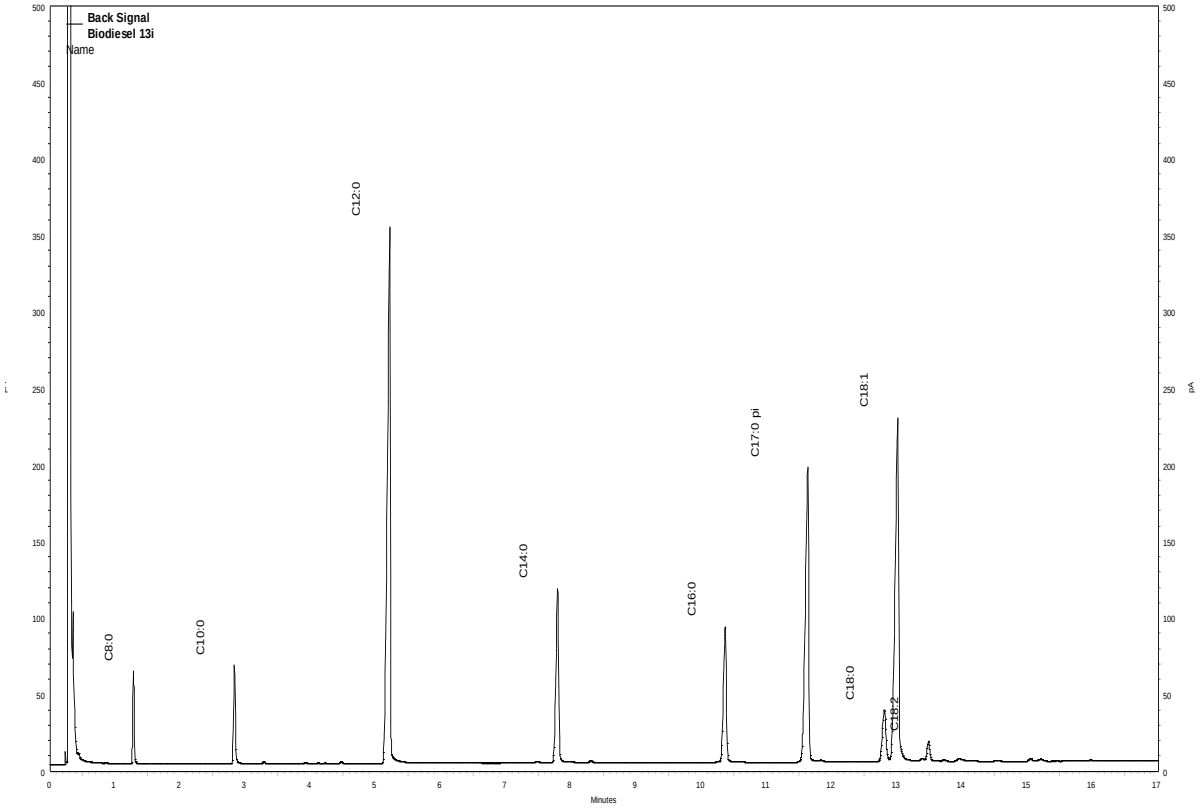
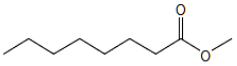
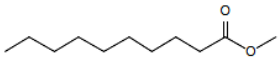
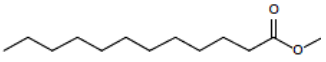
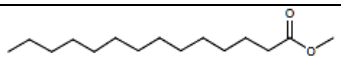
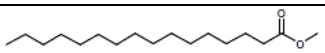
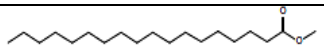
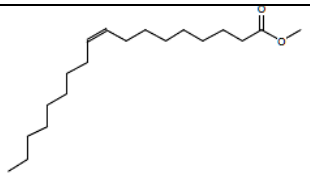
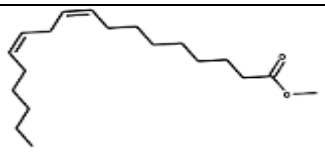


Tabela 16- Principais ésteres metílicos após transesterificação do óleo da amêndoa de macaúba.

Nome do Éster	T_r(min.)	Área do pico	[ester] mg/mL	Teor ester (%)	Estrutura química
N-octanoato de metila ($C_9H_{18}O_2$)	1,3	713289	0,27	2,68	
Decanoato de metila ($C_{11}H_{22}O_2$)	2,9	1009876	0,38	3,79	
Laurato de metila ($C_{13}H_{26}O_2$)	5,2	9239809	3,47	34,70	
Miristato de metila ($C_{15}H_{30}O_2$)	7,8	2686744	1,01	10,09	
Palmitato de metila ($C_{17}H_{34}O_2$)	10,4	2183298	0,82	8,20	
Estearato de metila ($C_{19}H_{38}O_2$)	13,1	1059801	0,40	3,98	
Oleoato de metila ($C_{19}H_{36}O_2$)	12,9	7792380	2,93	29,26	
Linoleato de metila ($C_{19}H_{34}O_2$)	13,5	437588	0,16	1,64	
Somatório		25122785	9,43	94,34	
Heptadecanoato de metila ($C_{18}H_{36}O_2$) PI	11,6	5379480		-	

Tr(min.): Tempo de retenção em minutos

O cálculo do teor de ésteres foi feito conforme Equações 1 e 2, item 4.7, descrito na Metodologia. Foram utilizadas as concentrações de 2,02 mg mL^{-1}de heptadecanoato de metila (PI) e 10 mg mL^{-1} de biodiesel. Utilizando como exemplo os valores obtidos para o laurato de metila ($C_{13}H_{26}O_2$), têm-se os seguintes cálculos:

[éster]= área do pico x [PI]/área do pico do PI

$[C_{13}H_{26}O_2]$ = 9239809 x 2,02/5379480

$[C_{13}H_{26}O_2]$= 3,47 mg mL^{-1}

Teor de éster (%) = [éster] x 100/[biodiesel]

Teor de $C_{13}H_{26}O_{2=}$ 3,47x 100/10

Teor de $C_{13}H_{26}O_{2=}$ 34,70%

Para calcular o teor total de ésteres na amostra de biodiesel, basta substituir nas fórmulas o somatório das [ésteres] e da área total dos ésteres.

[ésteres]= somatório da área dos picos x [PI]/área do pico do PI

[ésteres] = 25122785 x 2,02/5379480

[ésteres]= 9,43 mg/mL

Teor total de éster (%) = [ésteres] x 100/[biodiesel]

Teor total de éster (%) $_{=}$ 9,43x 100/10

Teor total de éster (%) $_{=}$ 94,3%

Em relação ao teor de ésteres e ao tempo reacional, o catalisador sintetizado neste trabalho apresentou resultados significativos, em comparação aos dados encontrados na literatura. No trabalho reportado por Samart e colaboradores (2009), o rendimento foi de 94 % na transesterificação de óleo de soja, após 8 h de reação, utilizando sílica mesoporosa modificada com solução de KI 15 %, 5 % de catalisador em relação ao óleo e razão molar óleo: metanol 1:16. Hu e colaboradores (2011) utilizaram o catalisador KF/CaO- Fe_3O_4 na proporção de 4 % em relação ao óleo de plantas do gênero *Stillingia*, com razão molar óleo:metanol 1:12, em reações de transesterificação de 3 h, com rendimento de 95 %.

5.6. Reutilização do catalisador

O catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ foi utilizado em reações de transesterificação com óleo de soja, 4,5 massa% de catalisador, em relação à massa do óleo e razão molar óleo:metanol 1:35. O término de cada reação de reutilização foi determinado após total consumo do óleo de soja, por CCD (Figura 30). O catalisador foi aplicado em seis reações consecutivas.

Figura 30- Placa cromatográfica dos biodieseis produzidos em cada ciclo reacional.

O = óleo de soja; B = biodiesel.

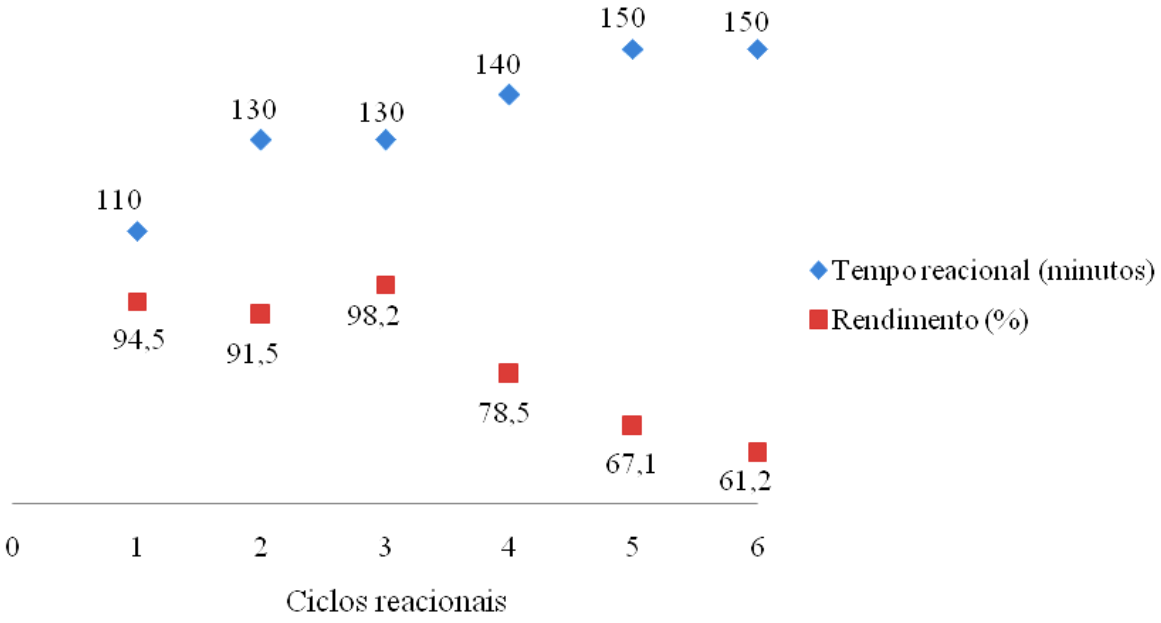
No fim de cada ciclo reacional, o metanol foi recuperado por rotaevaporação, a glicerina separada e o biodiesel lavado e seco com sulfato de magnésio. Os biodieseis foram submetidos a análises de CG/EM (APÊNDICE H) para cálculo do teor de ésteres produzidos, conforme Equações 1 e 2, item 4.7, descrito na Metodologia. A Figura 31 apresenta os tempos, em minutos, de cada ciclo de reuso do SiO_2/KI/γFe_2O_3 e o teor de ésteres obtidos.

Nos três primeiros ciclos reacionais houve um pequeno aumento do tempo, de 110 para 130 minutos, mas o rendimento foi mantido alto. No quarto ciclo houve uma redução do rendimento, comportamento observado até a última reutilização.

O catalisador SiO_2/KI/γFe_2O_3, antes dos processos reacionais (R0) e após cada ciclo de reuso (R1, R2, R3, R4, R5 e R6) (Tabela 17) e as alíquotas das reação (L1, L2, L3, L4, L5 e L6) foram analisados por FRX, para avaliação da lixiviação dos componentes do catalisador. Pelos dados obtidos, observa-se que não há grande perda de alguns componentes do catalisador, principalmente iodo, sendo sua presença não detectada nas alíquotas líquidas da análise das reações. A perda de atividade do catalisador SiO_2/KI/γFe_2O_3, observada pelo aumento do tempo reacional, pode estar relacionada não especificamente a processos de lixiviação, mas principalmente aos processos de envenenamento do catalisador, na medida em que nenhum tratamento é realizado para a sua reutilização, para a retirada de contaminantes de sua superfície, como biodiesel e glicerina. Essa característica é de considerável importância para processos industriais, uma vez que reutilização do catalisador, além ser um

processo sustentável, também pode representar a redução de custos e da geração de efluentes tóxicos.

Figura 31- Ciclos de reuso do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ e os tempos reacionais.



Processos otimizados de separação e tratamento após a recuperação poderão tornar o catalisador ativo por mais tempo e aumentar os ciclos de reutilização sem alteração significativa no tempo reacional. Os resultados apresentados destacam o grande potencial do $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ em reações de transesterificação para a produção de biodiesel, mostrando ser um composto que contribui para processos mais limpos.

Tabela 17- Resultado da análise por FRX dos catalisadores após cada ciclo reacional e antes do uso. Os valores são normalizados para 100% de massa.

Amostras	**Teor dos elementos/ massa%**			
	Si	**K**	**I**	**Fe**
R0 (antes do uso)	57,1	21,5	2,25	18,5
R1 (após 1ª reação)	56,5	19,8	3,2	17,2
R2	59,2	20,4	1,55	18,0
R3	53,4	18,3	3,64	24,1
R4	54,4	17,9	5,1	21,1
R5	49,9	16,2	6,6	26,7
R6	47,7	15,2	5,6	28,7

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho oferece uma proposta viável de um catalisador sólido para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel), via reação de transesterificação de triacilgliceróis de óleos vegetais. O catalisador heterogêneo foi preparado a partir de (i) sílica (SiO_2), oriunda de areia de construção civil, um material abundante e de baixo custo; (ii) de maghemita (γFe_2O_3) sintética, que confere magnetização de saturação de 4,6 emu g^{-1} ao catalisador, propriedade que permite a separação do material sólido do meio reacional com um campo magnético, e (iii) iodeto de potássio. A reação de transesterificação atingiu rendimentos químicos de 94,3% de conversão dos triacilgliceróis do óleo da amêndoa de macaúba, após 8 h de reação, e de 94,5% com óleo de soja, em menos de 2 h. O pH neutro da mistura de ésteres no final da reação requereu menor número de lavagens do produto e, na escala industrial, implica menor geração de efluentes tóxicos, característica ambientalmente mais sustentável. As análises realizadas indicam que o iodeto de potássio e a maghemita são impregnados ao suporte de sílica, o que permite a separação magnética e a reutilização do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$. Embora os mecanismos químicos fundamentais envolvidos não sejam ainda suficientemente claros, as evidências experimentais alcançadas mostram que a maghemita age sinergicamente para aumentar significativamente a atividade catalítica da mistura sólida.

A caracterização físico-química do óleo da amêndoa da macaúba revelou um baixo índice de acidez (2,6 %; valor adequado para utilização na produção de biodiesel via catálise básica). O óleo da polpa do fruto da macaúba, com índice de acidez superior a 12 %, não se mostrou viável para os processos catalíticos empregados. A composição química do biodiesel derivado de triacilgliceróis da semente da macaúba, determinada por CG/EM, revela a ocorrência de aproximadamente 38 massa% de ésteres metílicos de baixa massa molar, formados principalmente com cadeia molecular de 12 átomos de carbono (ácido láurico) ou menor.

O catalisador foi usado em seis ciclos reacionais consecutivos, com óleo de soja, sem nenhum tratamento prévio a cada etapa sequencial de uso: nos três primeiros ciclos, os rendimentos químicos foram superiores a 91%; no último ciclo, o rendimento foi superior a 60%. Os resultados demonstraram objetivamente a vantagem da catálise heterogênea, com a possibilidade de reaproveitamento do catalisador.

Os presentes resultados ganham, pois, especial relevância, tanto no âmbito da pesquisa científica quanto do desenvolvimento da tecnologia químico-industrial. Chegou-se a considerável rendimento químico, que estimula ainda mais a substituição dos catalisadores homogêneos convencionais, fortemente alcalinos, usados por virtualmente todo o parque industrial produtor de biodiesel, no Brasil e no exterior.

O presente trabalho aponta novas perspectivas de mais desenvolvimento de sistemas catalíticos sólidos, para reações de transesterificação de triacilgliceróis de diversos óleos vegetais, com claras potencialidades de futuro uso em escala piloto, na preparação da tecnologia para produção de biodiesel. Pesquisas futuras de (i) otimização do processo reacional, (ii) investigação mais detalhada dos mecanismos químicos e (iii) caracterização dos produtos obtidos irão adicionar ao processo maior valor tecnológico, a partir do estado ora alcançado de desenvolvimento na preparação do catalisador sólido e do processo químico de transesterificação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA- ANVISA. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br /legislacao-por-categoria-de-produto. Acesso: 20 jul. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. **Resolução ANP Nº 63 de 05/12/2014**. Disponível em https://www.legisweb.com.br /legislacao/?id=278197. Acesso: dez. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. **Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014**. Disponível em https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064. Acesso: jul. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. **Boletins mensais do biodiesel**. Disponível em: http://anp.gov.br. Acesso: jul. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. **Boletins mensais do biodiesel**. Disponível em: http://anp.gov.br. Acesso: jul. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. **Resolução ANP Nº 20 DE 24/06/2013**. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/junho. Acesso: jul. 2015.

AKBAR, E.;*et al*. Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil seed from malaysia and its potential as biodiesel feedstock. **European Journal of Scientific Research**. v. 29, p. 396-403. 2009.

ALEXANDER, L.; KLUG, H. P.. Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer**. Journal of Applied Physics**. v. 21, p. 137. 2005.

ALIAHMAD, M.; MOGHADDAM, N. N. Synthesis of maghemite (γ-Fe_2O_3) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. **Materials Science-Poland**. v 31, p. 264-268. 2013.

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY- AOCS. Official methods and recommended praticces of the American Oil Chemists` Society.4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS- ASTM. **ASTM D445 - 06**. Disponível em http://www.startechlube.com/new/pdf/Star-Tech_ASTM_D445.pdf. Acesso: 29 set. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS- ASTM. **ASTME203 – 08**. Disponível em: http://enterprise2.astm.org/DOWNLOAD/E203.1207654-1.pdf. Acesso: 11 out. 2014.

ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 58, p. 208–223. 2016

ARMOR, J. N.. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**. v. 163, p. 3–9. 2011.

ASRI, N. P. *et al*. Kinetics of -γpalm oil transesterificataion using double promoted catalyst CaO/KI/ Al_2O_3 in refluxed methanol. **Journal of Engineering and technological sciences.** v. 47. 2015.

ASUHA, S. *et al*. Synthesis of mesoporous maghemite with high surface area and its adsorptive properties. **Solid State Science**. v. 14, p. 833. 2012.

BATISTELA, C. B.; SILVA, N. L.; MACIEL FILHO, R.. **Processo de produção de bioquerosene em rota integrada e bioquerosenes assim obtidos**. BR PI 006421. 23 mar. 2012, 19 nov. 2013.

BELIN, T.; MILLOT, N.; BOVET, N.; GAILHANOU, M. In situ and time resolved study of the γ-Fe_2O_3 transition in nanometric particles. **Journal of Solid State Chemistry.** v. 180, p. 2377–2385. 2007.

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

BHADURI, S.; MUKESH, D. Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications. John Wiley e Sons, Inc.ISBNs: 0-471-37221-8 (Hardback); 0-471-22038-8 (Electronic). 2000.

BHUIYA, M. M. K. *et al*. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2015**.**

BONASSA, G. *et al*. Bioquerosene: panorama da produção e utilização no Brasil. **Revista Brasileira de Energias Renováveis.** v. 3, p. 97-106. 2014.

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.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Conversion of biomass to fuel: transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-gamma Al_2O_3 as catalyst. **Applied Catalalyst B**. v 89, p. 590–596. 2009.

BP - **Statistical Energy Review**. http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf. Acesso: jul. 2016.

BRASIL. **Lei nº 13.033 de 24/09/2014**. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm. Acesso: ago. 2015.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (metros cúbicos)- Dezembro de 2016. Disponível em: http://dados.gov.br/dataset/biodiesel-producao. Acesso: jan. 2016.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (metros cúbicos)- Julho de 2015. Disponível em: http://dados.gov.br/dataset/biodiesel-producao. Acesso: ago. 2016.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha energética brasileira- 2013**. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/10584/3597128/01+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2014+-+Ano+Base+2013+(PDF)/a54f22a2-e5bd-46af-8a28949934244cb2;jsessionid=EA174D8159C21B7C94B25A59F05C52EC. srv155?version=1.4. Acesso: jul. 2013.

BUSACCA, C. A. *et al*. The Growing Impact of Catalysis in the Pharmaceutical Industry. **Advanced Synthesis e Catalysis**. v. 353, p. 1825-1864. 2011.

CANDEIA, R. A. Biodiesel de soja: Síntese, degradação e misturas binárias. 132f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2008.

CENTRO TECNOLÓGICO AEROESPACIAL- CTA. **Dados sobre o Projeto PROSENE-2002**. Disponível em: https://www.cgee.org.br/documents/10182/734063/ biocombustiveis_ aeronauticos_24012011_9559.pdf. Acesso: 10 nov. 2016.

CÉSAR, A.S. *et al*. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (*macaúba*) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 49, p. 1213–1220. 2015.

CHANG, B. *et al*. Simple fabrication of magnetically separable mesoporous carbon sphere with excellent catalytic performance for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 60, p. 241–246. 2016.

CHANGZI, J. *et al*. Magnetic iron oxide nanoparticles coated by hierarchically structured silica:a highly stable nanocomposite system and ideal catalyst support. **Journal of Materials Chemistry**. v. 2, p. 11202-11208. 2014.

CHEN, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. **Journal of Alloys and Compounds**. v.553, p. 194–198. 2013.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 15, p. 4378– 4399. 2011.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Universidade de São Paulo, p. 377. 1981.

CORDEIRO, C. S. *et al*. Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodisel). **Química Nova**. v. 34, p. 477-486. 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurences and Uses. 2ª Edição, Editora Wiley – VCH, Weinheim, 2003.

CORRO, G. *et al*. Two-step biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using SiO_2-HF solid catalyst for FFA esterification step. **Fuel.** v. 89, p. 2815- 2821. 2010.

COSTA, J. R. Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas. Mestrado. Centro de ciências exatas e da natureza. João Pessoa, UFP. 2007.

COSTA, R. C.; SOUZA JR, F. G. Preparo de nanocompósitos de maghemita e polianilina assistido por ultrassom. **Polímeros**. v. 24, p. 243-249.2014.

COSTA, T. C. C. Síntese de nanopartículas de magnetite via decomposição térmica em meio não-aquoso. 2013. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) -Centro de Ciências Exatas da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

CREMONEZ, P. A. *et al*. Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 43, p. 1063–1072. 2015.

CUI, L. F. *et al*. Transesterification of cottonseed oil to biodiesel by using heterogeneous solid basic catalysts. **Energy and Fuels.** v. 21, p. 3740–3743. 2007.

DABDOUB, M. J. BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**. v. 32, p. 3779- 3792. 2009.

DAREZERESHKI, E. Synthesis of maghemite (γ-Fe2O3) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. **Materials Letters**. v.64, p. 1471-1472. 2010.

DELANNAY, F. Characterization of heterogeneous catalysts. **New York: Marcel Dekker.** v. 404.1984.

DENIELOU, L.; PETITET, J. P.; TEQUI, C. Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO_2: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 46, p. 2639-2658. 1982.

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. Wiley-VCH Verlag GmbH*e* Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a05_313.pub2. 2009.

DÍAZ, H. J.N. *et al*. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 93, p. 130–137, 2014.

DUARTE, H.A. *et al*. CLAY Mineral Nanotubes: Stability, Structure and Properties, Stoichiometry and Materials Science- When Numbers Matter. 2012. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/stoichiometry-and-materials-science-when-numbersmatter /claymineralnanotubes-stabilitystructure-and-properties. Acesso: abr. 2014.

EBIURA, T. *et al.* Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. **Applied Catalyst A**. v. 283, p. 111–116. 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. Soja em números (safra 2013/2014), 2015. Disponível em https://www.embrapa.br /soja/cultivos/soja1/dados-economicos. Acesso: jul. 2015.

EVANGELISTA *et al*. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. **Fuel Processing Technology.** v. 104, p. 90–95. 2012.

EVARISTO, A. B. *et al*. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. **Biomass & Bioenergy**. v. 85, p. 18-24. 2016.

FARIA, R. C. M.; REZENDE. M. J. C.; PINTO, A. C.Uso de argila comercial K-10 como catalisador na produção de biodiesel. **Anais da 28° RASBQ**, 2006.

FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 53, p. 751-756.1998.

FAROOK, A.; APPATURIA, J. N.; IQBALB, A.. The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress. **Catalysis Today**. v. 190, p. 2-14. 2012.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. Influência na quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxidos de ferro por microemulsão. **Química Nova**. v. 6, p. 1242-1246. 2010.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**. v. 32, p. 106-111. 2009.

FEYZI, M.; NOROUZI, L. Preparation and kinetic study of magnetic Ca/Fe3O4@SiO2 nanocatalysts for biodiesel production. **Renewable Energy**. v. 94, p. 579-586. 2016.

FILHO, J. A. A.; COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C. Macaúba: palmeira nativa como opção bioenergética. **Pesquisa e Tecnologia**. v. 9. 2012.

FOSHIEIRA, J. L.. Modificação da superfície de sílica gel com grupos aromáticos para aplicação na pré-concentração de compostos fenólicos em meio aquoso. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999.

GAO, L. *et al*. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/hydrotalcite solid catalyst. **Energy Fuels.** v. 22, p. 3531–3535. 2008

GAO, L. J. *et al*. Biodiesel Synthesis Catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al Hydrotalcite Base Catalyst. **Energy Fuels.** v. 24, p. 646–651. 2010.

GARCIA, L. P.; DA CRUZ R. T.; BRAGANÇA, S. R. Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluído de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos. **Cerâmica**, v. 55,p. 145. 2009.

GARCIA, M. C. *et al*. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 6608.2008.

GERIS, R.*et al*. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**. v. 30, p. 5. 2007.

GONZALEZ, W. A. *et al*. Biodiesel e óleo vegetal in natura. Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de minas e energia; 2008. Disponível em: http://luzparatodos.mme.gov.br/luzparatodos/downloads/Solucoes_Energeticas_para_a_Amazonia_Biodiesel.pdf. Acesso: jun 2015.

GUERREIRO, L. *et al*. PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis. **Catalysis Today**. v. 156, p. 191–197. 2010.

GUIMARÃES, L. *et al.* Imogolite nanotubes: stability, electronic, and mechanical properties. **ACS Nano**. v. 1, p. 362 – 368. 2007.

GUO, S. *et al*. Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery. **Biomaterials**. v. 30, p. 1881-1889. 2009.

HAGEN, J. Industrial catalyst: a practical approach. **Willey-VCH**. v. 2,.2006.

HARA, M. Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts. **Chemistry Sustainable Chemistry**. v. 2, p. 129–135. 2009.

HU, S. *et al*. Nano-magnetic catalyst KF/CaO–Fe3O4 for biodiesel production. **Applied Energy**. v. 88, p. 2685–2690. 2011.

HWANG, D. K; DENDUKURI, D.; DOYLE,P. S. Microfluidic-based synthesis of non-spherical magnetic hydrogel microparticles. **Lab Chip Miniaturisation Chemistry Biology.** v. 8, p. 1640-1647.2008.

ILER, R. K. The chemistry of silica. **John Wiley e Sons**. 1979.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.: **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3. ed. Sao Paulo: IMESP. p. 245-246. 1985.

INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION- IATA. **Annual Review 2016**. Dublin. 2016.

ISLAM, A.; *et al.* Biodiesel synthesis over millimetric γ-Al_2O_3/KI catalyst. **Energy**. v. 89, p. 965. 2015.

ITURRA, A. R. Histórico do biodiesel no Brasil, 2003. Disponível em ftp://ftp.mct.gov.br/Biblioteca/31561-Historico_Biodiesel_Brasil.pdf. Acesso: out. 2016.

JAIRAM, S. *et al*. KI-impregnated oyster shell as a solid catalyst for soybean oil transesterification. **Bioresource Technology**. v. 104, p. 329. 2012.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 14, p. 1312–1320. 2010.

JIANG, W. *et al.* Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles **Chemical Engineer Journal.** v. 222, p. 527. 2013.

JIN, C. *et al*. Magnetic iron oxide nanoparticles coated by hierarchically structured silica: a highly stable nanocomposite system and ideal catalyst support. **Journal of Materials Chemistry**. v. 2, p. 11202-11208. 2014.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS- JCPDS Mineral Powder Diffraction Files Data Book. Swarthmore, Pennsylvania, USA. 1980.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 696–700. 2009.

LAURENT, S. *et al*. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Review.** v. 108, p. 2064–2110. 2008.

LAZARE, V. B.; PANASJUK, G. P.; PANASJUK, A. G. Thermal analysis in the synthesis and crystal formation of oxides. **Journal of Thermal Analvsig**. v. 38, p. 141-152. 1992.

LEE *et al*. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemistry Society Review**. v. 43, p. 7887-7916. 2014.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 5ª ed. São Paulo: Edgard Blücher. 2000.

LENARDÃO, E. J. *et al*. "Green chemistry"- os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova.** v. 26, p. 123-129. 2003.

LIEW, H. W.; HASSIM, M. H.; NG, D. K. S. Review of evolution, technology and sustainability assessments of biofuel production. **Journal of Cleaner Production**. v. 71, p. 11e 29. 2014

LIU, X. J. *et al*. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalyst Communication.** v. 8, p. 1107–1111. 2007.

LOHSE, H. W. Catalytic chemistry. **Chemical Publishing**. p. 175.1945.

LONG, X.; JI, X. A review of the ecological and socioeconomic effects of biofuel and energy policy recommendations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 61, 41-52. 2016.

LOPES, M. C.; SOUZA JR, F. G.; OLIVEIRA, G. E. Espumados magnetizáveis úteis em processos de recuperação ambiental. **Polímeros**. v. 20, p. 359-365. 2010.

LU, A. N.; SALABAS, E. L., SCHUTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 46, p. 1222–1244. 2007.

LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**. v. 24, p. 885-892. 2001.

MA, W. et al. Surface functionalization of aluminosilicate nanotubes with organic molecules. **Beilstein Journal and Nanotechnology**. v. 3, p. 82–100. 2012.

MACEDO, A. L. Produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais utilizando ácido sulfúrico imobilizado em sílica como catalisador e aplicação do glicerol na produção de cetal. Dissertação. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. 2013.

MANAHAN, S. E**. Química Ambiental**, 9ª edição, Bookman: Porto Alegre. 2012.

MANSIR *et al*. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**. 2016.

MARINKOVIC *et al*. Synthesis of biodiesel from sunflower oil over potassium loaded alumina as heterogeneous catalyst: The effect of process parameters. **Hemijska Industrija.** 2015.

MEHER, L. C.; SAGER, 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.

MENEZES, R. S. **Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico**. Lavras: UFLA, v. 1. 2016.

NAVARRETE, M. E. C.; SPRUNG, R. Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al/Cr. Disponível em: http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/I/4/1.4.06.pdf Acessado em 05 de janeiro de 2017. 2005.

NEDKOV, I. *et al.* Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 300, p. 358–367. 2006.

NEULING, U. L. F.; KALSCHMITT, M. Conversion routes for production of biokerosene-status and assessment. **Biomass Conversion and Biorefinery**. v. 5, p. 5:367–385. 2015.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**. v.36, p. 123-130. 2013.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. **Unigráfica**. v. 66-67. 2003.

PERGHER, S. B. C. *et al*. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**. v. 28, p. 751. 2005.

PETERSON SOLUTIONS. **Biodiesel - a (r)evolução nas mãos do Brasil**. 2015.

PONDE, D. E. *et al*. Selective catalytic transesterification, transthiolesterification, and protection of carbonyl compounds over natural kaolinitic clay. **Journal of Organic Chemistry**. v. 63, p. 1058-1063. 1998.

PRADO, A. G. S. *et al*. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**. v. 28, p. 544-547. 2005.

REDDY, C. R.*et al*. Esterification ofdicarboxylic acids to diesters over Mn^{+}-montmorillonite clay catalysts. **Catalysis Letters**. v. 101, p. 87-91. 2005.

REN21.Renewables 2015 global status report- annual. *Renewables 2015 Global Status Report.* Paris: REN21 Secretariat. ISBN 978-3-9815934-6-4

RESENDE, M. J. C. Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2006.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**. v. 2, p. 65-71. 1969.

ROSILLO-CALLE, F. D.; SEIFFERT, T. M.; TEELUCKSINGH, S. The potential role of biofuels in commercial air transport – biojetfuel. **IEA Bioenergy Task**. v. 40. 2012.

ROSSI, L. M. *et al*. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**. v. 16, p. 2906-2933. 2014

ROVERE, E. L. L., OBERMAIER, M. Alternativa Sustentável? **Scientific American Brasil.** v. 32, p. 68-75. 2009.

SANTÓRIO, R.; VELOSO, C. L.; HENRIQUES, C. A. Preparation, basic properties and catalytic activity of Mg/La and Al/La catalysts for biodiesel production from refined and acid soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 422, p. 234–247. 2016.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Estimation of free fatty acid content in oils, fats, and biodiesel by ^{1}H NMR Spectroscopy. **Energy Fuels.** v. 23, p. 2273-2277. 2009.

SEMWAL, S. *et al*. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Tecnhnology**. v. 102, p. 2151-2161. 2011.

SILVA, J. B. Caracterização de materiais catalíticos. Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos- RJ**.** 2008.

SILVA, L. N. *et a*l. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**. v.164, p. 329–338. 2016.

SILVESTRE, A. H. O.; VIEIRA, E. B.; BARRETO, L. S.. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**. v. 2, p. 63-75. 2011.

SIMÕES, A. F., SCHAEFFER, R. Aspectos energéticos, ambientais e socio-econômicosassociados à introdução de combustíveis alternativos no transporte aéreo brasileiro. **Programa de Planejamento Energético**, COPPE- UFRJ. 2004.

SIMONI, N. W. Development of a rapid global aircraft emissions estimation tool with uncertainty quantification. **Massachusetts Institute of Technology- MIT.** 2013.

SAMART ,C.; SREETONGKITTIKUL, P.; SOOKMAN, C. Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 922-925. 2009.

TAI, Y. *et al*. Synthesis of Fe_3O_4@poly (methyl methacrylate-co-divinylbenzene) magnetic porous microspheres and their application in the separation of phenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 360, p. 731-738. 2011.

TANTIRUNGROTECHAI, J.; CHOTMONGKOLSAP, P.; POHMAKOTR, M. Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides. **Microporous Mesoporous Materials**. v. 128, p. 41. 2010.

UMDU, E. S.; TUNCER, M.; SEKERE, E. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al_2O_3 supported CaO and MgO catalysts. **Bioresource Technology.** v. 100, p. 2828–283. 2009.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 62, p. 1063–1071. 2016.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry**. v. 255, p. 1-9. 2006.

ZABETI, M., DAUD, W. M. A. W., AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology.** v. 90, p. 770–777. 2009.

ZHAO, H. *et al*. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over sulfuric acid-activated montmorillonite catalysts. **Applied Clay Science.** v. 74, p. 154–162.2013.

ZHOU, G. X.; CHEN, G. Y.; YAN, B. B. Biodiesel production in a magnetically stabilized, fluidized bed reactor with an immobilized lipase in magnetic chitosan microspheres. **Biotechnology Letters.** v. 36, p. 63–68. 2013.

ZINI, C. A.; VON HOLLEBEN, M. L. A. Hidrogenação catalítica heterogênea por transferência e sua relação com outros métodos de redução de cetonas insaturadas. **Química Nova.**v. 15, p. 40. 1992.

ZOLFIGOL, M. A. *et al*. Synthesis, characterization and catalytic properties of monodispersed nano-sphere silica sulfuric acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** v.370, p. 111– 116. 2013.

APÊNDICE A- TESTES CATALÍTICOS COM SÍLICA, ÓXIDO DE FERRO E KCl, KBr E KF

METODOLOGIA

A preparação dos catalisadores heterogêneos a base de sílica e óxido de ferro foi fundamentada no método de impregnação. Em um béquer contendo uma mistura de óxido de ferro e sílica ou somente de sílica, adicionou-se alíquotas de soluções aquosas 35% de halogenetos de potássio (KCl, KF e KBr). Para cada grama de sílica pesados, foram adicionados 20 mL de solução. As misturas foram homogeneizadas em banho ultrassônico, filtradas com auxílio de bomba a vácuo, secas em estufa a 150°C por 2h e calcinadas em forno mufla a 500°C por 2h. Os catalisadores sintetizados, antes e após a calcinação ($Si/KF_{calcinado}$, $SiO_2/KF_{sem\ calcinar}$, $SiO_2/KF\text{-}Fe_2O_{3calcinado}$, $SiO_2/KF\text{-}Fe_2O_{3sem\ calcinar}$, $SiO_2/KCl_{calcinado}$, $SiO_2/KCl_{sem\ calcinar}$, $SiO_2/KCl\text{-}Fe_2O_{3calcinado}$, $SiO_2/KCl\text{-}Fe_2O_{3sem\ calcinar}$, $SiO_2/KBrcalcinado$, $SiO_2/KBr_{sem\ calcinar}$, $SiO_2/KBr\text{-}Fe_2O_{3calcinado}$, $SiO_2/KBr\text{-}Fe_2O_{3sem\ calcinar}$) foram aplicados em reações de transesterificação.

As reações de transesterificação, para a produção de biodiesel, foram feitas a partir de óleo de soja e metanol, em sistema de refluxo e agitação mecânica, quimicamente monitoradas por cromatografia em camada delgada (CCD). Ao final de cada processo, após o consumo total do material de partida, determinou-se o tempo de cada reação. As reações com os catalisadores que produziram biodiesel foram realizada com diferentes proporções de óleo:álcool e catalisador (Tabela 1), procurando-se utilizar a menor quantidade desses parâmetros em um tempo reacional adequado.

O KF, KCl e KBr puro foram utilizados em processos catalíticos homogêneos, com 10% de halogenetos de potássio em relação a massa de óleo e proporções de 1:9 v/v de óleo:metanol em sistema de refluxo (Tabela 1).

Após o término reacional os catalisadores foram separados por filtração, a parte líquida colocada em funil de separação, a glicerina retirada, o biodiesel lavado com pequenas porções de água e seco com sulfato de magnésio.

Tabela 1- Catalisadores, razão molar óleo álcool e quantidade de catalisador utilizada nas reações de transesterificação.

Catalisador	Razão v/v óleo:álcool	% de catalisador
SiO_2/KF- $Fe_2O_{3calcinado}$	1:5 e 1:9	10 e 4,5%
SiO_2/KF- $Fe_2O_{3sem\ calcinar}$	1:5 e 1:9	10 e 4,5%
$SiO_2/KF_{calcinado}$	1:5 e 1:9	10 e 4,5%
$SiO_2/KF_{sem\ calcinar}$	1:5 e 1:9	10 e 4,5%
SiO_2/KCl- $Fe_2O_{3calcinado}$	1:9	10
SiO_2/KCl- $Fe_2O_{3sem\ calcinar}$	1:9	10
$SiO_2/KCl_{calcinado}$	1:9	10
$SiO_2/KCl_{sem\ calcinar}$	1:9	10
SiO_2/KBr- $Fe_2O_{3calcinado}$	1:9	10
SiO_2/KBr- $Fe_2O_{3sem\ calcinar}$	1:9	10
$SiO_2/KBr_{calcinado}$	1:9	10
$SiO_2/KBr_{sem\ calcinado}$	1:9	10
KF	1:9	10
KCl	1:9	10
KBr	1:9	10

Os catalisadores SiO_2/KF- $Fe_2O_{3sem\ calcinar}$ e SiO_2/KF- $Fe_2O_{3calcinado}$ foram caracterizados por MEV/EDS e por MET.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Alguns trabalhos na literatura relatam a utilização de KF na síntese de catalisadores para a produção de biodiesel. No trabalho de Ranicci e colaboradores (2013) foi utilizada uma solução de KF 15 % para modificar a superfície da sílica mesoporosa, sintetizada a partir de TEOS (tetra etil ortosilicato), e gerar sítios básicos. As reações foram conduzidas com razão molar metanol:óleo de 12:1 e 5% de catalisador, sob uma temperatura de 70 ºC, obtendo-se tempo reacional de 60 minutos. Em contrapartida, não há relatos na literatura de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel sintetizados a partir de KBr e KCl.

Os testes com os catalisadores heterogêneos sintetizados neste trabalho, antes e após a calcinação, iniciaram-se com condições catalíticas consideradas altas, com 10% do catalisador e proporção óleo:metanol de 1:9 v/v. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2. Nenhum catalisador com o KCl e KBr exibiu atividade catalítica nas condições em que foram sintetizados neste trabalho. Os catalisadores com KF apresentaram atividade catalítica em todas as situações de síntese, com ou sem a presença de maghemita e antes e após a calcinação. Os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores, SiO_2/KF-$Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$ e SiO_2/KF-$Fe_2O_{3\text{calcinado}}$ com tempos reacionais de 70 e 75 minutos, respectivamente. O catalisador Si/$KF_{\text{sem calcinar}}$ produziu biodiesel com um tempo reacional próximo ao Si/$KF_{\text{calcinado}}$, mas com tempo superior aos catalisadores com a maghemita (Si/KF-$Fe_2O_{3\text{ sem calcinar}}$ e Si/KF-$Fe_2O_{3\text{calcinado}}$). Os resultados mostram que o óxido de ferro influenciou positivamente na atividade dos catalisadores, além de conferir propriedade magnética aos mesmos.

Tabela 2- Resultados das reações de transesterificação do óleo de soja com metanol para os diferentes catalisadores sintetizados.

Catalisador	Razão v/v metanol:óleo	% de catalisador	Tempo (min)	Produziu Biodiesel?
KCl	9:1	10	1440	NÃO
SiO_2/KCl- $Fe_2O_{3\text{calcinado}}$	9:1	10	1440	NÃO
SiO_2/KCl- $Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$	9:1	10	1440	NÃO
SiO_2/$KCl_{\text{calcinado}}$	9:1	10	1440	NÃO
SiO_2/$KCl_{\text{sem calcinar}}$	9:1	10	1440	NÃO
KBr	9:1	10	1440	NÃO
SiO_2/KBr- $Fe_2O_{3\text{ calcinado}}$	9:1	10	1440	NÃO
SiO_2/KBr- $Fe_2O_{3\text{ sem calcinar}}$	9:1	10	1440	NÃO
SiO_2/$KBr_{\text{calcinado}}$	9:1	10	1440	NÃO
SiO_2/$KBr_{\text{sem calcinar}}$	9:1	10	1440	NÃO
KF	9:1	10	180	SIM
SiO_2/KF- $Fe_2O_{3\text{ calcinado}}$	9:1	10	75	SIM
SiO_2/KF- $Fe_2O_{3\text{ sem calcinar}}$	9:1	10	70	SIM
SiO_2/$KF_{\text{calcinado}}$	9:1	10	120	SIM
SiO_2/$KF_{\text{sem calcinar}}$	9:1	10	105	SIM

A partir dos primeiros resultados obtidos com os catalisadores a base de KF, procurou-se reduzir as quantidades de catalisador e de metanol utilizados nas reações, a fim de tornar o processo mais viável economicamente. Os resultados para o óleo de soja e os catalisadores a base de KF são apresentados na Tabela 3.

Em relação ao tempo reacional, os catalisadores a base de KF sintetizados neste trabalho apresentaram resultados significativos, em relação a dados encontrados na literatura. No trabalho de Hu et al. (2011) o catalisador KF/CaO- Fe_2O_3 foi utilizado na proporção de 4% em relação ao óleo de soja, em reações de transesterificação e produziu biodiesel em 180 minutos de reação. No presente trabalho utilizou-se catalisador Si/KF- Fe_2O_3 4,5% e o tempo reacional foi de 140 minutos, com consumo total do óleo de partida.

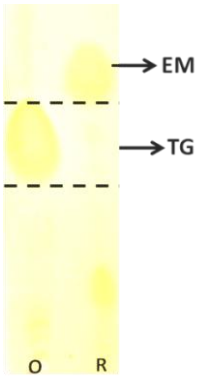
Tabela 3- Testes de otimização dos catalisadores sintetizados com KF.

Catalisador	Razão v/v metanol:óleo	% de catalisador	Tempo(min)
SiO_2/KF- Fe_2O $_{calcinado}$	9:1	10	70
	5:1	4,5	140
SiO_2/KF- $Fe_2O_{3sem\ calcinar}$	9:1	10	75
	5:1	4,5	170
$SiO_2/KF_{calcinado}$	9:1	10	120
	5:1	4,5	180
$SiO_2/KF_{sem\ calcinar}$	9:1	10	105
	5:1	4,5	120

No final do processo foi observado que os catalisadores com maghemita ficaram aderidos à barra magnética utilizada para agitação. Como o processo de separação magnética não foi otimizado, todos os catalisadores foram separados do meio reacional por filtração. A parte líquida foi colocada em funil de decantação, para separação da glicerina e do biodiesel. A glicerina foi retirada, o biodiesel foi lavado com pequenas frações de água e seco com sulfato de magnésio. Após esse processo, uma nova placa cromatográfica foi feita para confirmação da formação do biodiesel (Figura 1).

Os catalisadores sintetizados a base de KF foram caracterizados por MEV/EDS. Os catalisadores SiO_2/KF antes e depois de calcinar apresentaram sinais de Si, K, O e F (Figura 2), como o esperado. A Tabela 4 apresenta a composição elementar dos catalisadores.

Figura 1- Placa cromatográfica do biodiesel, produzido da reação de óleo de soja com 4,5% do catalisador SiO_2-KF-$Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$, proporção metanol:óleo de 5:1 v/v, a 65º C e tempo de reação de de 140 minutos.



FONTE: próprio autor (2016).

R: amostra de biodiesel; O: óleo usado como padrão de comparação; EMet: ésteres metílicos; TG: Triglicerídeos.

Figura 2- MEV/EDS do catalisador heterogêneo $SiO_2/KF_{\text{sem calcinar}}$ (A) e $SiO_2/KF_{\text{calcinado}}$ (B).

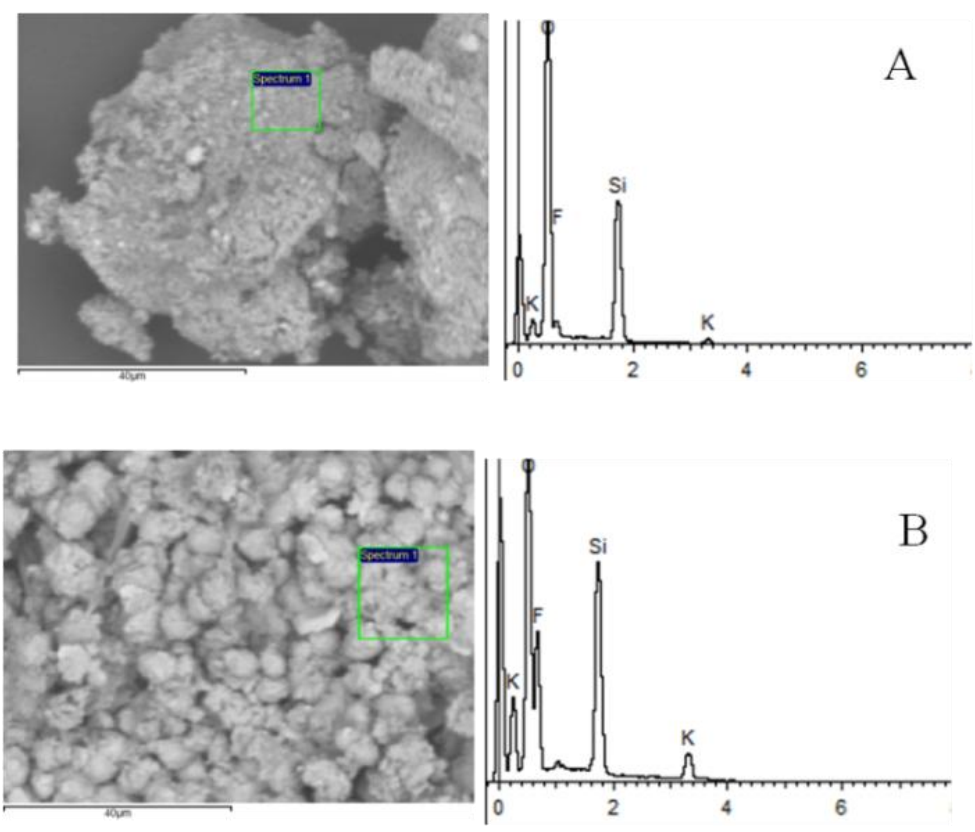


Tabela 4- Composição elementar dos catalisadores $SiO_2/KF_{sem\ calcinar}$ e $SiO_2/KF_{calcinado}$ (B), obtidas por EDS.

Elemento	Massa %	
	$SiO_2/KF_{sem\ calcinar}$	$SiO_2/KF_{calcinado}$
Flúor	5,44	18,65
Silício	37,94	23,07
Potássio	11,13	26,55
Oxigênio	45,503	31,72

Para os catalisadores SiO_2/KF- Fe_2O_3 antes e após a calcinação (Figura 3) nota-se sinais adicionais de Fe, além dos observados para os catalisadores SiO_2/KF (Figura 2).

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram um catalisador com baixas proporções de ferro, mas a quantidade de maghemita impregnada foi suficiente para conferir aos compostos propriedades magnéticas.

Figura 3- MEV/EDS do catalisador heterogêneo SiO_2/KF- $Fe_2O_{3sem\ calcinar}$ (A) e SiO_2/KF-$Fe_2O_{3calcinado}$ (B).

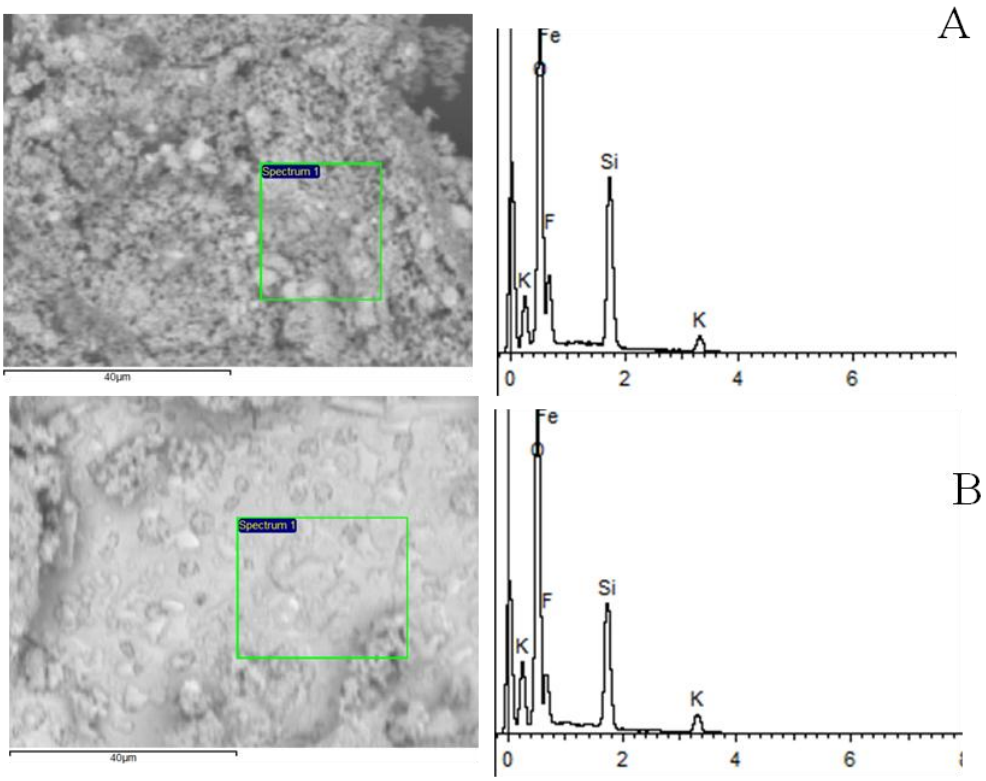
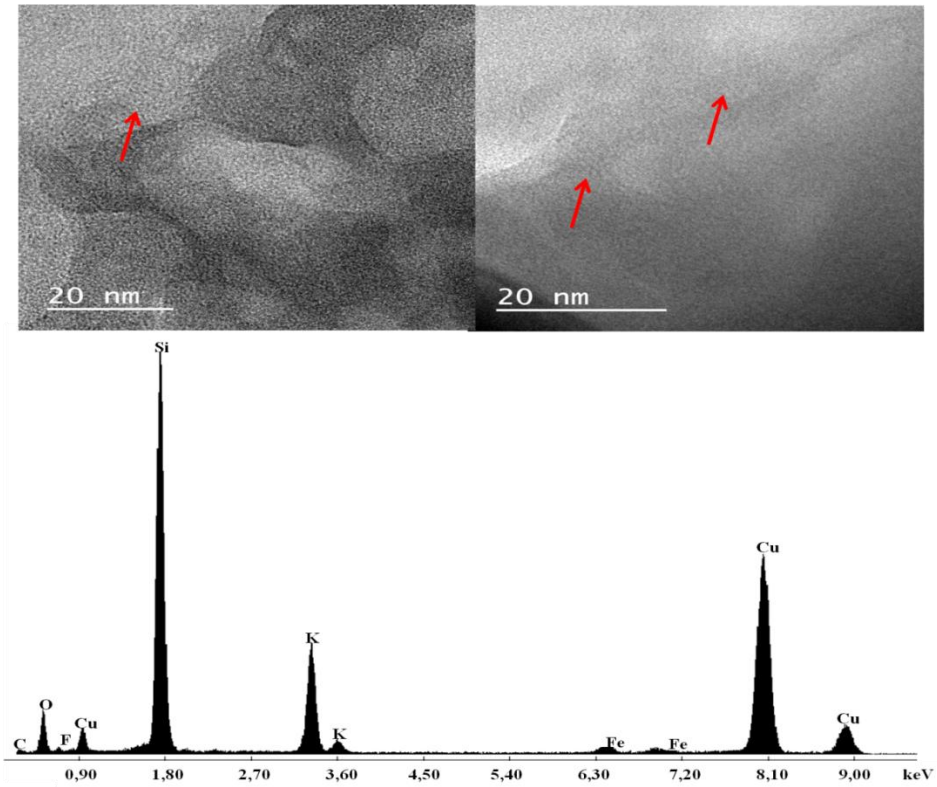


Tabela 5- Composição elementar dos catalisadores SiO_2/KF-$Fe_2O_{3\ sem\ calcinar}$ e SiO_2/KF-$Fe_2O_{3\ calcinado}$ (B), obtidas por EDS

Elemento	Massa %	
	SiO_2/KF-$Fe_2O_{3sem\ calcinar}$	SiO_2/KF- $Fe_2O_{3calcinado}$
Flúor	12,51	11,05
Silício	26,67	23,11
Potássio	20,76	29,43
Ferro	4,20	3,15
Oxigênio	35,84	33,26

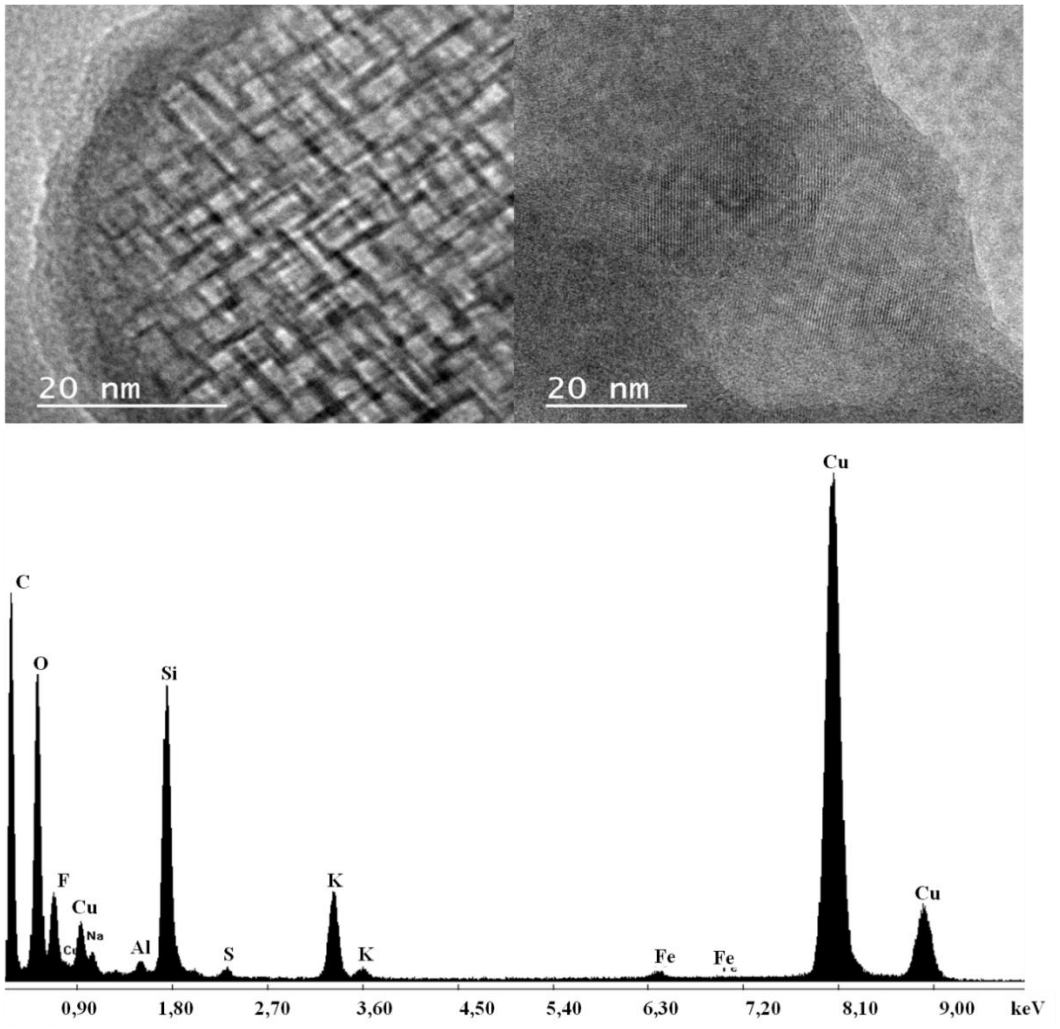
A técnica de MET mostrou-se uma importante ferramenta de caracterização dos materiais na identificação da fase metálica magnética dispersa sobre o suporte e na composição química qualitativa dos catalisadores. Na Figura 4 tem-se as imagens de MET e o espectro EDS do catalisador SiO_2/KF-Fe_2O_3 antes de calcinar e na Figura 5 a imagem de MET e espectro EDS do catalisador após a calcinação. Em ambas micrografias nota-se a ocorrência de material altamente organizado, típico de estruturas cristalinas, que são relacionadas ao óxido de ferro magnético.

Figura 4- Micrografias de MET e espectro de EDS do catalisador $SiO_2KI/\gamma Fe_2O_{3sem\ calcinar}$.



Os espectros de EDS (Figuras 4 e 5), mostram especialmente os sinais de Si, Fe, F e K, que corroboram o fato do óxido de ferro e do KF terem ficado impregnados na matriz de sílica amorfa.

Figura 5- Micrografias de MET e espectro de EDS do catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_3$ sem calcinar.



APÊNDICE B- DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS E BIODIESEL DE MACAÚBA

1. Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado conforme metodologia descrita pela AOCS (1990). Pesou-se 5 g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 30 mL da solução de ácido acético-clorofórmio 3:2, em volume, e agitou-se até completa dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de KI (30 g de KI em 21 mL de água) e a mistura foi deixada em repouso, ao abrigo da luz, por exatamente um minuto. Após esse tempo, 30 mL de água foram adicionados à mistura e titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,1 N padronizado, sob constante agitação. A titulação foi procedida até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Adicionou-se 0,5 mL de solução indicadora de amido, que conferiu coloração azul a amostra, e continuou a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. O procedimento descrito foi realizado em triplicata. Uma prova em branco foi preparada, nas mesmas condições. O cálculo do índice de peróxido foi determinado conforme Equação 1.

$$IP= (A-B)xNxfx1000/P \quad (1)$$

A = volume da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra, em mL
B = volume da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco, em mL
N = normalidade da solução de tiossulfato de sódio
f = fator da solução de tiossulfato de sódio
P = massa da amostra, em gramas

2. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado conforme metodologia descrita em AOCS (1990). Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionados 4 g de amostra, previamente seca em estufa a 105 °C por 5 h, e 50 mL de solução alcoólica de KOH 4% m/v. O balão foi colocado em manta aquecedora e conectado ao condensador. Deixou-se a mistura ferver suavemente, sem agitação, sob refluxo até a completa saponificação da amostra (aproximadamente uma hora). A manta aquecedora foi desligada e após o resfriamento do

frasco, lavou-se a parte interna do condensador com um pouco de água. O balão foi desconectado do condensador, a amostra foi transferida para um Erlenmeyer de 125 mL contendo 1mL de solução indicadora de fenolftaleína e procedeu-se a titulação da amostra com solução de HCl 0,5 M padronizado, até o desaparecimento da cor rósea. O mesmo procedimento foi realizado para amostra em branco. O procedimento, inclusive o branco, foi realizado em triplicata. Os cálculos foram realizados conforme Equação 2.

$$IS= 28,06 \times f \times (B-A) /P \quad (2)$$

IS = índice de saponificação
A = volume gasto na titulação da amostra, em mL
B = volume gasto na titulação do branco, em mL
f = fator de correção da solução de HCl 0,5 M
P = massa da amostra, em gramas

3. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado segundo método descrito por AOAC (1990). Em um Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 2 g de amostra com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após a adição de 2 gotas de solução etanólica de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1 N até coloração rósea persistente. O procedimento foi realizado em triplicata. O volume da base utilizada foi anotado e utilizado para o cálculo de acidez, como determinado pela Equação 3.

$$IA= V \times f \times 5,61/P \quad (3)$$

IA = índice de acidez, em mg KOH/grama de amostra
V = volume em mL de solução utilizada para titular a amostra
f = fator de correção da solução de NaOH
5,61 = equivalente grama do KOH
P = massa, em gramas, da amostra de óleo.

4. Viscosidade

A determinação da viscosidade foi realizado em viscosímetro rotativo micro processado da marca QUIMIS, modelo Q-860M21. As amostras de óleo foram colocadas no aquecedor, até o volume de 300 mL e o sistema de aquecimento foi acomodado dentro de uma caixa térmica, para melhor isolamento. O *spindle* do aparelho, juntamente com o sensor de temperatura e o arco de estabilização do viscosímetro foram imersos nas amostras de óleo. A fonte foi ligada e iniciou-se o aquecimento. No momento em que o sistema atingiu a temperatura de 40 °C, efetuou-se a medida da viscosidade, segundo a norma ASTM D445 (2006).

5. Teor de água

A determinação de umidade por Karl Fischer é baseada na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo, na presença de uma base orgânica (imidazol) em metanol, que adiciona os íons hidrogênio formados. Os procedimentos para realização da análise foram realizados segundo a norma ASTM E203 – 08, utilizando um aparelho Titulador de Karl Fischer modelo Q349- Quimis. Primeiramente o reagente de Karl Fischer foi padronizado da seguinte forma: colocou-se uma quantidade de metanol na cela de titulação suficiente para cobrir os eletrodos. Para eliminar a água contida no solvente o metanol foi titulado com o reagente de Karl Fischer, sob agitação. Em seguida com auxílio de uma seringa a água destilada foi pesada e introduzida na cela de titulação, cerca de 3 gotas, em seguida a seringa foi pesada novamente para se obter a massa de água colocada na cela, logo após foi realizada a titulação com o reagente de Karl Fischer.

A determinação da umidade das amostras foi realizada em triplicata. A amostra pesada foi inserida na cela de titulação e realizada a titulação com o reagente de Karl Fischer. O cálculo para encontrar a porcentagem de água foi realizado pela Equação 4:

$$\%água = Vxf/10*P \quad (4)$$

V = volume gasto do reagente de Karl Fischer (mL)

f = fator de correção (Px1000/V)

P= massa de amostra (g)

6. Densidade relativa

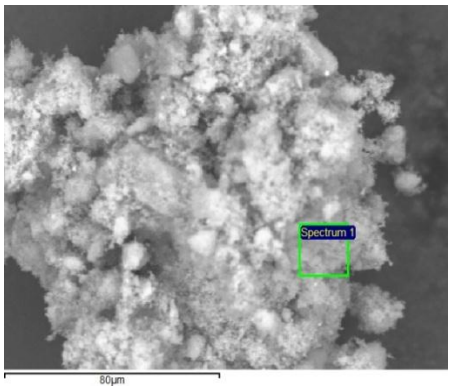
A determinação da densidade relativa foi realizada conforme o método descrito em AOCS (1990). Cerca de 60 mL de amostra foi aquecida a temperatura de 20-23 °C. Em um picnômetro de 50 mL, previamente pesado, adicionou-se a amostra cuidadosamente pelas paredes até completar o volume total do recipiente. O picnômetro foi tampado e colocado em banho-maria na temperatura de 25 ºC. O conjunto ficou imerso em água a essa temperatura por 30 minutos. O picnômetro foi retirado do banho e seco com papel toalha. Procedimento análogo foi feito com a água no lugar das amostras. O conjunto foi pesado e a densidade foi calculada conforme a Equação 5.

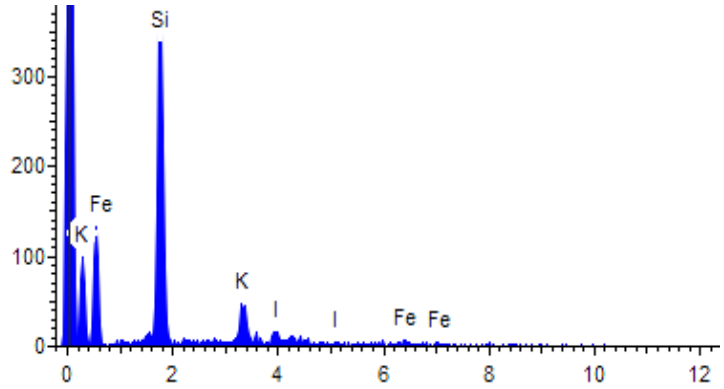
$$\text{Densidade} = A - B/C \qquad (5)$$

A = massa do recipiente contendo óleo
B = massa do recipiente vazio
C = massa da água a temperatura de 25 °C

APÊNDICE C- MICROGRAFIAS DE MEV PARA OS DEMAIS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CATALISADORES

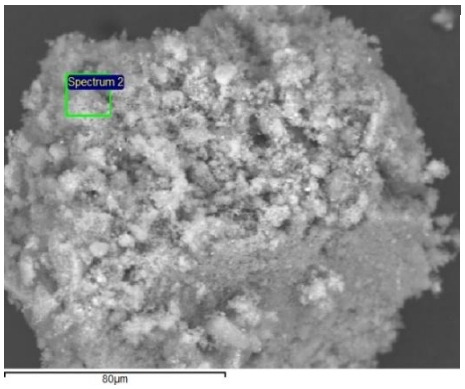
1- Catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$

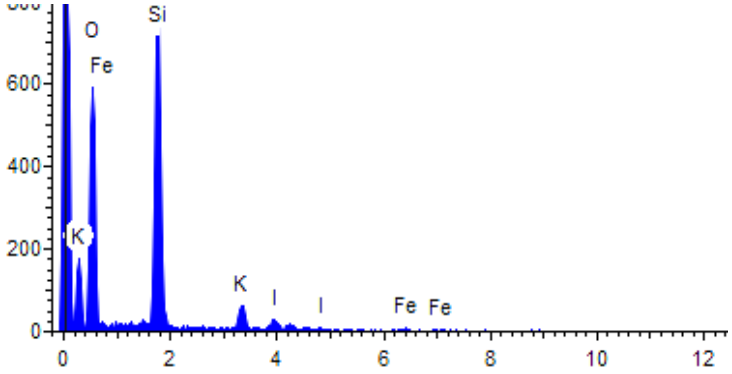




Elemento	Silício	Potássio	Iodo	Oxigênio	Ferro
Massa%	37,06	7,50	8,61	44,81	1,47

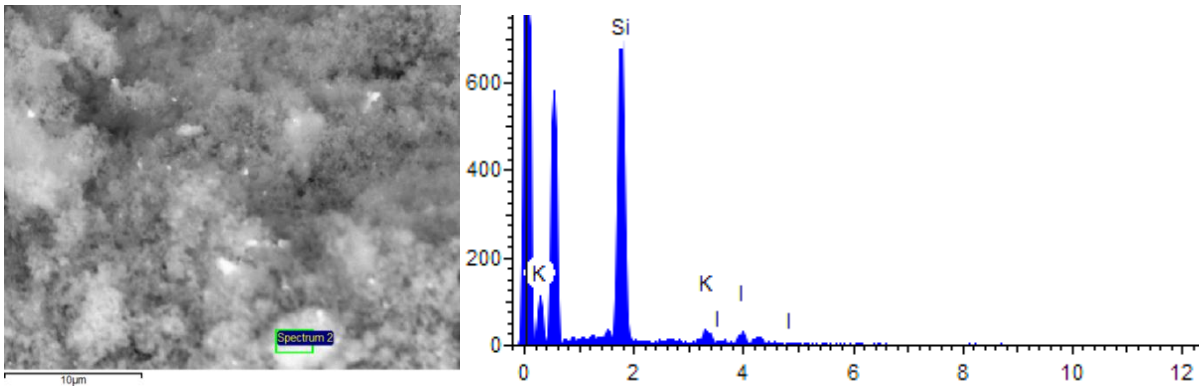
2- Catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{calcinado}}$





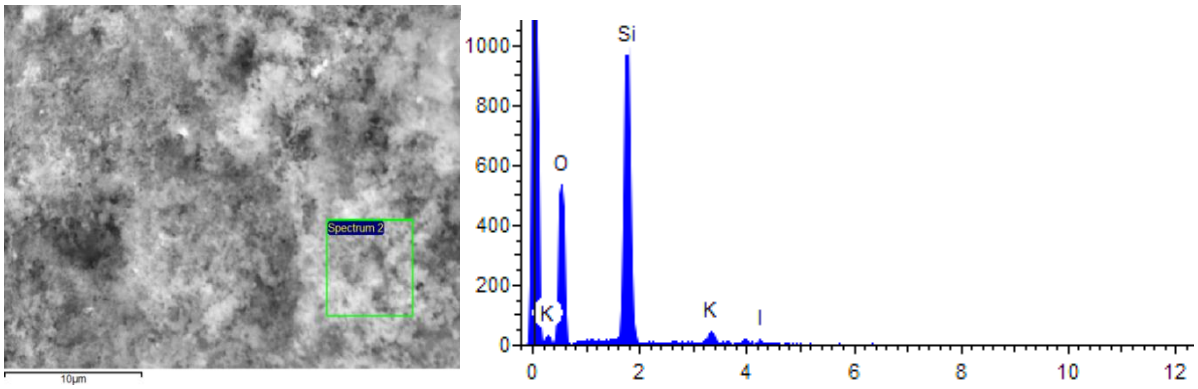
Elemento	Silício	Potássio	Iodo	Oxigênio	Ferro
Massa%	38,67	5,26	8,14	45,77	2,14

3- Catalisador $SiO_2/KI_{sem\ calcinar}$



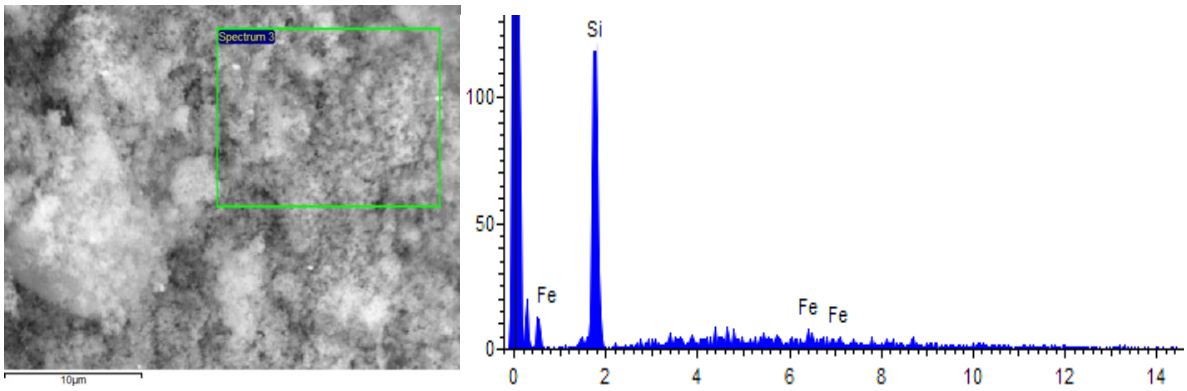
Elemento	Silício	Potássio	Iodo	Oxigênio
Massa%	40,49	3,59	9,06	46,86

4- Catalisador $SiO_2/KI_{calcinado}$



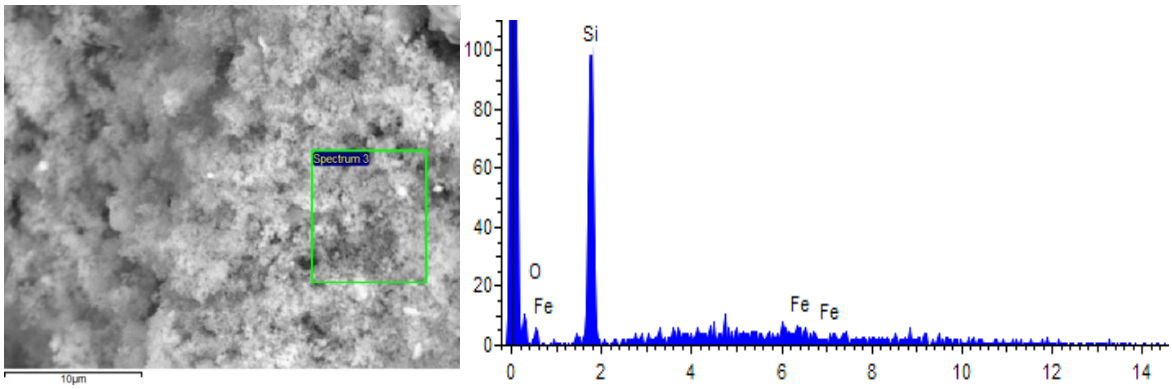
Elemento	Silício	Potássio	Iodo	Oxigênio
Massa%	43,08	2,79	4,47	49,66

5- Catalisador $SiO_2/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$



Elemento	Silício	Oxigênio	Ferro
Massa%	42,05	50,14	7,80

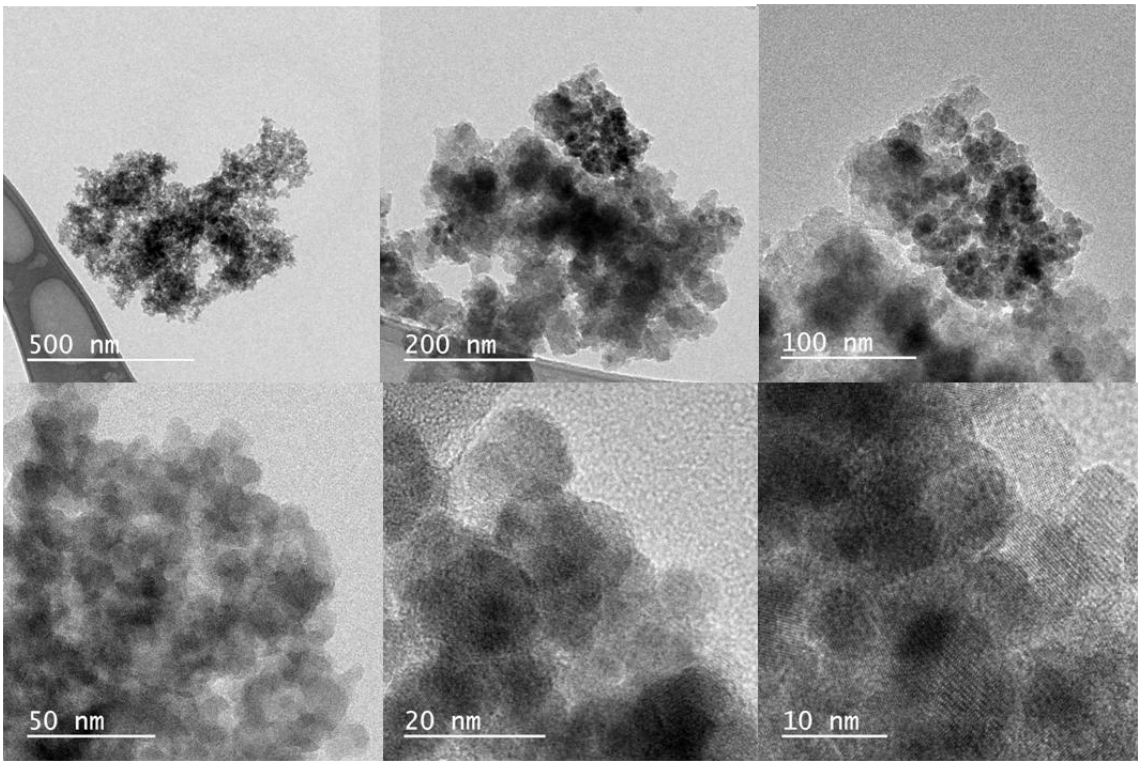
6- Catalisador $SiO_2/\gamma Fe_2O_{3\text{calcinado}}$



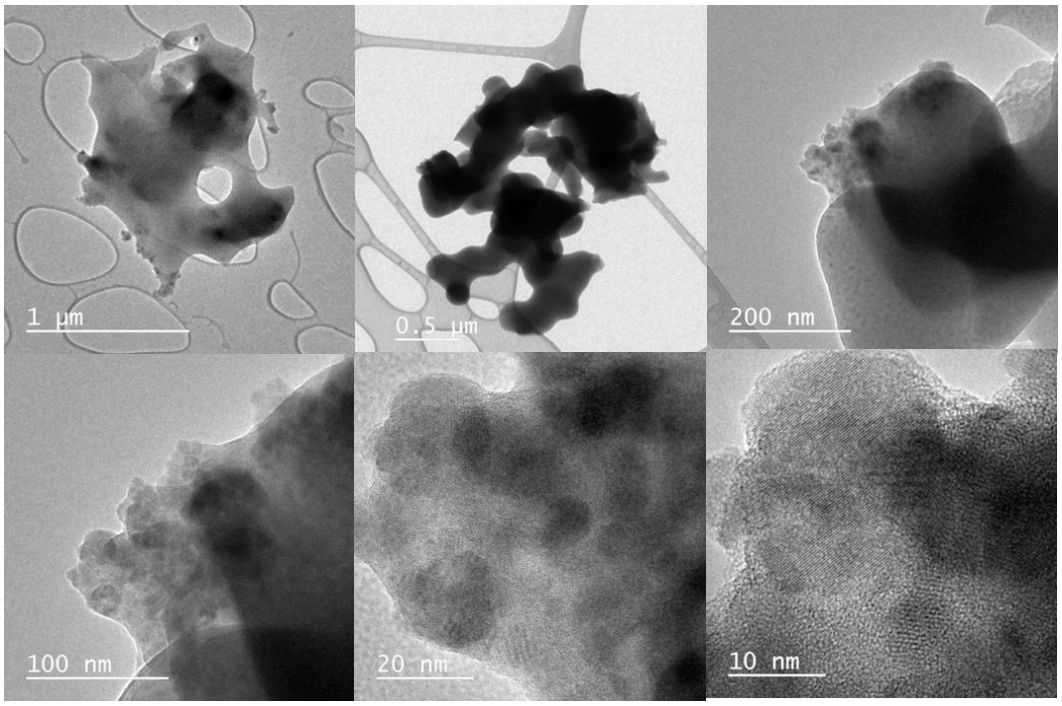
Elemento	Silício	Oxigênio	Ferro
Massa%	43,37	51,02	5,61

APÊNDICE D- MICROGRAFIAS DE MET PARA OS CATALISADORES

1- Catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$

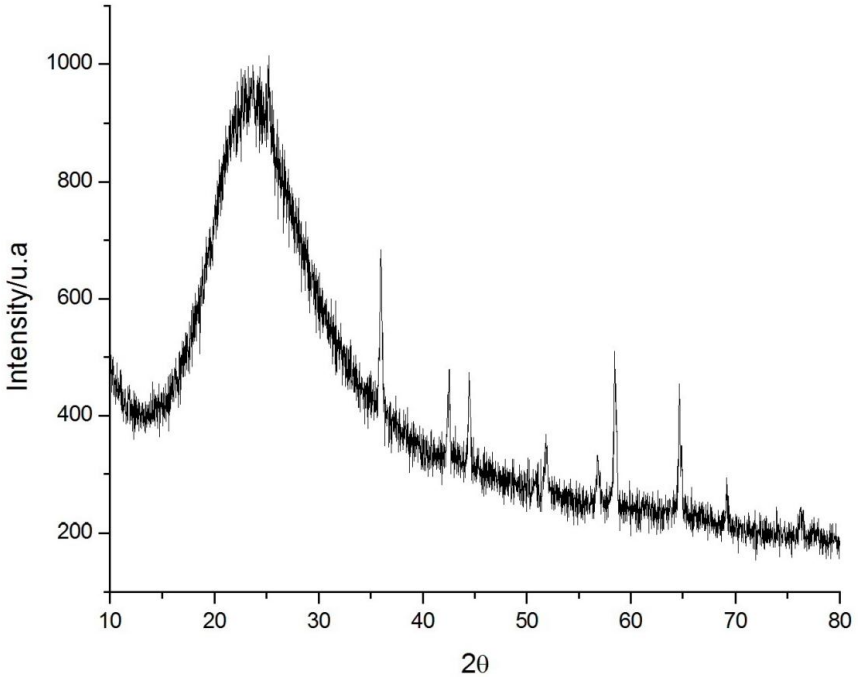


2- Catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{calcinado}}$

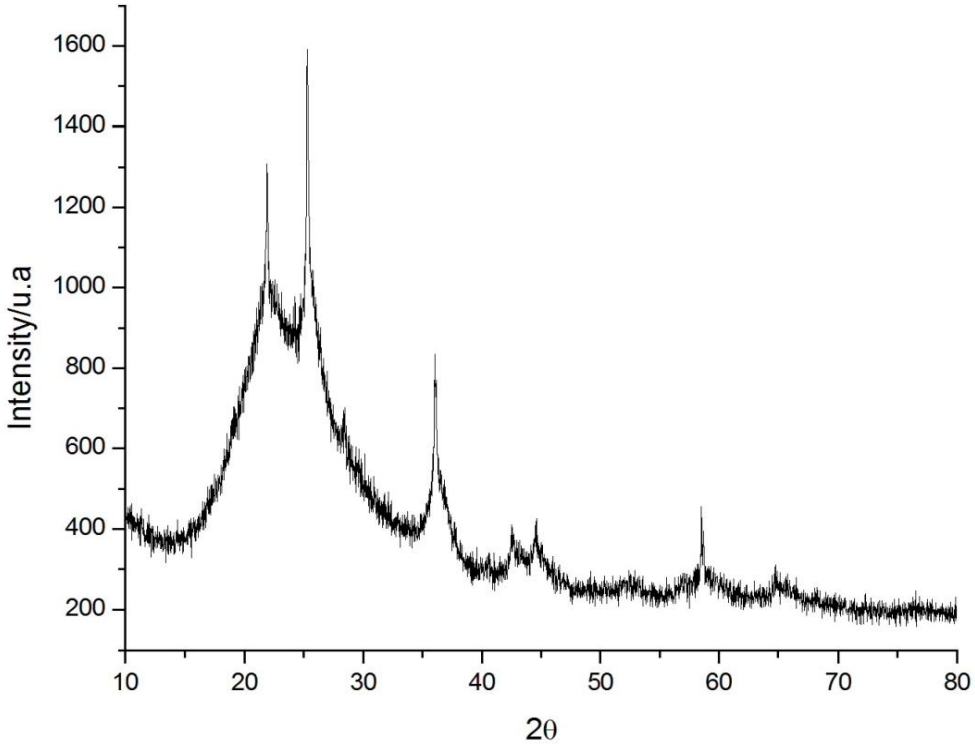


APÊNDICE E- PADRÕES DE DRX DOS DEMAIS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CATALISADORES

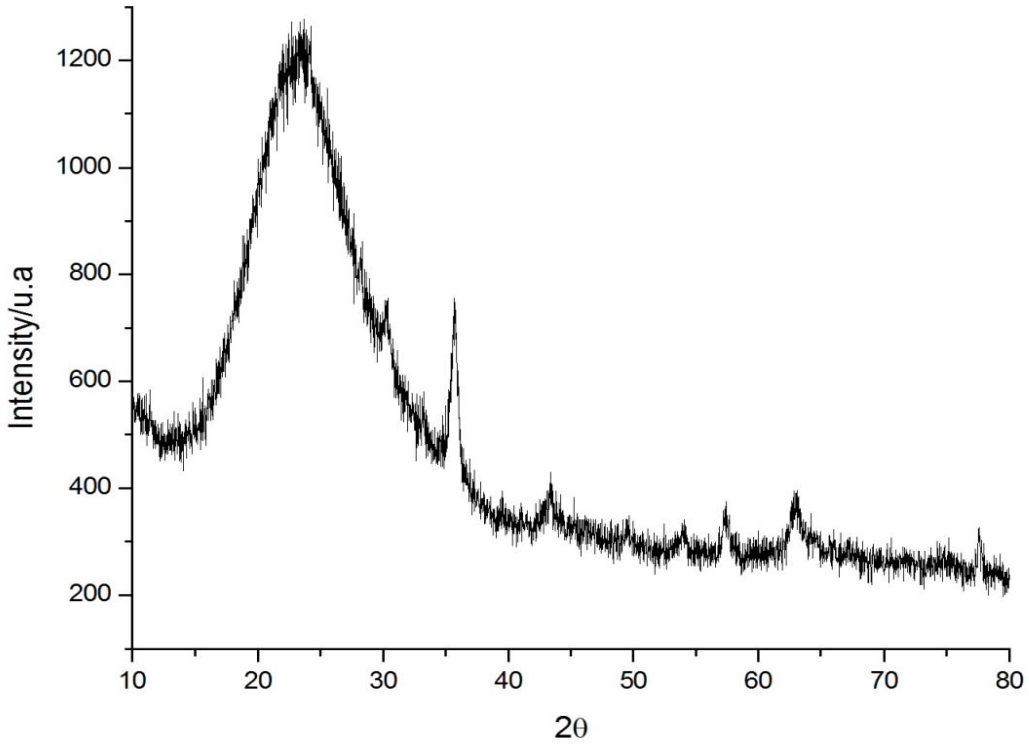
1- Catalisador $SiO_2/KI_{sem\ calcinar}$



2- Catalisador $SiO_2/KI_{calcinado}$

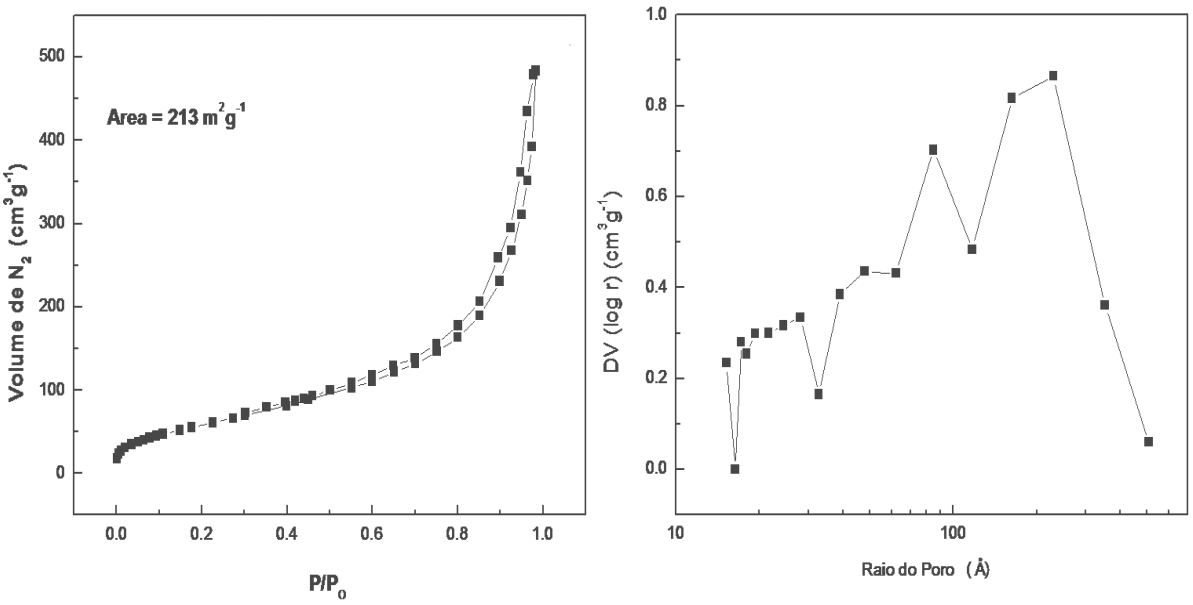


3- Catalisador $SiO_2/\gamma Fe_2O_{3calcinado}$

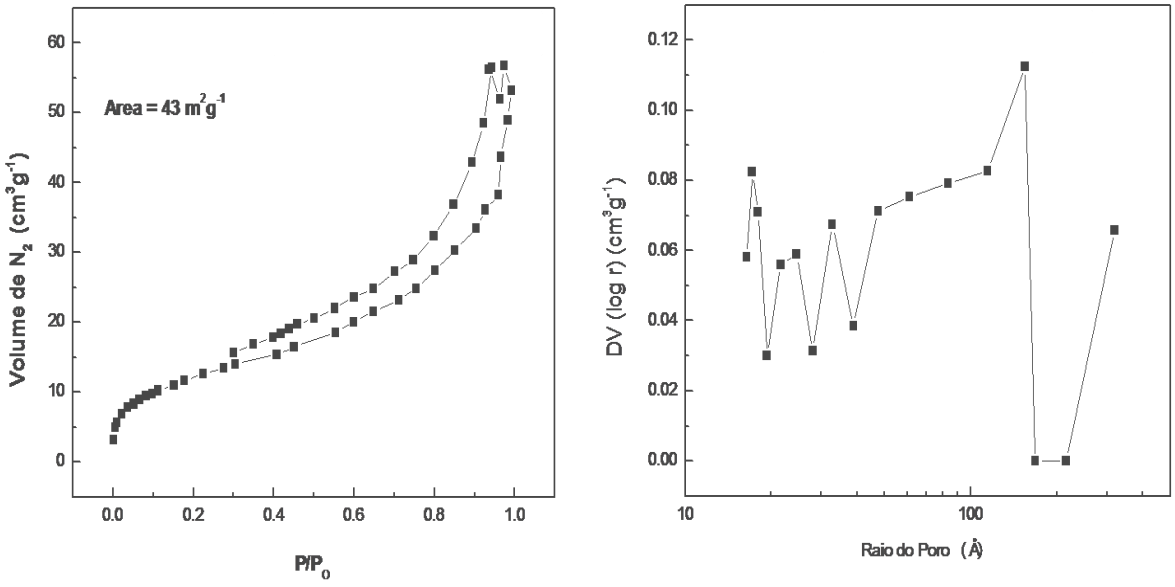


APÊNDICE F- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N_2 E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS PARA OS DEMAIS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CATALISADORES

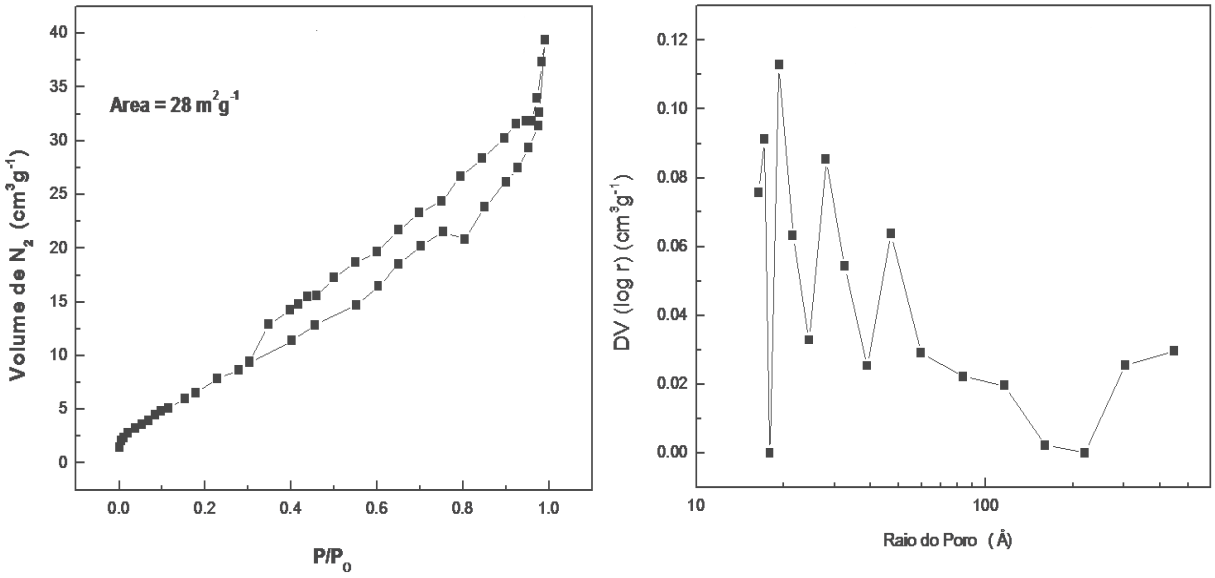
1- Catalisador $SiO_2/KI/\gamma Fe_2O_{3\text{sem calcinar}}$



3- Catalisador $SiO_2/KI_{\text{sem calcinar}}$

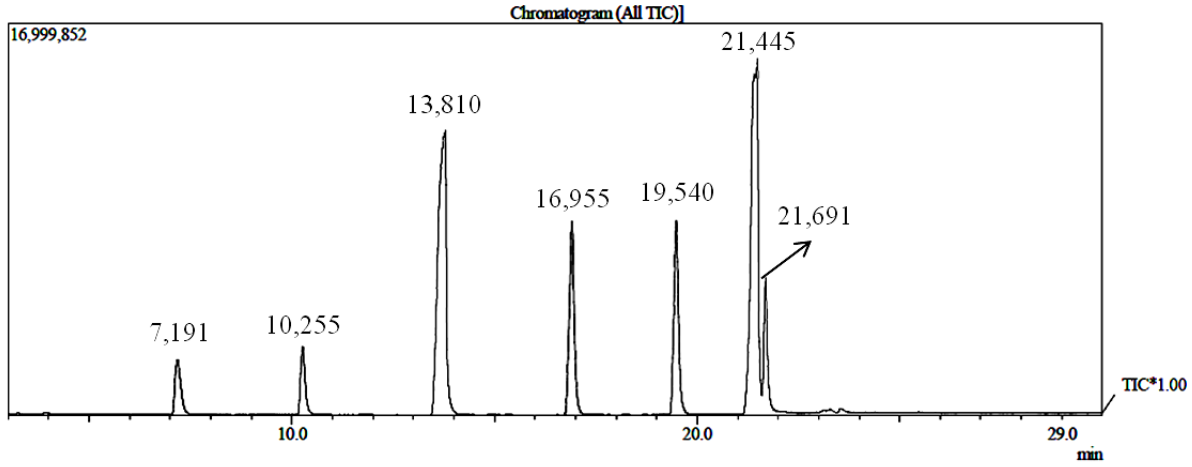


4- Catalisador $SiO_2/KI_{calcinado}$



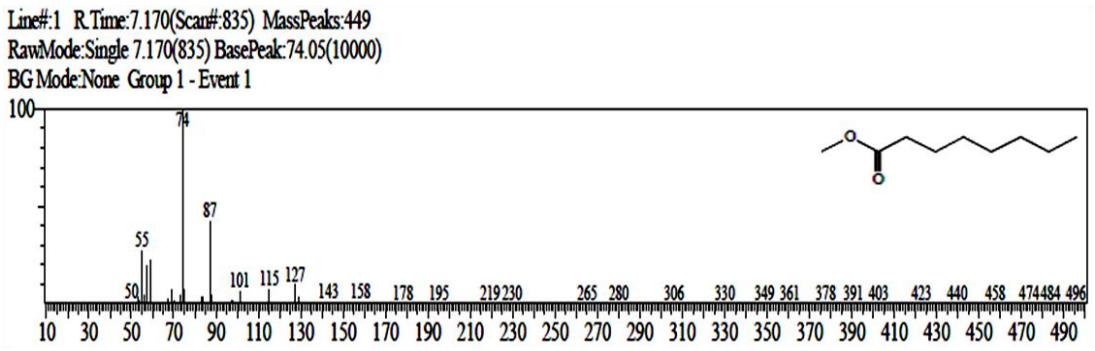
APÊNDICE G- CROMATOGRAMA E ESPECTROS DE MASSAS OBTIDOS PARA O BIODIESEL DO ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA

Cromatograma

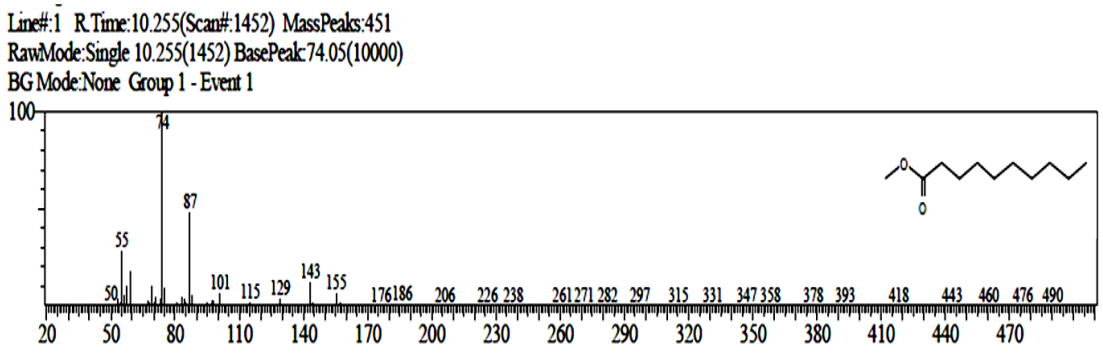


Espectros de massa relacionados

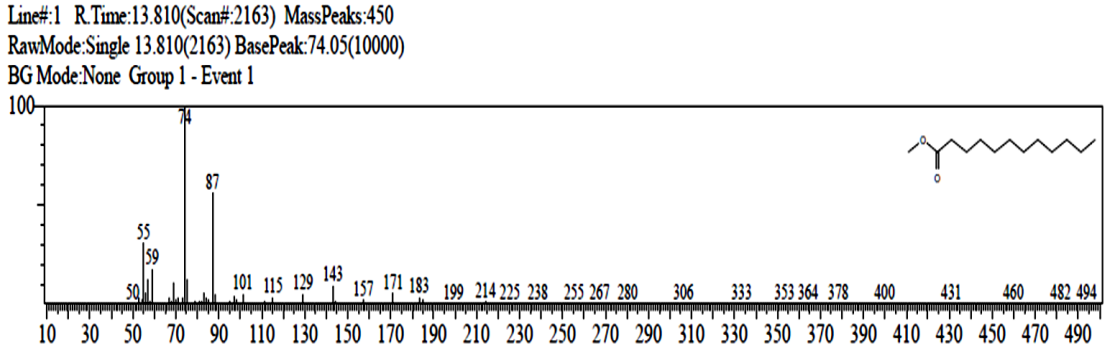
1) N-octanoato de metila ($C_9H_{18}O_2$)



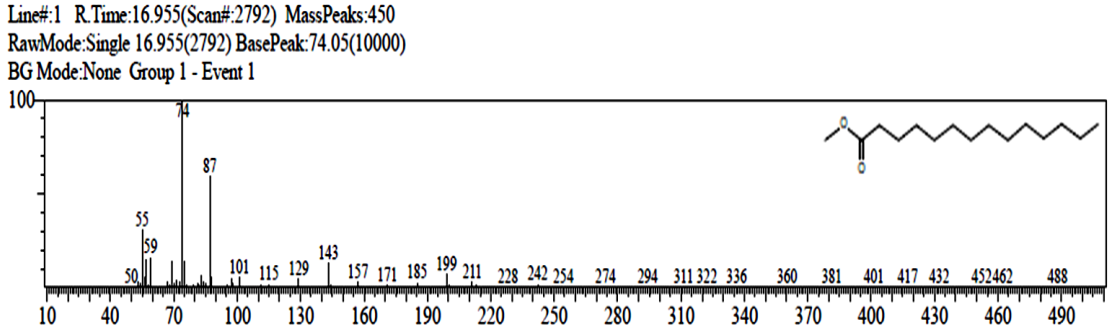
2) Decanoato de metila ($C_{11}H_{22}O_2$)



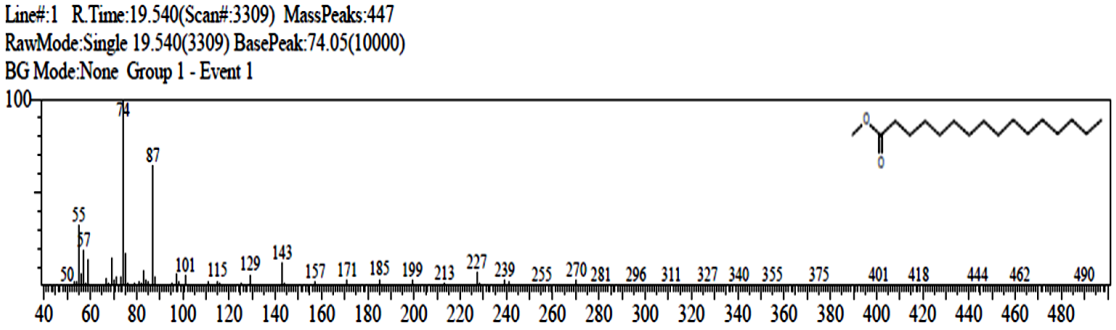
3) Laurato de metila ($C_{13}H_{26}O_2$)



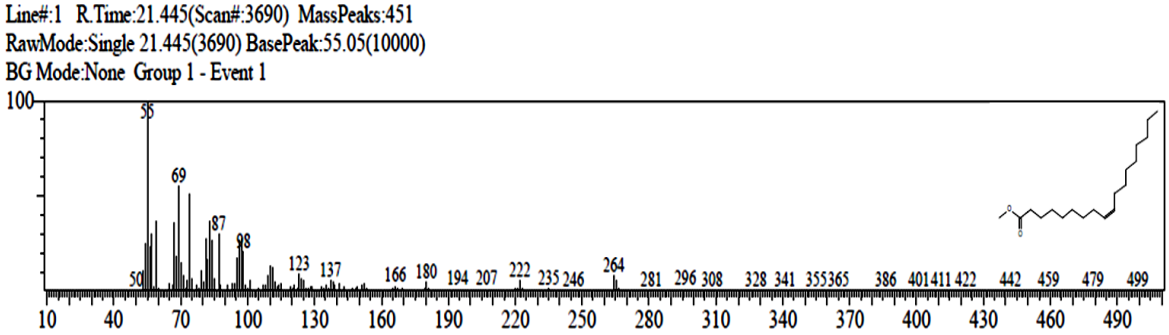
4) Miristato de metila ($C_{15}H_{30}O_2$)



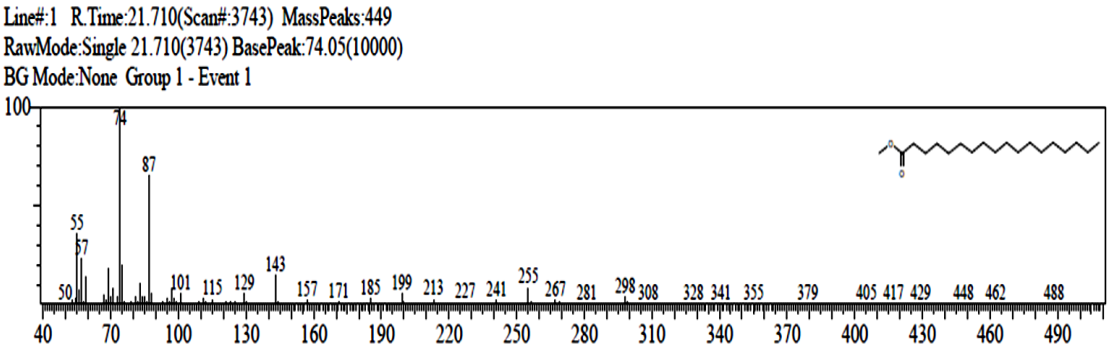
5) Palmitato de metila ($C_{17}H_{34}O_2$)



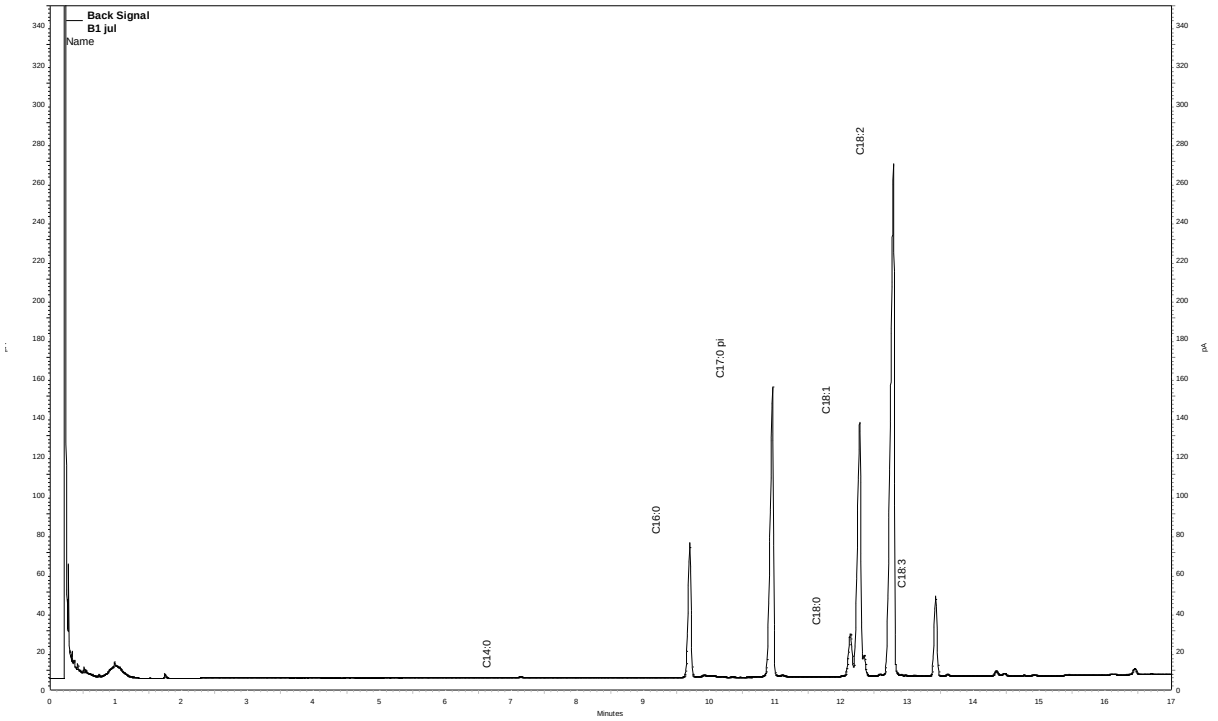
6) Oleoato de metila ($C_{19}H_{36}O_2$)

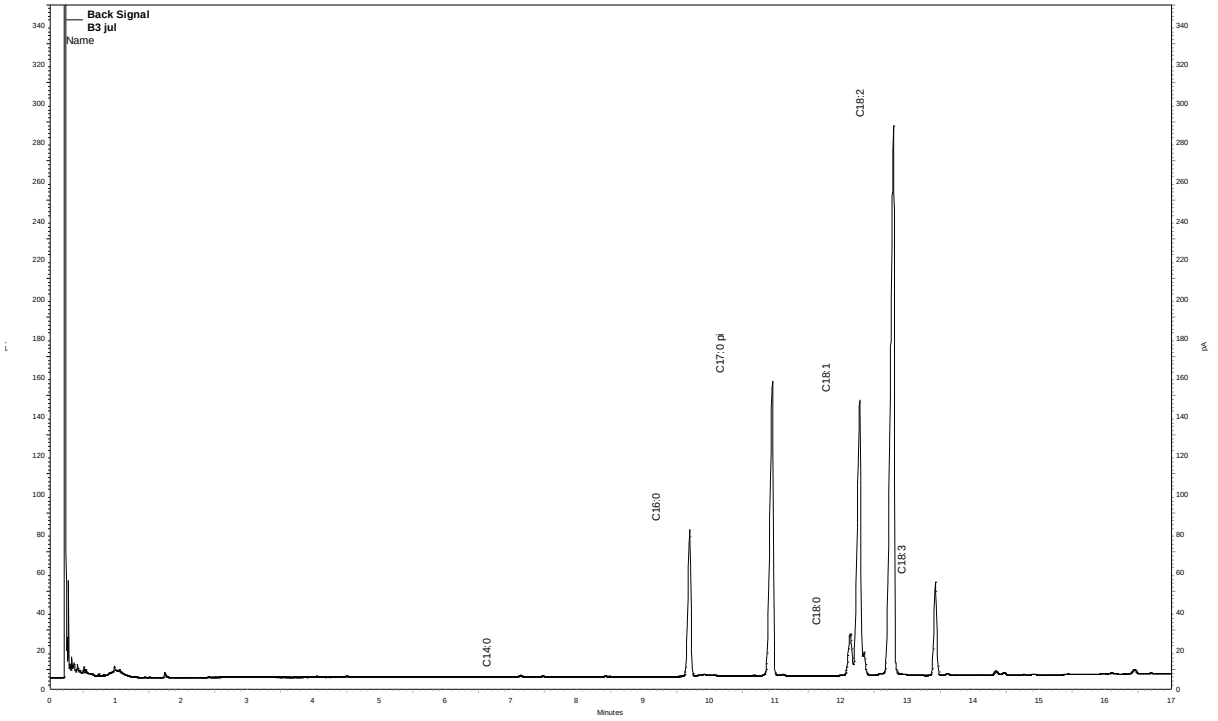


7) Estearato de metila ($C_{19}H_{38}O_2$)



APÊNDICE H- CROMATOGRAMA E DADOS DA ESPECTROSCOPIA DE MASSA DOS BIODIESEL DO ÓLEO DE SOJA OBTIDOS APÓS CADA CICLO DE REUTILIZAÇÃO





Ácido Graxo	B1 Área	B2 Área	B3 Área	B4 Área	B5 Área	B6 Área
C14:0	25504	22577	20807	61386	46088	117492
C16:0	1686543	1168787	1844481	1439404	1118510	1456695
C17:0 PI	4086990	2853497	4302983	3700206	2697381	3414826
C18:0	699053	476803	684549	634258	395357	675048
C18:1	3980000	2634569	4371772	3102932	2104556	2810023
C18:2	8162429	5370600	9055417	5638749	3631283	3219786
C18:3	1035657	668897	1121901	561263	340248	194415
[biodiesel] (mg/ml)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
[C17]:0 PI (mg/ml)	2.41	2.41	2.41	2.41	2.23	2.23
Área C17:0 Pi	4086990	2853497	4302983	3700206	2697381	3414826
Área total	20109175	13693002	21844760	15755428	10815295	12787660
Área ésteres	16022185	10839505	17541777	12055222	8117914	9372834
[ésteres](mg/ml)	9.4	9.2	9.8	7.9	6.7	6.1
% ésteres	**94.48**	**91.55**	**98.25**	**78.52**	**67.11**	**61.21**

PI: padrão interno/ Área: área do pico no cromatograma

ANEXO A- TABELA DE ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL CONFORNE RESOLUÇÃO ANP Nº 45 DE 25/08/2014

Tabela - Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	ºC	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (5) -	EN 14105 (5)

			(5)		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)