

RAFAEL LUIZ TEMÓTEO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ZIRCÔNIA
SULFATADA COMO CATALISADOR NA TRANSESTERIFICAÇÃO
DA TRIACETINA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção de título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

Temóteo, Rafael Luiz, 1992-
T281s Síntese, caracterização e avaliação de zircônia sulfatada
2018 como catalisador na transesterificação da triacetina / Rafael Luiz
Temóteo. – Viçosa, MG, 2018.
xiii, 65f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Deusanilde de Jesus Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 53-64.

1. Catalise heterogênea. 2. Triacetina. 3. Catalisadores.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Título.

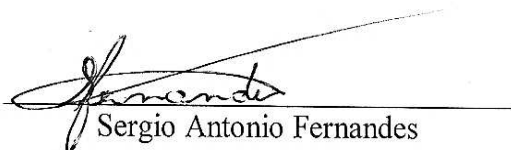
CDD 22. ed. 541.395

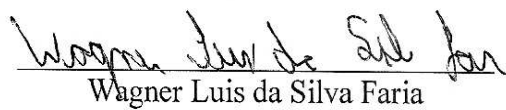
RAFAEL LUIZ TEMÓTEO

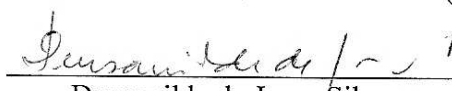
**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ZIRCÔNIA
SULFATADA COMO CATALISADOR NA TRANSESTERIFICAÇÃO
DA TRIACETINA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção de título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 23 de fevereiro de 2018.


Sergio Antonio Fernandes


Wagner Luis da Silva Faria
(Coorientador)


Deusanilde de Jesus Silva
(Orientadora)

“Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso e pessoas fracassadas. O que existem são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles.”

Augusto Cury

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus, pelo dom da vida e pela saúde que me tem concedido para a realização do presente trabalho.

À minha orientadora, Professora Dra. Deusanilde de Jesus Silva, pela oportunidade que me concedeu para tornar possível a realização deste trabalho, pela paciência, atenção, incentivo, apoio e confiança que depositou em mim.

Ao meu Coorientador Professor Dr. Wagner Luis Faria da Silva, pelos conselhos e sugestões no decorrer do trabalho.

Aos meus pais João Temóteo Filho e Cleuza Maria de Souza Temóteo e à minha irmã Angélica Cristina Temóteo que sempre me apoiaram em toda minha trajetória acadêmica.

À minha melhor amiga e companheira, Elisa Gibrim Moreira, que sempre me apoiou e incentivou, transmitindo energias positivas durante o meu mestrado.

Aos colegas e amigos da PPGENQ, em especial aos colegas do Laboratório de Processos Industriais e Materiais (LABPIM) da UFV, Marcelo de Andrade Godoy e Mayara Félix Santana, que sempre estiveram por perto durante o meu trabalho experimental.

Ao Professor Dr. Márcio José da Silva, pela amizade e por toda ajuda oferecida, e aos seus orientandos do Laboratório de Catálise (LABCAT) da UFV que sempre me deram suporte nas análises durante o meu trabalho experimental.

Ao professor Dr. Fábio de Ávila Rodrigues por conceder a utilização do reator Parr, no laboratório LaSiP.

Ao Laboratório de Embalagem do Departamento de Tecnologia de Alimentos, aqui representado pelo Professor Dr. Eber Medeiros, pelo auxílio nas análises.

Aos Professores Dr. Renê Chagas e Dr. Sukarno Ferreira, pelo auxílio nas análises de MEV/EDS e DRX, respectivamente.

Aos professores, técnicos dos laboratórios e demais funcionários do DEQ-UFV, por terem me ajudado de algum modo na execução desse trabalho e pelo convívio.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós graduação em Engenharia Química, pela oportunidade e apoio na realização deste trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, ajudando na conquista de mais uma etapa de vida acadêmica e profissional.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	viii
LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. BIODIESEL COMO FONTE DE ENERGIA.....	3
2.2. MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	4
2.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO.....	7
2.3.1. PIRÓLISE.....	8
2.3.2. MICROEMULSÃO.....	8
2.3.3. ESTERIFICAÇÃO.....	8
2.3.4. TRANSESTERIFICAÇÃO.....	9
2.4. CATÁLISE.....	10
2.4.1. BIOCATALISADORES.....	13
2.4.2. CATÁLISE BÁSICA.....	13
2.4.3. CATÁLISE ÁCIDA.....	14
2.5. ZIRCÔNIA SULFATADA.....	14
2.6. FATORES QUE INFLUENCIAM NA REAÇÃO.....	17
2.6.1. CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES.....	17
2.6.2. TEMPERATURA.....	17
3. OBJETIVOS.....	18
3.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	18
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
4. METODOLOGIA.....	19
4.1. REAGENTES.....	19
4.2. SÍNTESE DO CATALISADOR.....	19
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SINTETIZADO.....	20
4.3.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR).....	21
4.3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	21
4.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS).....	22

4.3.4. ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).....	22
4.3.5. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ	23
4.3.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	23
4.4. AVALIAÇÃO DO CATALISADOR ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DA TRIACETINA	24
4.5. ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO E ESTABILIDADE.....	24
4.6. ESTUDOS DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	24
4.6.1. EFEITO DA RAZÃO MOLAR METANOL:TRIA CETINA NA CONVERSÃO DE TRIACETINA	25
4.6.2. EFEITO DO TEOR DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE TRIACETINA.....	25
4.6.3. EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO NA CONVERSÃO DE TRIACETINA	25
4.7. ESTUDOS CINÉTICOS	25
4.8. HETEROGENEIDADE DO CATALISADOR	26
4.9. MONITORAMENTO DA REAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	28
5.1.1. ESPECTROS NO IR.....	28
5.1.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	29
5.1.3. MEV/EDS	30
5.1.4. ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).....	32
5.1.5. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ.....	34
5.1.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	35
5.2. AVALIAÇÃO DO CATALISADOR ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DA TRIACETINA	37
5.3. REUTILIZAÇÃO E ESTABILIDADE DO CATALISADOR	38
5.4. ESTUDOS DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO	42
5.4.1. INFLUÊNCIA DA RAZÃO MOLAR [METANOL:TRIA CETINA] NA CONVERSÃO DE TRIACETINA	42
5.4.2. EFEITO DO TEOR DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE TRIACETINA.....	44
5.4.3. EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO NA CONVERSÃO DE TRIACETINA	45
5.5. ESTUDOS CINÉTICOS	46
5.5.1. ORDEM DA REAÇÃO.....	46
5.5.2. DEPENDÊNCIA DA TAXA DE REAÇÃO EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE TRIACETINA.	47
5.6. HETEROGENEIDADE DO CATALISADOR	49
6. CONCLUSÕES	50
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
ANEXOS	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å = Ångstrom

ANP = Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET = Brunauer, Emmett, Teller

BJH = Barrett, Joyner, Halenda

CG = Cromatografia gasosa/cromatógrafo a gás

DR-X = Difração de Raios-X

Ea = Energia de ativação

FID = Detector de ionização de chamas

FT-IR/ATR = Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier equipada com reflexão total atenuada

MEV/EDS = Microscópio eletrônico de varredura equipado com espectroscopia de energia dispersiva

SZr = Zircônia sulfatada

TGA = Análise termogravimétrica

TG = Triglicerídeos

ν = Vibração da ligação

δ = Estiramento/deformação da ligação

LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS

Esquema 1: Reação de transesterificação da triacetina com metanol	6
Figura 1: Mistura de biodiesel em diesel ao longo dos anos.....	4
Figura 2: Fórmula estrutural da triacetina.....	5
Figura 3: Processo de produção de biodiesel.....	7
Figura 4: Reação de esterificação.....	9
Figura 5: Reação de transesterificação.....	10
Figura 6: Papel do catalisador na diminuição da energia de ativação de uma reação.....	11
Figura 7: Superfície de um catalisador heterogêneo.....	12
Figura 8: Representação estrutural dos sítios ácidos da zircônia sulfatada.....	15
Figura 9: Diagrama da síntese do catalisador SZr.....	20
Figura 10: Cromatógrafo a gás GC-2010 Plus da Shimadzu.....	27
Figura 11: Espectro no IR das amostras de zircônia sulfatada e de hidróxido de zircônia.....	29
Figura 12: DRX das amostras de SZr sintetizada, (°) fase tetragonal e (*) fase monoclinica e Zr(OH) ₄	30
Figura 13: MEV da amostra de Zr(OH) ₄ , com ampliações de 2500x (a) e 5000x (b) e amostra de SZr-1, com ampliações de 2500x (c) e 5000x (d) e SZr-2, com ampliações de 2500x (e) e 5000x (f).....	31
Figura 14: Adsorção-dessorção da amostra de SZr-1.....	33
Figura 15: Titulação potenciométrica com n-butila dos catalisadores de SZr.....	33
Figura 16: Curvas termogravimétrica de das amostras de SZr sintetizadas e Zr(OH) ₄	35
Figura 17: Cromatograma da solução triacetina + metanol (razão molar 1:20).....	36
Figura 18: Cromatograma da reação que obteve 99% de conversão (temperatura de 120°C, razão molar de 20:1 metanol:triacetina, 5% m/m de catalisador).....	36
Figura 19: Avaliação da atividade catalítica dos catalisadores SZr.....	37
Figura 20: Efeito da reuso do catalisador SZr na reação de transesterificação da triacetina com metanol após 4 ciclos.....	38
Figura 21: DRX das amostras de SZr original (SZr) e após o primeiro ciclo (Lx02), segundo ciclo (Lx03) e terceiro ciclo (Lx04), onde (°) representa a fase tetragonal e (*) fase monoclinica.....	39
Figura 22: FT-IR das amostras de SZr original (SZr) e após o primeiro ciclo (Lx02), segundo ciclo (Lx03) e terceiro ciclo (Lx04)	40

Figura 23: MEV/EDS das amostras de SZr (a), SZr após o primeiro ciclo (b), SZr após a segundo ciclo (c) e SZr após o terceiro ciclo (d) com ampliação de 5000x.....	42
Figura 24: Efeitos da razão molar [metanol:triacetina] na reação de transesterificação catalisada por SZr.....	43
Figura 25: Efeitos do teor de SZr na conversão da transesterificação da triacetina com metanol.....	44
Figura 26: Efeito da temperatura na transesterificação da triacetina com metanol catalisada por SZr.....	45
Figura 27: Gráfico de $\ln [\text{triacetina}] / [\text{triacetina}]_{\text{inicial}}$ versus tempo de reação obtidos a partir de transesterificação de triacetina catalisada por SZr com metanol a diferentes temperaturas.....	47
Figura 28: Gráfico de Arrhenius da transesterificação da triacetina catalisada por SZr com metanol.....	48
Figura 29: Atividade catalítica do catalisador SZr no teste de heterogeneidade.....	49

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de Arrhenius.....	26
Equação 2: Cálculo da conversão de triacetina.....	27
Equação 3: Equação de primeira ordem.....	46
Equação 4: Equação de segunda ordem.....	46
Tabela 1: Propriedades físico químicas da triacetina.....	6
Tabela 2: Reagentes utilizados, fabricantes e pureza.....	19
Tabela 3: Valores médios da área específica, volume de poros e diâmetro de poro das amostras de SZr.....	32
Tabela 4: Quantidade de catalisador recuperado em cada ciclo e a quantidade dos demais reagentes recalculados.....	39
Tabela 5: Análise elementar (MEV/EDS) das amostras do catalisador SZr.....	42
Tabela 6: Coeficientes de correlação lineares das reações.....	47
Tabela 7: Constantes de taxa e coeficientes de correlação linear obtidos da Figura 27.....	48

RESUMO

TEMÓTEO, Rafael Luiz, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Síntese, caracterização e avaliação de zircônia sulfatada como catalisador na transesterificação da triacetina.** Orientadora: Deusanilde de Jesus Silva. Coorientador: Wagner Luis da Silva Faria.

Os catalisadores são amplamente utilizados tanto em escalas industrial como laboratorial. Em laboratórios, os catalisadores desempenham função fundamental nas reações químicas, uma vez que os catalisadores proporcionam um caminho reacional diferente, com menor energia de ativação, fazendo com que a reação catalítica seja mais rápida do que a versão não catalisada da mesma reação. Neste trabalho, o catalisador zircônia sulfatada foi sintetizado utilizando a metodologia de impregnação com solvente, seguida de sua caracterização por técnicas avançadas, e avaliação do seu comportamento como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação da triacetina com metanol. Foram investigados estudos cinéticos da reação, tais como a ordem da reação e a energia de ativação. Os efeitos dos principais parâmetros da reação, como a estequiometria dos reagentes, a temperatura da reação e o teor do catalisador, também foram avaliados. O reuso e a possível lixiviação do catalisador também foram investigados. O método utilizado na síntese do catalisador demonstrou-se eficiente, considerando os resultados de FT-IR, DRX, MEV/EDS, BET, acidez e TGA. Adicionalmente, o catalisador apresentou uma elevada atividade catalítica, alcançando, conversão máxima de 99% nas condições de 120 °C, 5 % m/m de catalisador e razão molar de 20:1 de metanol:triacetina. O processo de reutilização do catalisador apresentou uma redução significativa na atividade catalítica da SZr após dois ciclos, confirmando assim, sua desativação para as condições em que o mesmo foi sintetizado. O estudo dos principais parâmetros da reação mostrou que a conversão satisfatória foi alcançada para as condições de temperatura de 120 °C, para os níveis estudados 70, 90, 110, 120, 130 e 150 °C; teor de catalisador de 5%, para os níveis estudados de 1, 2, 3, 4 e 5%; e razão molar de metanol:triacetina para os níveis de 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 e 20:1. Para o estudo cinético, os resultados mostraram que a reação se ajusta melhor ao modelo de primeira ordem em relação à concentração de triacetina, para qualquer temperatura estudada e a energia de ativação encontrada foi de 58,22 kJ.mol⁻¹.

ABSTRACT

TEMÓTEO, Rafael Luiz, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Synthesis, characterization and evaluation of sulfated zirconia as a catalyst in the transesterification of triacetin.** Advisor: Deusanilde de Jesus Silva. Co-advisor: Wagner Luis da Silva Faria.

The catalysts are widely used in both industrial and laboratory scales. In laboratories, catalysts play a fundamental role in chemical reactions, since the catalysts provide a different reaction path, with lower activation energy, making the catalytic reaction faster than the uncatalyzed version of the same reaction. In this work, the sulfated zirconia catalyst was synthesized using the solvent impregnation methodology, followed by its characterization by advanced techniques, and evaluation of its behavior as a heterogeneous catalyst in the transesterification reaction of triacetin with methanol. Kinetic studies of the reaction, such as reaction order and activation energy, were investigated. The effects of the main reaction parameters, such as the stoichiometry of the reactants, the reaction temperature and the catalyst content, were also evaluated. The reuse and possible leaching of the catalyst were also investigated. The method used in the synthesis of the catalyst was efficient, considering the results of FT-IR, DRX, MEV/EDS, BET, acidity and TGA. In addition, the catalyst showed a high catalytic activity, achieving maximum conversion of 99% under the conditions of 120 °C, 5% m/m catalyst and 20: 1 molar ratio of methanol:triacetin. The catalyst reuse process showed a significant reduction in the catalytic activity of the SZr after two cycles, confirming its deactivation to the conditions in which it was synthesized. The study of the main parameters of the reaction showed that the satisfactory conversion was achieved for the temperature conditions of 120 °C, for the studied levels 70, 90, 110, 120, 130 and 150 °C; catalyst content of 5%, for the studied levels of 1, 2, 3, 4 and 5%; and methanol: triacetin molar ratio at the levels of 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 and 20:1. For the kinetic study, the results showed that the reaction better adjusted to the first-order model in relation to the triacetin concentration, for any temperature studied, and the activation energy was 58.22 kJ.mol⁻¹.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel tornou-se muito atraente como biocombustível em razão de seus benefícios ambientais em relação ao diesel de petróleo. Adicionalmente, é um combustível não tóxico e de fonte renovável. A maior parte do biodiesel é produzida pela reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos pré-tratados tendo como álcool de cadeia curta o metanol e como catalisador homogêneo alcalino o hidróxido de sódio ou o de potássio (ILMI *et al.*, 2016). Entretanto, a catálise homogênea apresenta desvantagem em relação à heterogênea no que diz respeito à grande quantidade de águas residuais que é produzida na etapa de separação e de purificação do produto (NAKATAKE *et al.*, 2016). Para resolver esses problemas, os pesquisadores se têm concentrado amplamente na substituição de catalisadores homogêneos por diferentes tipos de catalisadores heterogêneos (sólidos) insolúveis e recicláveis (ALSHARIFI *et al.*, 2017), considerando o baixo custo de produção, simplicidade do processo de síntese e, principalmente, a facilidade na etapa de separação dos produtos quando da obtenção de ésteres alquílicos (MARINKOVI *et al.*, 2016).

O desenvolvimento de novos catalisadores sólidos aparece como alternativa para superar problemas associados aos catalisadores homogêneos (ZABETI, DUAD & AROUA, 2009). Uma variedade de ácidos sólidos já foi testada visando à síntese de ésteres metílicos através das reações de esterificação de ácidos graxos livres e de transesterificação de triglicerídeos (ZIEBA *et al.*, 2010; ZABETI, DUAD & AROUA, 2009). Dentre os catalisadores, podem ser citados o Amberlyst-15 (PRADHAN, CHAKRABORTY & CHAKRABORTY, 2016), os zeólitos modificados (WANG & CHEN, 2016), o Nafion-SAC-13 (LÓPEZ, GOODWIN & BRUCE, 2007) e o sulfato de polianilina (INTERAPONG, LUENGNARUEMITCHAI & JAI-IN, 2012).

Entre os vários catalisadores ácidos sólidos, o catalisador de zircônia sulfatada, com sua forte acidez e estabilidade, vem sendo amplamente explorado devido à sua alta atividade catalítica (KUMAR, SRIVASTAVA & BANDONI, 2011). A incorporação do ânion sulfato (SO_4^{2-}) à zircônia, após o processo de sulfatação, permite o aumento da atividade catalítica deste material devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos (SILVA *et al.*, 2017). A superacidez é atribuída à formação dos sítios de Brønsted e de Lewis e ambos contribuem para o aumento da acidez do catalisador (SILVA *et al.*, 2017).

Para estudos de catalisadores heterogêneos, moléculas modelos como a triacetina (MUFRODI, SUTIJAN& BUDIMAN, 2016), trioleína (WANG & CHEN, 2016) e a tricaprilina (CHANTRASA, PHLERNJAI & GOODWIN, 2017), têm sido adotadas. Diferentemente dos materiais graxos, em geral, uma das vantagens de se utilizar uma molécula modelo, é porque só difere de triglicerídeos comuns em tamanho apresentado e simplicidade química e estrutural, facilitando a identificação e quantificação de produtos de reação (DELESMA *et al.*, 2017).

Considerando reação catalítica, outro aspecto importante é o estudo cinético da reação química envolvendo fatores que podem influenciar no seu andamento, como temperatura e proporção entre os reagentes. O entendimento da velocidade de reação, ou seja, o tempo necessário para atingir elevadas conversões, e da influência de outros fatores é fundamental tanto para o projeto inicial dos equipamentos quanto para a operação da planta no que diz respeito aos custos de investimentos e operacionais, respectivamente. Ainda considerando os custos operacionais, a capacidade de reuso dos catalisadores heterogêneos exerce uma forte influência nesses custos. Dessa forma, a reutilização do catalisador é um aspecto importante considerando, principalmente, que, em geral, os catalisadores são insumos relativamente mais caros.

Neste contexto, assume-se particular interesse na busca por tecnologias alternativas, que conduzam à redução do custo final do biodiesel, tornando mais atrativa a sua utilização. Entre as soluções mais estudadas, encontra-se a substituição dos catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos, os quais permitem a implementação de processos contínuos com reutilização de catalisadores, a redução de custos operacionais como o de purificação do produto e de tratamento de efluentes líquidos gerados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Biodiesel como fonte de energia

A necessidade crescente de redução da emissão dos gases responsáveis pelo aquecimento global e, conseqüentemente, pelo efeito estufa, juntamente com a grande flutuação do preço do barril de petróleo têm estimulado o desenvolvimento de combustíveis de fontes renováveis que reciclam o gás carbônico atmosférico *via* fotossíntese (DU *et al.*, 2008). Outro aspecto importante para a revitalização da busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo está relacionado à crise do petróleo das últimas décadas, aliada à necessidade de desenvolvimento das economias com o conseqüente aumento da demanda por combustíveis (DU *et al.*, 2008).

Os biocombustíveis são, em geral, fontes renováveis de energia que são ambientalmente favoráveis devido à sua biodegradabilidade e à sua baixa emissão de monóxido de carbono, enxofre livre e natureza não tóxica (MANSIR *et al.*, 2017). Dentre essas novas fontes de origem sustentável, destaca-se o biodiesel que pode atuar como um componente de mistura ou como um substituto direto do diesel em motores de veículos de ciclo diesel (NUR *et al.*, 2014).

O biodiesel é totalmente miscível ao óleo diesel mineral, além de ter características químicas e físicas semelhantes (NUR *et al.*, 2014), tendo inclusive melhor lubricidade. A combustão do biodiesel puro (B100) leva a uma redução de mais de 90% no total de hidrocarbonetos não queimados em comparação com o diesel de petróleo e a redução de 75-90% em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAJJARI *et al.*, 2017).

A sua mistura ao diesel fóssil teve início em 2003, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2%, a comercialização passou a ser voluntária. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado, em 2014 a legislação aumentou de 5 para 6%, e novamente de 6 para 7% em novembro de 2015 até o atual percentual de 8% (BRASIL, 2017), sendo o cronograma para março de 2019 determinado para 10% (ANP, 2016), como mostra a Figura 1.

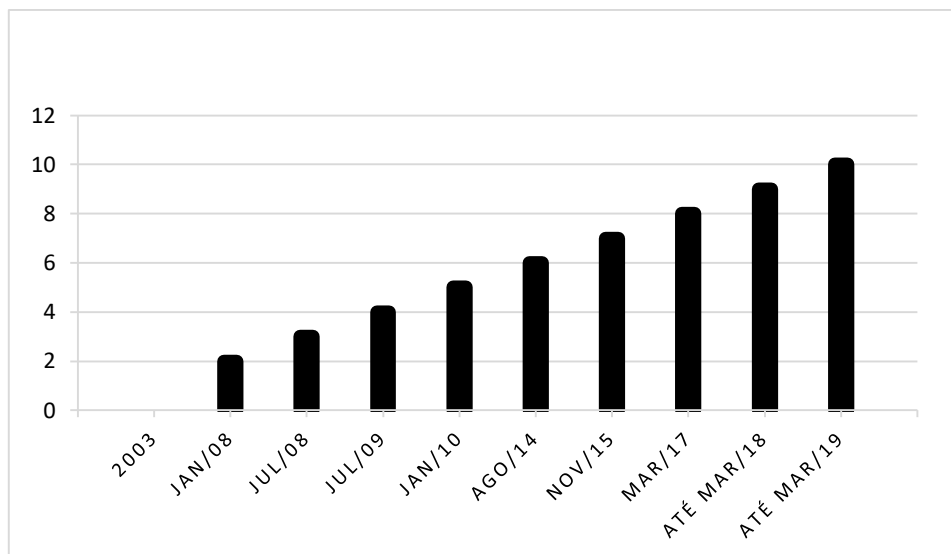


Figura 1. Mistura de biodiesel no diesel ao longo dos anos.

Fonte: Adaptado de ANP, 2016.

2.2. Matérias-primas para a produção do biodiesel

De forma geral, pode-se afirmar que quaisquer óleos e gorduras vegetais ou animais podem ser utilizados para produção de biodiesel (ésteres alquílicos). O Brasil, com a grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade climática e com isso um grande número de oleaginosas (GUDE *et al.*, 2013). Destacam-se entre estas, a soja, o dendê, o girassol, o algodão, o amendoim, a mamona e o pinhão-manso (DOMINGOS, 2010).

A realidade brasileira garante maior tranquilidade no que diz respeito à disponibilidade de áreas para o cultivo de matérias-primas dos biocombustíveis para abastecer o mercado local em relação a outros países com menor extensão territorial. Dessa forma, é possível que, em muitos países, ocorra o deslocamento das áreas destinadas à produção de alimentos para que se possa produzir matérias-primas para produção de biocombustíveis, o que no Brasil, como há várias opções viáveis, tal problema seja minimizado (SUAREZ *et al.*, 2009). Por exemplo, áreas degradadas da Amazônia poderiam servir de terras para o plantio de palmáceas oleaginosas destinadas à produção do biocombustível, sem prejudicar a produção de alimentos.

Recentemente, tem havido um interesse substancial no uso de microalgas para a produção de biocombustíveis, isso pode ser atribuído à capacidade das algas de produzir duas a dez vezes maior biomassa do que a produzida por plantas oleaginosas terrestres (UNKEFER *et al.*, 2017). Entretanto, é inviável economicamente devido ao alto custo da matéria-prima

graxa e do processo de produção de biodiesel e baixo rendimento (JOHNSON & WEN, 2009).

Diferentemente dos materiais graxos, em geral, uma das vantagens de se utilizar uma molécula modelo, é porque só difere de triglicerídeos comuns em tamanho apresentando simplicidade química e estrutural, facilitando a identificação e quantificação de produtos de reação (DELESMA *et al.*, 2017).

Para estudos de catalisadores heterogêneos, moléculas modelos como a triacetina (BANDYOPADHYAY, TSUNOJI & SANO, 2017), trioleína (CHANTRASA, PHLERNJAI & GOODWIN, 2011) e a tricaprilina (WANG & CHEN, 2016), têm sido utilizadas. Neste trabalho, para avaliação do catalisador, foi utilizada a triacetina, ou triacetato de glicerina, como é conhecido comercialmente, ou 1,2,3-triacetoxipropano, como é denominada pela IUPAC (Figura 2). Segundo O'Neil (2013), este composto é um triéster do glicerol e ácido acético, conhecido por ser a segunda gordura mais simples após a triformina.

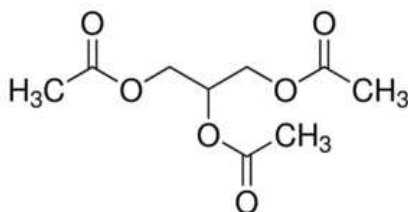


Figura 2. Fórmula estrutural da triacetina.

Fonte: Adaptado de O'NEIL, 2013.

A triacetina é um composto de alto valor comercial, usado como agente plastificante e gelatinizante para polímeros e explosivos e como aditivo para as indústrias farmacêuticas e de tabaco (MADDIKERI, PANDIT & GOGATE, 2013). Segundo pesquisadores, a triacetina também serve como aditivo ao biocombustível, melhorando a qualidade, como viscosidade e estabilidade de oxidação (GEOEMBIRA & SAKA, 2014). Adicionalmente, reduz a batida do motor e reduz emissões de exaustão (CASAS *et al.*, 2010).

A triacetina é produzida a partir da reação entre a matéria-prima graxa, e um éster metílico de cadeia curta, como ácido acético, anidrido acético ou acetato de metila na presença de um catalisador (LIAO *et al.*, 2009).

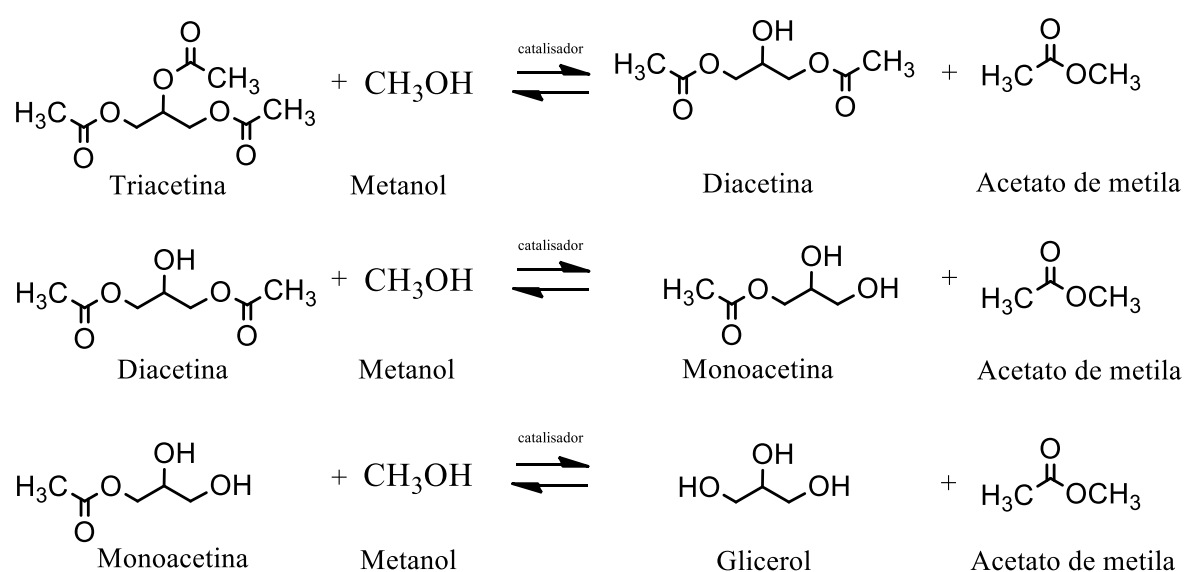
Na Tabela 1, pode-se observar as propriedades físico-químicas da triacetina.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da triacetina

Propriedades	Valores
Formula molecular	C ₉ H ₁₄ O ₆
Massa molecular	218,21 g.mol ⁻¹
Densidade	1156 g.cm ⁻³
Ponto de fusão	-78 °C
Ponto de ebulição	258-260 °C
Pressão de vapor	0,267 Pa

Fonte: Adaptado de O'NEIL, 2013.

A metanólise da triacetina já foi estudada como uma reação modelo para a transesterificação de óleos naturais (ZHANG *et al.*, 2008; DU *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2007). Sua metanólise ocorre em três etapas sequenciais, de maneira similar à metanólise de outros triglicerídeos (ZIEBA *et al.*, 2010). O padrão de reação relatado por MUÑIZ *et al.* (2016), mostrou que a metanólise prossegue através dos produtos intermediários, diacetina e monoacetina para produzir finalmente acetato de metila e glicerol como pode ser visto no Esquema 1.



Esquema 1. Reação de transesterificação da triacetina com metanol.

Fonte: Adaptado de MUÑIZ *et al.*, 2016

2.3. Processos de produção de biodiesel

Existem diversos processos para produção de biodiesel: pirólise, microemulsão, esterificação e transesterificação (ABDULLAH *et al.*, 2017). Dentre esses processos, os dois primeiros, atualmente, têm sido pouco utilizados comercialmente, quando comparados aos processos de esterificação e de transesterificação (MEHER, SAGAR & NAIK, 2006). Esses processos, além do produto resultante não atingir especificações suficientes para serem utilizados na mistura com o diesel, não apresentam vantagens com relação ao investimento em equipamentos e diversidade de produtos de reação, pirólise, e de aplicação como produto, microemulsão (MA & HANNA, 1999). Dessa forma, os processos de esterificação de ácidos graxos e de transesterificação de triglicerídeos, especialmente este último, são os mais utilizados no Brasil, pois, estão relacionados com as características das matérias-primas.

A Figura 3 ilustra um fluxograma apresentando as principais etapas para produção de biodiesel por transesterificação.

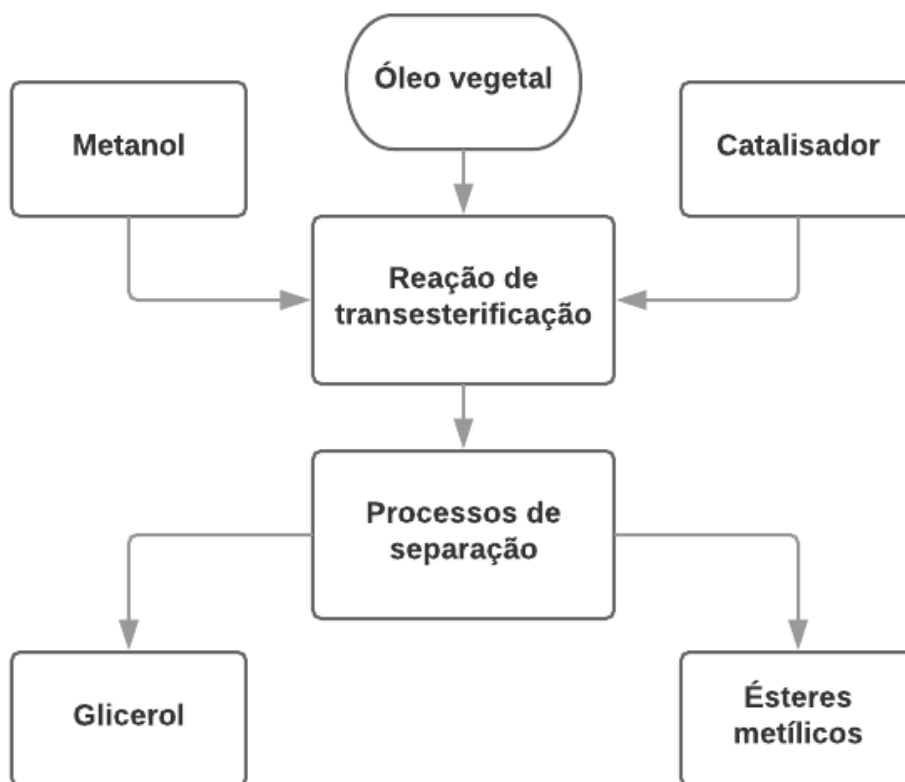


Figura 3. Processo de produção de biodiesel.

Fonte: Adaptado de PARENTE, 2003.

2.3.1. Pirólise

A pirólise refere-se a uma alteração química causada pela aplicação de energia térmica na ausência de ar ou oxigênio, ou pela aplicação de calor na presença de um catalisador, o que resulta na clivagem de ligações e na formação de uma variedade de pequenas moléculas. A pirólise é conduzida na faixa de temperatura de 400-600 °C (GEBREMARIAM & MARCHETTI, 2017).

O equipamento utilizado no processo de pirólise é bastante dispendioso do ponto de vista econômico, devido à necessidade de altas temperaturas. Além disso, apesar de o produto obtido ser quimicamente semelhante ao diesel proveniente do petróleo, a remoção do oxigênio durante o processo térmico elimina qualquer benefício ambiental do produto (RAMOS *et al.*, 2011).

2.3.2. Microemulsão

Para resolver os problemas das altas viscosidades dos óleos vegetais, o uso de microemulsões com solventes como metanol, etanol e 1-butanol tem sido estudado. É definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da faixa de 1 a 150 nm (GEBREMARIAM & MARCHETTI, 2017).

As microemulsões foram capazes de melhorar as características de atomização do óleo vegetal como combustível. Entretanto, testes de longa duração para avaliar o desempenho de motores mostraram que são frequentes os problemas com a formação de depósitos de carbono, combustão incompleta e aumento na viscosidade do lubrificante (PARAWIRA, 2010).

2.3.3. Esterificação

Reação de esterificação, assim como a de transesterificação, tem sido amplamente empregada na produção de biodiesel, pelo fato de essas reações permitirem o uso de matérias-primas residuais, adicionado ao fato de que as mesmas apresentam ausência de sabões e a obtenção de água como coproduto. A reação de esterificação para a produção de biodiesel

consiste na reação de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) com um álcool, produzindo éster e água (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

A água formada durante a reação de esterificação prejudica a velocidade da reação tanto pelo deslocamento do equilíbrio químico na direção da reação inversa de hidrólise, como também favorece a desativação do catalisador. Entretanto, a conversão da reação pode ser favorecida pela retirada da água (coproduto da reação) assim que é formada ao longo do processo (LIU *et al.*, 2006).

A reação de esterificação é catalisada normalmente por ácidos inorgânicos homogêneos, como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico e também ácidos heterogêneos, como Amberlyst e compostos à base de zircônia (LIU *et al.*, 2006).

A reação mostrada na Figura 4 representa o processo de esterificação (R representa uma cadeia longa). Entretanto, depende de uma matéria-prima que possua elevado teor de ácidos graxos livres, a qual ainda se encontra pouco disponível para produção em larga escala (ARANDA *et al.*, 2008).

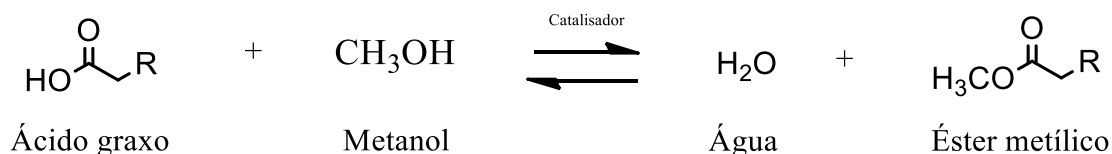


Figura 4. Reação de esterificação.

Fonte: Adaptado de ARANDA *et al.*, 2008.

2.3.4. Transesterificação

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool resultando na formação de ésteres alquílicos e glicerol, como está representado na Figura 5. Um catalisador geralmente é empregado para aumentar a taxa e o rendimento da reação. Devido à reversibilidade da reação, utiliza-se o excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para a formação de produtos (RESHAD, TIWARI & GOUD, 2016). A reação de transesterificação pode ser catalisada por bases, por ácidos ou por enzimas (GEBREMARIAM & MARCHETTI, 2017).

Na Figura 5, R, R₁ e R₂ são cadeias carbônicas longas, normalmente, insaturadas. Os produtos da reação de uma molécula de triglicerídeo com três moléculas de álcool são três moléculas de éster (biodiesel) e uma molécula de glicerol (DEMIRBAS, 2006).

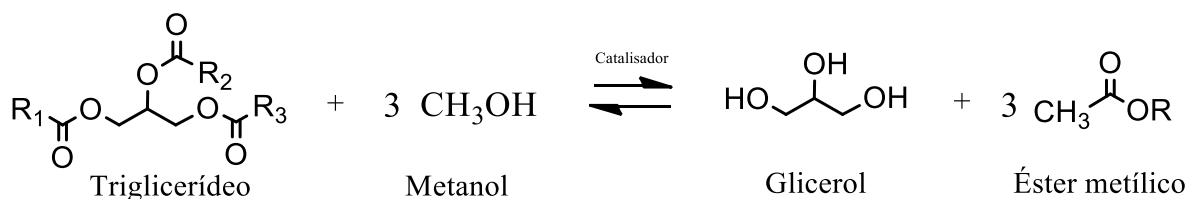


Figura 5. Reação de transesterificação com metanol, onde R pode ser R₁, R₂ e R₃.

Fonte: Adaptado de DEMIRBAS, 2006.

De acordo com PISARELLO *et al.* (2010), a elevada acidez nos óleos ou gorduras pode favorecer a reação de saponificação que compete com a transesterificação do óleo acarretando a diminuição do rendimento de biodiesel obtido ao final do processo. Ainda segundo o autor, a presença de água na transesterificação alcalina pode proporcionar a formação de emulsões que dificultam a purificação do biodiesel, pode ainda favorecer a reação de saponificação (MURAD, 2017). Para sanar as limitações da transesterificação básica homogênea, a produzir biodiesel por catálise homogênea ácida utilizando um ácido forte de Brønsted (VIEIRA *et al.*, 2018).

As variáveis mais relevantes neste processo são a temperatura de reação, a proporção dos reagentes, a velocidade de agitação do sistema, o material graxo da matéria-prima utilizada e o catalisador (MARCHETTI *et al.*, 2007).

2.4. Catálise

Catalisador é uma substância que aumenta a taxa de reação através de um caminho reacional mais favorável do ponto de vista cinético, sem ser consumido no processo (NORSKOV *et al.*, 2014).

O catalisador atua diminuindo a energia de ativação da reação, isto é, a energia mínima necessária para que as moléculas colidam de modo eficaz, produzindo o complexo ativado e os produtos. Assim, com uma quantidade de energia de ativação menor, fica mais fácil para as partículas reagentes atingirem essa energia e reagirem (CASTELLAN, 1972).

Adicionalmente, com o aumento da quantidade de catalisador, aumenta-se também a quantidade de locais ácidos e a chance de contato com os reagentes aumentam e isso, aumenta o rendimento da reação (JAYA & ETHIRAJULU 2011).

A Figura 6 ilustra o efeito de diminuição energética desempenhado pelo catalisador. Esse efeito é obtido em função da presença do catalisador oferecer um caminho alternativo à reação (SOMORJAI, 2010).

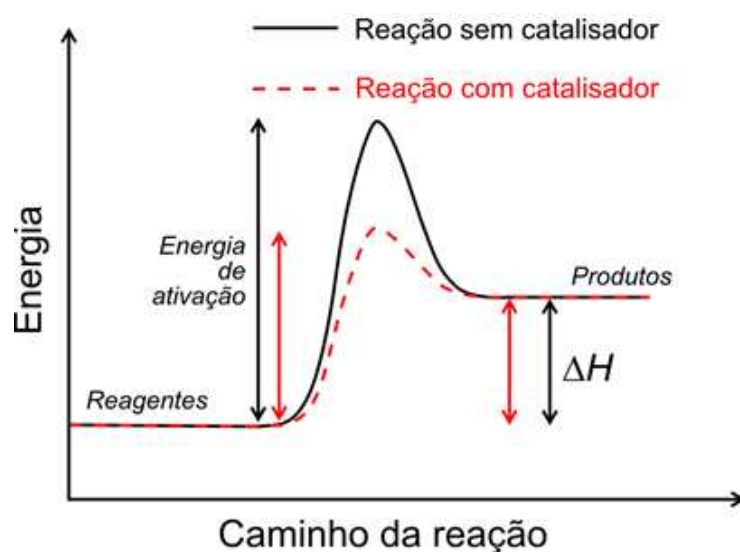


Figura 6. Papel do catalisador na diminuição da energia de ativação de uma reação.

Fonte: SOMORJAI, 2010 [Adaptado].

Vale salientar que a catálise pode ser homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão num sistema monofásico, o que significa que ele está presente como soluto em mistura de reação líquida (MARDHIAH *et al.*, 2017). Geralmente, o processo de extração do meio reacional inviabiliza o uso desses catalisadores. Durante o processo de purificação do produto, são geradas grandes quantidades de efluentes que têm que ser tratados antes de serem descartados (LOTERO *et al.*, 2005).

Na catálise heterogênea, o catalisador encontra-se em fase diferente em relação aos reagentes, ou seja, ele está presente na forma de sólido, enquanto os reagentes encontram-se em fase gasosa e ou em solução (MARDHIAH *et al.*, 2017). Os catalisadores não são consumidos ou dissolvidos na reação, sendo mais facilmente separados do produto ao final do processo. Como resultado, o produto final da reação (biodiesel) é facilmente separado do catalisador, possibilitando seu reaproveitamento, além de ser ambientalmente correto, por não

haver necessidade de tratamento com água ou ácido após a separação do catalisador (ZABETI *et al.*, 2009).

Catalisadores heterogêneos ácidos apresentam maior tolerância à água e aos ácidos graxos livres presentes nos óleos, e atuam, simultaneamente, nas reações de esterificação e transesterificação (MARDHIAH *et al.*, 2017), por isso, sua aplicação na produção de biodiesel pode ser mais vantajosa quando comparada à catálise homogênea convencional.

Ao se utilizar catalisadores sólidos, tem-se que a reação catalítica ocorre na interface sólido-líquido. Dessa forma, para se alcançar uma boa cinética, é necessário que o catalisador apresente uma grande área superficial, sendo essa área, na maior parte dos casos, fornecida pela estrutura porosa interna do sólido (FOGLER, 2009).

A superfície desempenha um papel fundamental na catálise heterogênea, seja pelo tipo de adsorção que pode variar de superfície para superfície, como em função de irregularidades encontradas, como cantos, extremidades e fendas ou mesmo de valências livres em átomos (sítios ativos) (SOMORJAI, 2010), como pode ser observado na Figura 7.

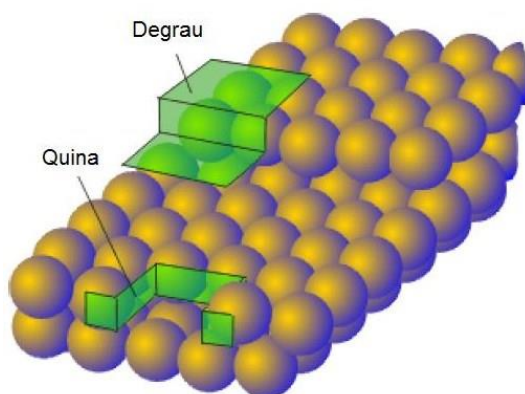


Figura 7. Ilustração de uma superfície de um catalisador heterogêneo.

Fonte: SOMORJAI, 2010.

Além disso, pode haver desativação dos sítios ativos, seja por uma sinterização (aglomeração das partículas) ou deposição de resíduos. A seletividade de catalisadores heterogêneos também é menor em função dos sítios catalíticos não serem exatamente iguais com relação ao tamanho e ao formato, em função de variações morfológicas da superfície (SOMORJAI, 2010).

2.4.1. Biocatalisadores

Os biocatalisadores empregados em processos enzimáticos na produção de biodiesel são as lipases, enzimas cuja função biológica é catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos, liberando ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. Entretanto, dependendo das condições de temperatura, teor de enzima e razão molar, estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de transesterificação e esterificação (RESHAD, TIWARI & GOUD, 2016).

Outro aspecto diretamente associado ao emprego de enzimas em bioprocessos é a imobilização. A imobilização é um processo pelo qual as enzimas podem ser transformadas em catalisadores heterogêneos. Neste caso, o biocatalisador é confinado em uma determinada matriz, através da qual a solução do substrato é percolada com a subsequente liberação do produto, livre do catalisador e de qualquer contaminação residual (NARASIMHARAO *et al.*, 2007).

Embora a produção de biodiesel por biocatálise ainda não tenha sido desenvolvida comercialmente, grandes progressos têm sido publicados em artigos e patentes (TAHER & AL-ZUHAIR, 2017). Os aspectos comuns desses estudos consistem em otimizar as condições de reação (solvente, temperatura, pH e tipo de microrganismo que gera a enzima) em ordem satisfatória de características que estabeleçam uma aplicação industrial. Entretanto, o rendimento e o tempo de reação ainda são desfavoráveis em comparação com a catálise alcalina (TAHER & AL-ZUHAIR, 2017).

2.4.2. Catálise básica

O processo de catálise básica tem a vantagem de ser mais eficiente e menos corrosivo em relação à catálise ácida, tornando-se assim o mais utilizado em nível industrial (RESHAD, TIWARI & GOUD, 2016).

Entretanto, neste processo, é difícil proceder a remoção do catalisador sendo necessárias grandes quantidades de água para a etapa de separação e purificação do produto. Com o excesso de água no processo, além de consumir o catalisador, existe a probabilidade de formar sabões (saponificação), em vez do produto pretendido (VIEIRA *et al.*, 2018).

2.4.3. Catálise ácida

Este tipo de catálise é o segundo mais utilizado na produção do biodiesel, devido à cinética de reação ser mais lenta do que a catálise básica, exigindo, na maioria das vezes, mais do que um dia para atingir o equilíbrio, apesar de alcançar rendimentos elevados (MARCHETTI *et al.*, 2007). Entretanto, apesar de a reação ser bastante lenta, apresenta a vantagem de não ter necessidade de ter um processo de pré-tratamento (AL-ZUHAIR, 2007).

Assim como acontece na catálise básica, se for utilizado um excesso de álcool, obtém-se melhor conversão dos triglicerídios. Contudo, a recuperação da glicerina torna-se uma tarefa mais complicada. A catálise ácida é uma excelente *via* para produção de biodiesel se a matéria-prima possuir uma quantidade elevada de ácidos graxos (superior a 2% em massa) (RESHAD, TIWARI & GOUD, 2016; MARCHETTI *et al.*, 2007).

A eliminação da etapa de lavagem, ao final do processo de produção de biodiesel e a minimização do problema de corrosão, mesmo na presença de espécies ácidas, estão entre as vantagens de usar esses catalisadores (MANSIR *et al.*, 2017). Adicionalmente a isto, a aplicabilidade no processo de fluxo contínuo são enormes vantagens de usar catalisadores ácidos sólidos sobre catalisadores heterogêneos básicos na produção de biodiesel (CHOUHAN & SARMA, 2011).

Os catalisadores sólidos ácidos geralmente são classificados de acordo com a força ácida, a força, o número de sítios ácidos e quanto sua morfologia (tamanho do poro e área de superfície) de Brønsted e Lewis (MARDHIAH *et al.*, 2017).

O catalisador sólido ácido proporciona benefícios ambientais e o biodiesel produzido obtém as especificações exigidas da norma ASTM (MEHER *et al.*, 2013). No entanto, este tipo de catalisador possui uma atividade catalítica fraca que requer temperaturas reacional mais elevada e tempo de reação mais longo para atingir a taxa de conversão máxima (MARDHIAH *et al.*, 2017).

2.5. Zircônia sulfatada

A zircônia sulfatada (SZr) tornou-se um dos catalisadores ácidos sólidos mais amplamente estudados após mostrar atividade potencial para isomerização de alcanos leves a

temperatura mais brandas devido à sua forte acidez (SARAVANAN, TYAGI & BAJAJ, 2016; LI *et al.*, 2017). O grande interesse nesse catalisador, atualmente, é atribuído, além de sua alta eficiência, à baixa toxicidade ($DL_{50} = 3.500 \text{ mg.kg}^{-1}$), à facilidade de manipulação e por não ser carcinogênico (JUAN *et al.*, 2007).

Na Figura 8 pode ser observada uma representação estrutural dos sítios ácidos proposta para a zircônia sulfatada, onde os sítios ácidos de Lewis aparecem devido ao efeito indutor exercido pelo ânion sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Por outro lado, os sítios de Brønsted são formados pela presença de sulfato na amostra (SILVA *et al.*, 2017).

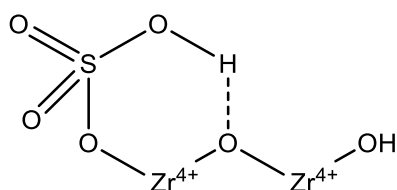


Figura 8. Representação estrutural dos sítios ácidos da zircônia sulfatada.

Fonte: Adaptado de CORMA & GARCIA, 2003.

É bem sabido que muitos fatores podem influenciar a acidez de catalisadores de zircônia sulfatada, tais como procedimento de preparação, fase cristalina da zircônia, temperatura de calcinação, espécies de enxofre, área superficial e teor de água (SUN *et al.*, 2005). Quanto ao procedimento de preparação, o tipo de precursor desempenha um papel vital na textura final e na performance do catalisador, geralmente, o $Zr(OH)_4$ amorfo é usado como o precursor da sulfatação (SUN *et al.*, 2005).

A temperatura de calcinação é outro fator importante para a atividade catalítica do catalisador. A temperatura de calcinação mais comum para zircônia sulfatada varia em torno de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (PATIL, PRASSAD & REDDY, 2011).

JITPUTTI *et al.* (2006), relataram que SZr calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ produziu resultados promissores na transesterificação de óleo de semente de palma e óleo de coco bruto, com alta atividade catalítica, obtendo rendimento de éster metílico 90,3% e 86,3%, respectivamente, utilizando $200 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, 4 h de reação, razão molar metanol:óleo de 6:1 e teor de catalisador de 3% m/m em relação à massa de óleo inicial.

SANG *et al.* (2014), também relataram uma elevada atividade catalítica da SZr, em seus estudos utilizaram 550 °C na calcinação e obtiveram um rendimento de ésteres metílicos de 98% na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol a 120 °C, 4% m/m de catalisador e razão molar metanol:óleo de 12:1.

LÓPEZ *et al.* (2005), estudaram diversos catalisadores na reação de transesterificação da triacetina, um deles foi a SZr, calcinada a 600 °C, onde relataram rendimento mais abaixo que os demais autores, chegando a uma conversão de 57%, utilizando metanol, temperatura à 60 °C, razão molar metanol:triacetina 6:1, 2% m/m de catalisador e tempo reacional de 8 h.

As divergências dos resultados encontrados na literatura indica a necessidade de estudos referentes aos parâmetros da reação para otimizar a conversão da reação, tais como: Temperatura, razão molar, teor de catalisador e tempo de reação.

Apesar da elevada atividade catalítica da SZr e as vantagens na sua utilização serem evidentes, do ponto de vista prático, os óxidos metálicos sulfatados apresentam alguns inconvenientes. Além dos problemas na preparação, a maior desvantagem é a rápida desativação do catalisador (PATIL, PRASSAD & REDDY, 2011). Segundo a literatura, a razão para a desativação desse catalisador pode ser atribuída à perda do sulfato, a qual pode ocorrer durante o processo ou durante a regeneração do catalisador, bem como à transformação da fase tetragonal para monoclinica e à formação de depósito de carbono em sua superfície (SUWANNAKARN *et al.*, 2008).

LÓPEZ *et al.* (2008), relataram que a diminuição da taxa de reação pode ser atribuída à lixiviação do enxofre, envenenamento (por exemplo, na lavagem), ao enchimento dos poros ou uma combinação destes fatores. A perda de espécies de enxofre é uma preocupação para catalisadores que utilizam zircônia sulfatada, especialmente em meios aquosos.

Uma das alternativas para proteger o catalisador da desativação e aumentar sua estabilidade é dispersá-lo sobre um suporte. O suporte catalítico, além de aumentar a atividade do catalisador pelo aumento da sua área superficial, adsorve, preferencialmente, o veneno que desativaria o catalisador devido à sua estrutura porosa (SREE *et al.*, 2009).

Para tentar aumentar a estabilidade da SZr, JUAN *et al.* (2007), impregnaram em suportes de sílica e nanotubos de carbono. Os autores observaram que, para todos os suportes utilizados, além de melhorar a atividade da zircônia sulfatada nas reações de esterificação e

transesterificação, os compósitos formados não sofriam perda de atividade depois de seguidas reutilizações.

2.6. Fatores que influenciam a reação

Cada reação apresenta um valor distinto de velocidade, ou seja, o quanto suas espécies reagentes são consumidas ao longo do tempo. Para acelerar ou retardar as reações químicas, é imprescindível estudar os fatores que influenciam esses processos, sendo que os principais são: tipos de catalisador, concentração dos reagentes e temperatura (ATKINS, 2008).

2.6.1. Concentração dos reagentes

As reações são devidas à colisões de espécies reagentes. A frequência com a qual as moléculas ou íons colidem depende das suas concentrações. Quanto mais volumosas as moléculas, mais provável de colidir e de reagir umas com as outras. Assim, um aumento nas concentrações dos reagentes geralmente resultará no aumento correspondente na taxa de reação, enquanto uma diminuição nas concentrações geralmente terá um efeito reverso (ATKINS, 2008).

JAYA & ETHIRAJULU (2011), estudaram a relação molar álcool:triglicerídeo na reação de transesterificação. Esses autores afirmaram que o álcool interfere na separação de glicerol, quando presente em elevada quantidade, isso porque há um aumento na solubilidade. Quando o glicerol permanece em solução, ajuda a conduzir o equilíbrio de volta para a esquerda, diminuindo o rendimento dos ésteres.

2.6.2. Temperatura

A temperatura é um dos fatores que mais influenciam na velocidade de uma reação. O aumento de temperatura aumenta não só a frequência dos choques entre as moléculas reagentes, como também a energia com que as moléculas se chocam. Desse modo, como resultado da teoria das colisões, aumenta a probabilidade de as moléculas reagirem, ou seja, aumenta a velocidade da reação (CASTELLAN, 1972). Quanto maior a temperatura de reação mais elevada é a chance de perda de metanol e maior o custo de produção (MA *et al.*, 2008).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar o comportamento do catalisador SZr na reação de transesterificação da triacetina.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o catalisador zircônia sulfatada através do método de impregnação;
- Caracterizar o catalisador utilizando as técnicas FTIR, DRX, MEV/EDS, BET, acidez e TGA;
- Avaliar a SZr na reação de transesterificação da triacetina;
- Avaliar o processo de reutilização do catalisador;
- Avaliar a estabilidade do catalisador realizando o teste de lixiviação;
- Estudar o efeito da razão molar metanol:triacetina;
- Estudar o efeito do teor de catalisador e da temperatura;
- Estudar a cinética da reação, bem como a ordem da reação e a energia de ativação;
- Heterogeneidade do catalisador.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes

A triacetina foi utilizada como modelo de triglicerídeo para o estudo cinético deste trabalho, pois possui a mesma funcionalidade química que qualquer molécula de triglicerídeos e compartilha os mesmos princípios de reatividade dos triglicerídeos (LÓPEZ *et al.*, 2005). A triacetina utilizada neste trabalho foi doada pela empresa Buschle e Lepper S.A, com pureza de 98%.

A Tabela 2 resume os reagentes com o seu respectivo fabricante e pureza. Todos os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítico adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem o tratamento prévio.

Tabela 2. Reagentes utilizados, fabricante e pureza.

Reagente	Marca	Pureza (%)
Hidróxido de zircônio	Sigma Aldrich	99,0
Sulfato de amônio	Synth	99,0
Metanol	Vetec	99,8
Triacetina	Buschle e Lepper S.A	98,0
Acetona	Alphatec	99,8

4.2. Síntese do catalisador

O catalisador SZr foi sintetizado de acordo com metodologia descrita no trabalho de SUN *et al.* (2005). Em linhas gerais, conforme Figura 9, o composto foi sintetizado a partir do método de impregnação com solvente, onde a mistura foi composta por 10 g (31 mmol) de $Zr(OH)_4$ impregnado com solução de 100 mL de $(NH_4)_2SO_4$ 0,5 M em um rota evaporador da marca Tecnal modelo TE-211, por um período de 18 h. Em seguida, filtra-se para separação do material da solução e seca-se em estufa, da marca Nova Ética, modelo 400/ND por 12 h à 110 °C e, posteriormente, calcinada em mufla da marca Jung, modelo lf, à 600 °C, por 4 h,

com rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Após esta etapa, o catalisador foi acondicionado em bquer dentro de dessecador para mantê-lo livre de umidade. A síntese foi realizada em triplicata e em quantidade suficiente para a caracterização e estudos posteriores.

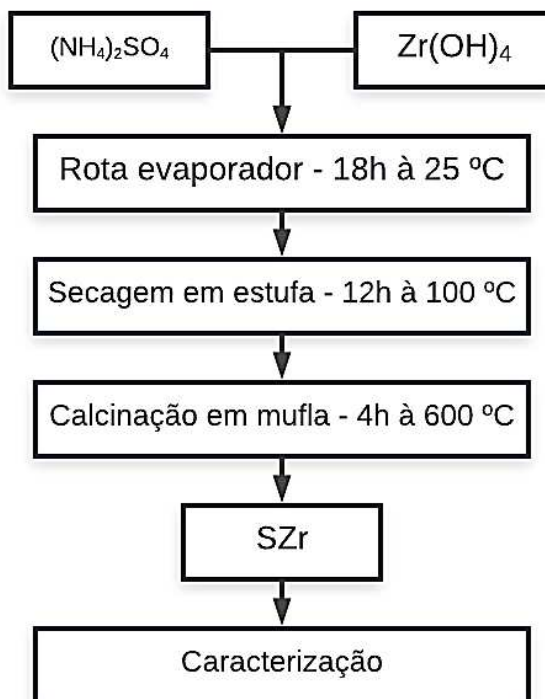


Figura 9. Diagrama da síntese do catalisador SZr.

Fonte: Adaptado de SUN *et al.*, 2005.

Foi preparado também, o óxido de zircônio (ZrO_2), para comparar com o material sulfatado. O material foi sintetizado a partir do hidróxido de zircônio P.A da marca Sigma Aldrich. O hidróxido de zircônio [$\text{Zr}(\text{OH})_4$] foi calcinado por um período de 5 horas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, de acordo com a Sun *et al.*, (2005).

4.3. Caracterização do catalisador sintetizado

O catalisador SZr sintetizado foi caracterizado utilizando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva MEV/EDS, área superficial específica (BET), determinação da acidez e análise termogravimétrica (TGA).

4.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para obter um espectro no infravermelho de absorção ou emissão de um sólido, líquido ou gás. Um espectrômetro FTIR coleta simultaneamente dados de alta resolução espectral em uma ampla faixa espectral. Isso confere uma vantagem significativa sobre um espectrômetro dispersivo que mede a intensidade em uma faixa estreita de comprimentos de onda de cada vez (GRIFFITHS & HASETH, 2007).

Para obtenção dos espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} , por transformada de Fourier, das amostras, foi utilizado o equipamento Varian 660 FT-IR (Pike), acoplado à técnica de refletância total atenuada (FTIR-ATR) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Cada síntese da SZr foi avaliada por esta técnica e comparada com o reagente de partida.

4.3.2. Difratomia de Raios-X (DRX)

O processo de difração de Raios-X é o espalhamento elástico dos fótons desta radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos numa rede cristalina (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002). Quando um feixe de Raios-X atinge a superfície de um sólido cristalino, num determinado ângulo, uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos superficiais. A porção não espalhada do feixe penetra na segunda camada de átomos, onde uma outra fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. Para a difração de Raios-X, o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser da ordem da radiação incidente e os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um caminho altamente regular (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

Os padrões de difração de Raios-X (DRX) resultantes da calcinação da zircônia sulfatada e do hidróxido de zircônia, como referência, foram obtidos por um difratômetro D8-Discover usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos aplicando-se para 2θ um passo de $0,05^\circ$, no intervalo de 20 a 80° em um tempo de contato de 1 segundo. O equipamento utilizado foi do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A caracterização por MEV/EDS tem uma importância relevante visto que a partir dela pode se analisar a microestrutura do catalisador e assim correlaciona-la com as propriedades químicas do composto. O MEV/EDS utiliza os sinais de elétrons secundários e retroespalhados para fornecer a imagem estrutural do composto em duas dimensões (DEDAVID & GOMES, 2007).

A caracterização das amostras, quanto à composição elementar, foi realizada com o auxílio do acessório EDS (Energy Dispersive X-Ray Detector), o qual está acoplado ao MEV.

As imagens de MEV e as caracterizações químicas elementares das amostras de catalisador e do reagente de partida foram obtidas pelo microscópio JEOL – JSM-6010LA do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

4.3.4. Análise de área superficial específica (BET)

A caracterização textural é de fundamental importância para avaliar o comportamento do catalisador, o estudo da textura catalítica exige a determinação dos seguintes parâmetros: área superficial específica, volume específico de poros e a sua distribuição de tamanhos (HOSTERT, 2013). Estes parâmetros são determinados a partir de isotermas de adsorção física de um vapor, como o gás Nitrogênio. Essa isoterma de adsorção é a função que relaciona, a temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa (CESSA, 2009).

As análises de área superficial específica foi realizada utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), e o volume e distribuição de tamanho de poros, o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), das amostras de SZr sintetizadas foram obtidos por intermédio da adsorção de nitrogênio a -196 °C através do equipamento Micromeritics ASAP (Accelerated Surface and Porosimetry) do Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

4.3.5. Determinação da acidez

A acidez dos catalisadores foi medida com base em titulação potenciométrica, como descrito por PATEL, BRAHMKHATRI & SINGH (2013). A variação do potencial do eletrodo foi medida com um potenciômetro (marca Bel, modelo W3B). A solução contendo 0,5 mg do catalisador ácido foi dissolvida em acetonitrila, agitada durante 24 h e foi titulada com uma solução de *n*-butilamina em acetonitrila (c.a 0,025 mol.L⁻¹).

4.3.6. Análise termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física, ou química, de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo, ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. São conhecidos vários métodos para análises térmicas, os quais diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura. Esses métodos encontram ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisa de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, metais, argilas e minerais. Esses métodos incluem a análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

A técnica de análise térmica foi usada para avaliar o comportamento das massas das amostras de zircônia sulfatada e do hidróxido de zircônia em função da temperatura. A análise foi realizada com uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, da temperatura ambiente até a temperatura de 1000 °C. Cada amostra foi montada horizontalmente e purgada com um fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹ utilizando atmosfera inerte, conforme descrito por SUN *et al.* (2005). O equipamento utilizado nas análises foi o Shimadzu, modelo DTG-60H, pertencente ao Laboratório de Embalagens do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa.

4.4. Avaliação do catalisador através da transesterificação da triacetina

Foram realizadas três sínteses do catalisador SZr. Após, os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de transesterificação da triacetina com metanol. Os experimentos

de avaliação do catalisador foram realizados em reator Parr de 300 mL, modelo 4848 (Parr Instrument Company), equipado com um agitador mecânico.

Foram realizadas 3 reações, uma para cada síntese, com duração de 60 min cada, a temperatura de 120 °C, razão molar de 20:1, 5% m/m de catalisador e agitação constante de 600 rpm, conforme descrito por GARCIA *et al.* (2008). As alíquotas foram retiradas a cada 10 min para serem analisadas no CG com o objetivo de acompanhar o andamento da reação.

Após o término, aguardou-se o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente filtrou-se o produto em funil analítico e papel de filtro qualitativo (para retirada do catalisador). O catalisador, após ser separado, foi destinado para avaliação do reuso.

4.5. Estudo da reutilização e estabilidade

Para avaliar a reutilização do catalisador SZr, após o final da reação, o produto foi filtrado e, em seguida, foi lavado com acetona e seco em estufa à 110 °C por 5 h (LOPES, 2012), sem circulação forçada. Posteriormente, foi submetido à reação de transesterificação novamente, utilizando as mesmas condições reacionais. Este processo foi acompanhado através das técnicas de infravermelho, difratometria de Raios-X e micrografias acompanhadas de EDS das amostras de catalisador após cada reação de reutilização para fins comparativos.

4.6. Estudo dos parâmetros da reação de transesterificação de triacetina

Embora a transesterificação da triacetina seja uma reação relativamente simples, que ocorre a pressão atmosférica e temperaturas consideradas baixas (60 a 150 °C), vários parâmetros tais como a razão molar álcool:triacetina, o teor de catalisador e a temperatura influenciam tanto no curso da reação quanto no processo de separação dos produtos. Tais parâmetros foram investigados no decorrer do trabalho.

4.6.1. Efeito da razão molar metanol:triacetina na conversão

A razão molar não interfere no produto final da reação, entretanto, a transesterificação é uma reação reversível e, portanto, geralmente o álcool é usado em quantidade excessiva

para mudar o equilíbrio da reação para o lado do produto e alcançar a conversão máxima dos triglicerídeos. O efeito da razão molar de metanol:triacetina foi investigado em cinco níveis diferentes: 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 e 20:1, fixando a temperatura (120 °C) e o teor de catalisador (5% m/m).

4.6.2. Efeito do teor de catalisador na conversão

Aumentar a quantidade de catalisador tem um efeito positivo na conversão de triacetina. Devido ao custo do catalisador, a influência da quantidade de catalisador adicionado na reação precisa ser avaliada. Foram realizadas reações onde a temperatura (120 °C) e a razão molar (20:1 metanol:triacetina) foram fixadas e a quantidade de catalisador foi variada entre 1-5 % m/m em relação à massa de triacetina de partida.

4.6.3. Efeito da temperatura de reação na conversão

Foram realizados testes em diferentes níveis de temperaturas de reação, 70, 90, 110, 130 e 150 °C, fixando a razão molar (20:1 metanol:triacetina) e o teor de catalisador (5% m/m).

Estudando o efeito da mudança de temperatura na taxa de reação, foram construídos os gráficos de conversão de triacetina em função do tempo para cada reação catalisada com SZr a diferentes níveis de temperatura. A partir destes dados, foram obtidos os parâmetros cinéticos, bem como a energia de ativação e a ordem da reação.

4.7. Estudos cinéticos

Para estudar a cinética da transesterificação da triacetina catalisada por sulfato zircônia, a reação foi realizada sob parâmetros otimizados e os produtos foram avaliados em intervalos de tempo fixos, a cada 10 min usando cromatografia gasosa.

A partir dos dados obtidos para cada temperatura de reação, foi possível determinar as constantes de velocidade de reação e a dependência da taxa de reação em relação à concentração de triacetina.

Do coeficiente angular (E_a/R) obtido por meio da plotagem de $\ln k \times 1/T$ (K) (ou seja, equação linearizada de Arrhenius, Equação 1, e os valores de k determinados em diferentes temperaturas), o valor de energia de ativação (E_a) da transesterificação da triacetina com o metanol catalisada por SZr foi possível ser determinado.

$$\ln k = \ln k_o - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

k : Constante de velocidade (s^{-1});

k_o : Fator pré-exponencial

E_a : Energia de ativação ($KJ.mol^{-1}$);

R : Constante dos gases ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$);

T : Temperatura (K)

4.8. Heterogeneidade do catalisador

A lixiviação de espécies ativas da superfície do catalisador o torna o desfavorável para ser usado como catalisador heterogêneo. O teste de heterogeneidade foi realizado para confirmar a natureza heterogênea da zircônia sulfatada. A avaliação se deu após a reação utilizando as condições reacionais de 120 °C, 5% m/d/m de catalisador, razão molar de 20:1 metanol:triacetina e 600 rpm. Após 10 min de reação, desligou-se o sistema e retirou o catalisador por filtração e retornou o filtrado para o reator Parr, dando prosseguimento a reação, até completar 60 min.

4.9. Monitoramento das reações e identificação dos produtos

A cromatografia gasosa foi a principal técnica utilizada para quantificação dos produtos da reação. Os cromatogramas foram adquiridos usando um cromatógrafo de gás Shimadzu equipado com um Detector de Ionização em Chama (FID), semelhante ao da Figura 10, com uma coluna capilar de RESTEK (30 m, x 0,25 mm x 0,25 μm). O gás de arraste foi o H_2 com um fluxo de 2,0 $mL.min^{-1}$. O perfil de temperatura foi o seguinte: 5 $^{\circ}C.min^{-1}$ até 100 $^{\circ}C.min^{-1}$; 10 $^{\circ}C.min^{-1}$ até 170 $^{\circ}C.min^{-1}$; 5 $^{\circ}C.min^{-1}$ até 210 $^{\circ}C.min^{-1}$ e

manteve a 210 °C por 2 min; as temperaturas do injetor e do detector foram de 60 e 210 °C, respectivamente.

A porcentagem de conversão da triacetina foi determinada utilizando a curva analítica que leva em consideração a área inicial e a área remanescente da triacetina em cada cromatograma. Assim, as conversões das reações de transesterificação foram obtidas da Equação 2.

$$\text{Convers\~{a}o \%} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (\text{Equa\~{c}\~{a}o 2})$$

Onde, “ A_0 ” refere-se à área inicial do pico da triacetina, e “ A ” refere-se à área final do pico da triacetina.



Figura 10: Cromatógrafo a gás GC-2010 Plus da Shimadzu.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do catalisador

5.1.1. Espectros no IV

Na Figura 11, pode-se observar os espectros no infravermelho (FT-IR) das amostras de SZr provenientes de cada síntese (SZr 1, 2 e 3) e do hidróxido de zircônia de partida. Como pode ser observado, os espectros dos catalisadores obtiveram os mesmos picos no mesmo comprimento de ondas e com intensidades semelhantes mostrando repetitividade nas reações para obtenção do catalisador de zircônia sulfatada.

Numa análise mais específica, os espectros de FT-IR da SZr (Figura 11) foi observado uma banda larga de baixa intensidade na região de $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ esta banda pode ser atribuída à deformação (δHOH) da molécula de água associada ao grupo sulfato (SHI *et al.*, 2016) ou ainda de grupos hidroxílicos do material de partida que não foram substituídos. Além disso, pode ser verificado que o SZr obteve bandas sem muita evidência nos comprimentos de onda de ~ 1620 a 3400 cm^{-1} , as quais são atribuídas, ao modo de flexão do grupamento $-\text{OH}$ da molécula de água adsorvido fisicamente para os cátions Zr^{+4} (HESHMATPOUR & AGHAKHANPOUR, 2011).

Maior intensidade para esta mesma banda pode ser verificada no espectro do hidróxido de zircônia (Figura 11). Segundo HESHMATPOUR & AGHAKHANPOUR (2011), as bandas entre 1000 e 1250 cm^{-1} estão relacionados às vibrações das ligações S-O de espécies de sulfato ligadas à superfície do óxido de zircônio. Tal banda não foi verificada no material de partida para esta mesma região (Figura 11). Já as bandas localizadas em torno de $700-400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 11) correspondem aos modos de deformação de ligação $\text{Zr-O}_2\text{-Zr}$ e estiramento assimétrico Zr-O , muito comum em óxido de zircônio cristalino (JAYAKUMAR *et al.*, 2011). As bandas em ~ 502 e 570 cm^{-1} foi atribuída à estrutura tetragonal e monoclinica do ZrO_2 , respectivamente (IBRAHIM, 2015).

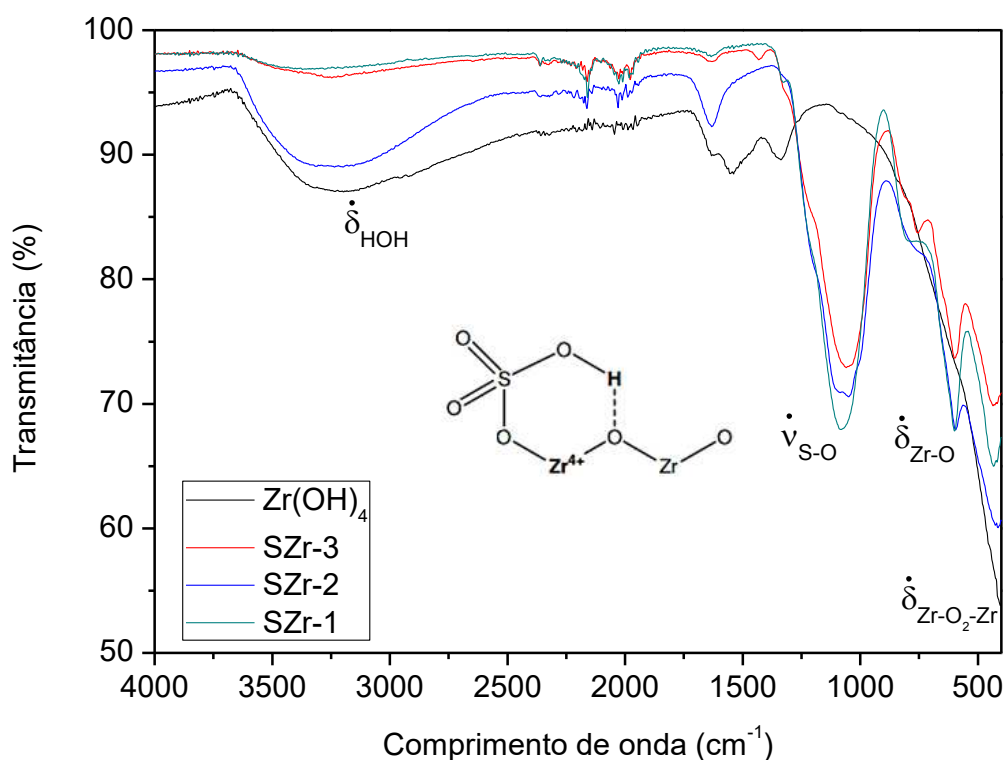


Figura 11. Espectros no IR das amostras de SZr e de $Zr(OH)_4$.

5.1.2. Difractometria de Raios-X

Na Figura 12, observa-se os difratogramas das amostras de SZr provenientes de cada síntese (Figura 12, SZr 1, 2 e 3) e do hidróxido de zircônia de partida. Como podem ser observados, os resultados das sínteses apresentaram os mesmos picos característicos e com intensidades semelhantes mostrando repetitividade nas reações de síntese da zircônia sulfatadas. A não cristalinidade da amostra de partida também pode ser observada pela ausência de picos no difratograma.

A literatura descreve que as principais linhas de difração de SZr puro aumentam em valores de 2θ correspondentes a dados do Comitê Conjunto para Padrões de Difração de Pó (JCPDS) misturados de estrutura monoclinica e tetragonal. Estão presentes a $2\theta = (28,2^\circ, 31,4^\circ \text{ e } 34,0^\circ)$ e $2\theta = (30,2^\circ, 35,2^\circ, 50,6^\circ \text{ e } 60,2^\circ)$, respectivamente (BASAHHEL *et al.*, 2010). Tais picos apresentados pelas amostras de SZr estão de acordo com trabalhos de síntese e caracterização da zircônia sulfatada encontrados na literatura (SUN *et al.*, 2005; OREGUI-BENGOECHEA *et al.*, 2017; KUWAHARA *et al.*, 2014). Foram identificados os picos característicos das fases tetragonal ($^\circ$) e monoclinica (*) (Figura 12). De acordo com BRUM *et al.* (2011), a fase tetragonal é bastante desejável na zircônia sulfatada, já que há um

consenso de que, a presença de uma maior quantidade desta, resulta em uma maior acidez e, consequentemente, maior atividade catalítica.

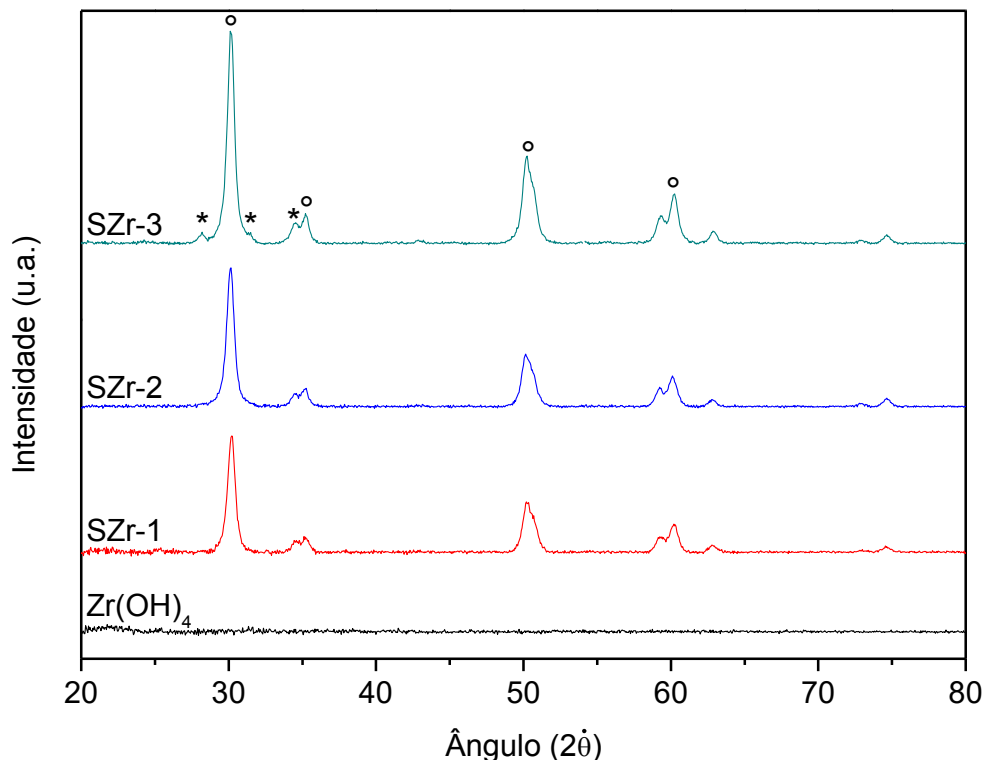
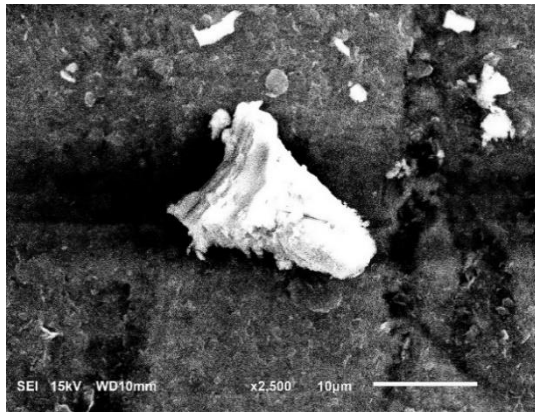


Figura 12. DRX das amostras de SZr sintetizadas, (°) fase tetragonal e (*) fase monoclinica e $Zr(OH)_4$.

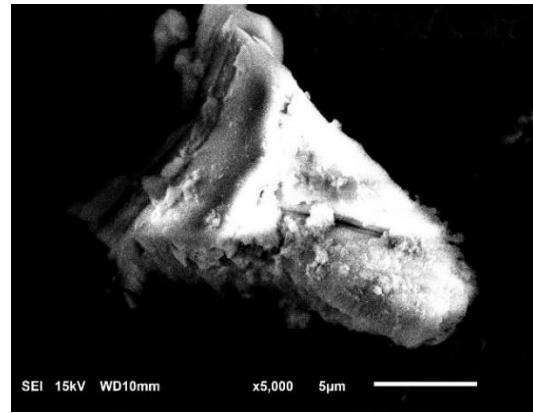
5.1.3. MEV/EDS

Na Figura 13 foi observado as micrografias no MEV das amostras de $Zr(OH)_4$ comercial e da SZr sintetizada. As análises microscópicas confirmam os resultados anteriores de IV e de Raios-X para a zircônia sulfatada e o material de partida. Pela análise das Figuras 13a e 13b foi possível observar que a amostra de $Zr(OH)_4$ possui baixa condução de elétrons, induzindo a um acúmulo de carga (região mais claras das figuras), evidenciando baixa rugosidade ou porosidade em sua superfície. Por outro lado, para as amostras de SZr (Figuras 13c, 13d, 13e e 13f), observa-se uma morfologia formada por partículas de tamanhos maiores e maior números de poros em sua superfície, estruturas similares às encontradas na literatura para zircônia sulfatada (SILVA *et al.*, 2017 e PEREIRA *et al.*, 2015). De acordo com a análise elementar do catalisador em MEV/EDS, em todos foram encontrados 11,18% de enxofre em sua composição, sendo os outros constituintes 72,39% e 16,43% para oxigênio

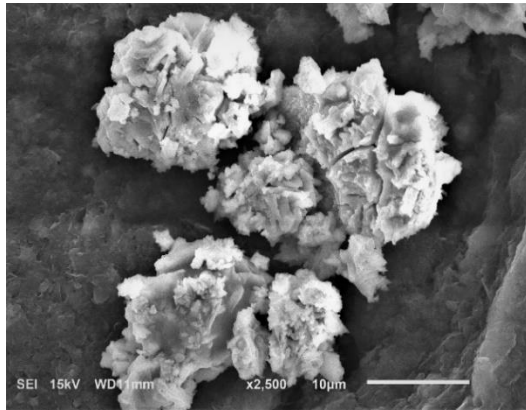
e zircônia, respectivamente, o que indica, provavelmente, a presença de sulfato em sua composição (Tabela 4).



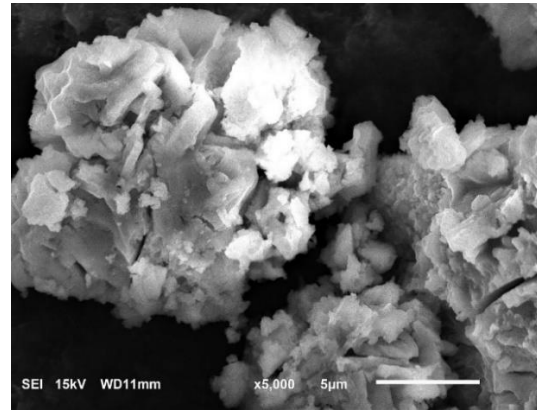
(a)



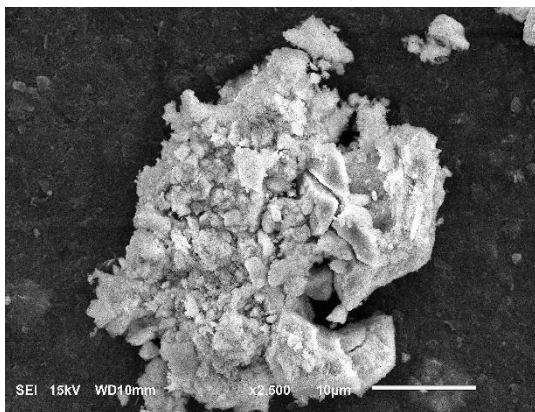
(b)



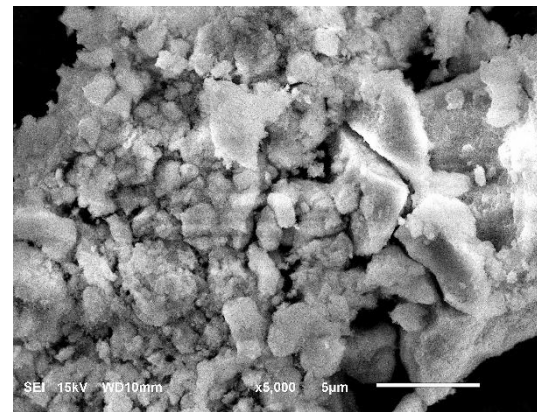
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 13. MEV da amostra de $Zr(OH)_4$, com ampliações de 2500x (a) e 5000x (b) e amostras de SZr-1, com ampliações de 2500x (c) e 5000x (d) e SZr-2, com ampliações de 2500x (e) e 5000x (f).

5.1.4. Análise de área superficial específica (BET)

Como a catálise é um fenômeno superficial, seriam esperado que os catalisadores com área superficial específica maior teriam maior atividade catalítica (TYAGI, MISHRA & JASRA, 2010). A Tabela 3 reúne os valores médios e os desvios padrões da área específica de todas as três sínteses, calculado pelo método BET, e volume e diâmetro de poros, pelo método BJH.

Tabela 3. Valores médios da área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poro das amostras de SZr

Parâmetro / Amostra	Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume do poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro do poro (Å)
SZr	$36,29 \pm 3,33$	$0,047 \pm 0,0013$	$21,0 \pm 1,98$

Encontram-se, na literatura, diferentes valores de áreas superficiais específicas obtidas para o catalisador SZr após a síntese. SUN *et al.* (2005), utilizando a mesma metodologia, obteve uma área de $165,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Já no estudo realizado por SARAVANAN, TYAGI & BAJAJ (2016), também utilizando a mesma metodologia, a área superficial alcançada foi de $12,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Portanto, três vezes menor do que a área alcançada neste trabalho.

A distribuição do tamanho dos poros do catalisador SZr-1 obtida a partir da isoterma de adsorção-dessorção é mostrada na Figura 14, já as isotermas dos catalisadores SZr-2 e SZr-3 estão presentes em Anexo (3 e 4), as quais apresentaram comportamentos semelhantes. O ramo inferior, representado pela cor vermelha, indica a quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior (preto) representa a quantidade de gás dessorvido no processo inverso. Essa diferença de volume de gás recebe o nome de histerese, que é quando ocorre a condensação capilar, indicando que o material analisado possui um processo de condensação diferente do processo de evaporação.

Existem seis tipos típicos de isotermas, em função do tipo e do tamanho do poro para adsorção de N_2 . Em todas as amostras foram observadas isotermas do tipo V, de acordo com a classificação IUPAC (ROUQUEROL, ROUQUEROL & SING, 1999), perfil característico de sólidos mesoporosos ($20\text{-}50 \text{ Å}$) e macroporosos ($>50 \text{ Å}$), o que pode ser confirmado pelo valor encontrado para o diâmetro de poro do material.

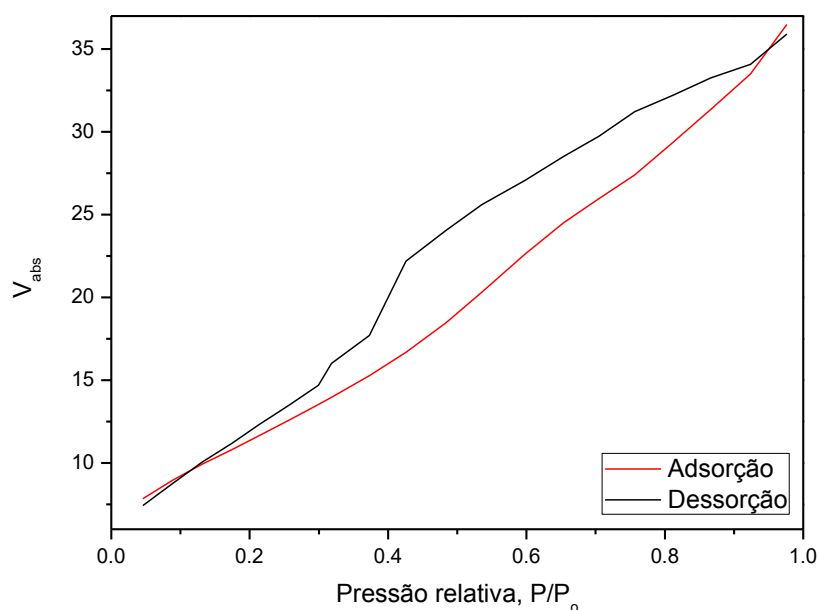


Figura 14. Adsorção-desorção da amostra de SZr-1.

5.1.5. Determinação da acidez

Para medir a diferença de força ácida dos catalisadores de zircônio em relação ao material de partida, foi realizada a titulação potenciométrica com a butilamina (Figura 15). A medida do potencial inicial do eletrodo (E_i) permite a classificação da força de acidez dos locais ácidos como: $E_i > 100$ mV (sítios muito fortes), $0 < E_i < 100$ mV (sítios fortes), $-100 < E_i < 0$ (sítios fracos) e $E_i < -100$ mV (sítios muito fracos) (PIZZIO *et al.*, 2003).

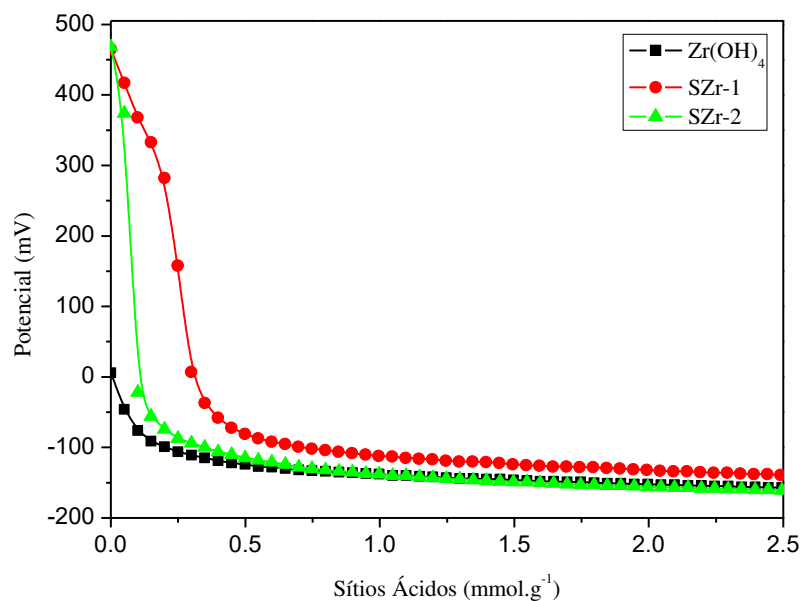


Figura 15. Titulação potenciométrica com butilamina dos catalisadores de SZr.

As curvas de titulação potenciométricas revelaram a eficiência do procedimento de tratamento ácido de catalisadores de zircônio com o sulfato de amônio (Figura 15), confirmando os resultados das técnicas FT-IR, Raios-X e MEV-EDS. Após a conversão do precursor de $Zr(OH)_4$ em zircônia sulfatada, a sua força ácida foi aumentada significativamente, o que pode ser devido à formação da fase tetragonal, bem como ao aumento da acidez de Lewis da zircônia devido à calcinação (PATEL, BRAHMKHATRI & SINGH, 2013). Um potencial de eletrodo inicial de 460 mV para as duas amostras de catalisadores de zircônio sintetizadas indica que esses catalisadores possuem locais ácidos muito fortes.

5.1.6. Termogravimetria (TGA)

A TGA fornece informações com relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições de análise. A Figura 16 mostra as curvas de TGA das amostras de SZr e $Zr(OH)_4$. Ambas as amostras apresentaram perdas de massa consideráveis entre as temperaturas de 25-300 °C que são atribuídas a processos de desidratação e, ou, desidroxilação das mesmas (KAMARUZAMAN & CHIN, 2014). Entretanto, entre as temperaturas de 600-800 °C, as amostras de SZr apresentaram outra perda significativa em sua massa, atribuída à decomposição do grupo sulfato SO_4^{2-} (BRUM *et al.*, 2011). É interessante notar que a perda de massa na amostra de $Zr(OH)_4$ é maior do que a das amostras de SZr-1 e SZr-2 na região de 25-300 °C, de 20%, 10% e 15%, respectivamente, indicando que a amostra de $Zr(OH)_4$ contém mais grupos hidroxila (O-H) do que as amostras de SZr.

Os resultados das análises termogravimétricas estão de acordo com os espectros na região do IV, para a banda de estiramento de OH no comprimento de onda na faixa 3100 cm^{-1} para a amostra de partida e para a banda da ligação S-O na região de $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ da zircônia sulfatada (Figura 11).

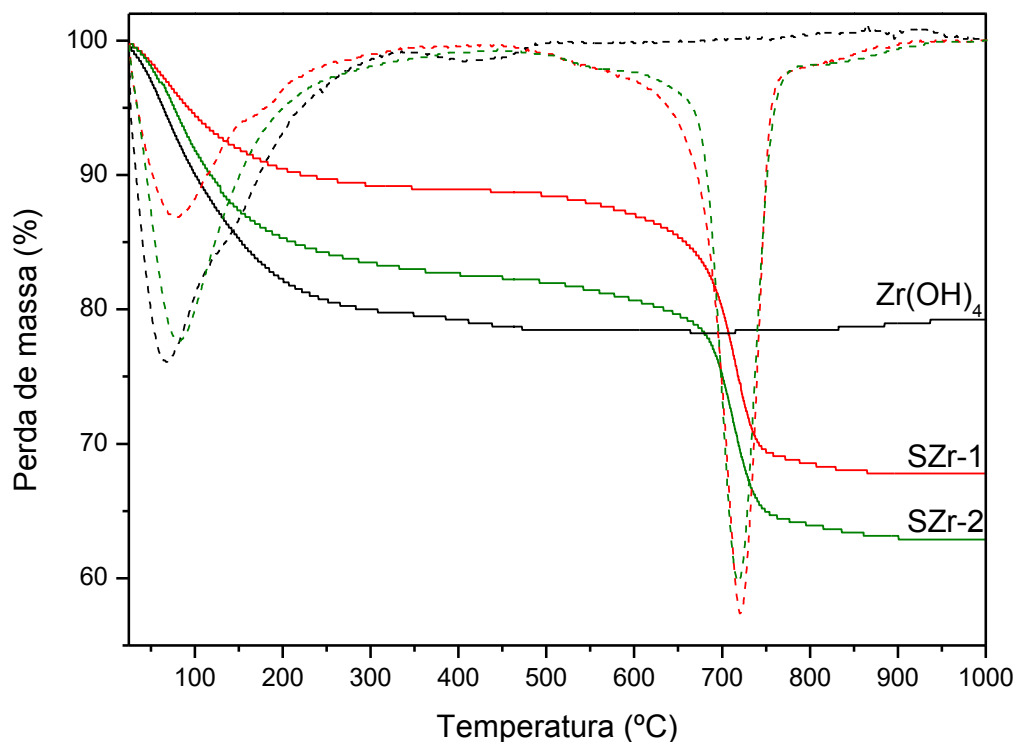


Figura 16. Curvas termogravimétricas (TGA) das amostras de SZr sintetizadas e de $Zr(OH)_4$ (linhas contínuas) e derivadas das curvas de decomposição térmica (DTG) de cada amostra (linhas tracejadas).

Para poder confirmar o número de eventos ocorridos no processo de decomposição térmica, foi feita a derivada da curva de termogravimetria DTG (Figura 16), onde os picos indicam a temperatura máxima e o número de fato dos eventos ocorridos em cada variação de massa.

GARCIA *et al.* (2008), utilizando a mesma metodologia de síntese que neste trabalho para a preparação da zircônia sulfatada, encontraram perdas de massa muito semelhante a este trabalho referentes à decomposição dos grupos sulfatos, em torno de 600 a 750 °C, 40,7% e 20%, respectivamente. Por outro lado, NODA *et al.* (2007), estudando a preparação de zircônias sulfatadas por diferentes rotas sintéticas, obtiveram perdas semelhantes às deste trabalho, para as mesmas faixas de temperatura, em torno de 20%. Ainda considerando a perda referente aos grupos sulfatos, SUN *et al.* (2005), encontraram valores menores, 7,7%. Estes autores explicaram que as perdas de massa relativas aos grupos sulfatos podem estar relacionadas às quantidades de sítios ácidos presentes nas amostras de SZr.

5.2. Avaliação do catalisador através da reação de transesterificação da triacetina

Para calcular a conversão de triacetina, primieramente foi realizada análise no cromatógrafo a gás para determinar a área inicial de triacetina na reação, onde foi injetada uma solução de triacetina com metanol na mesma proporção reacional (Figura 17).

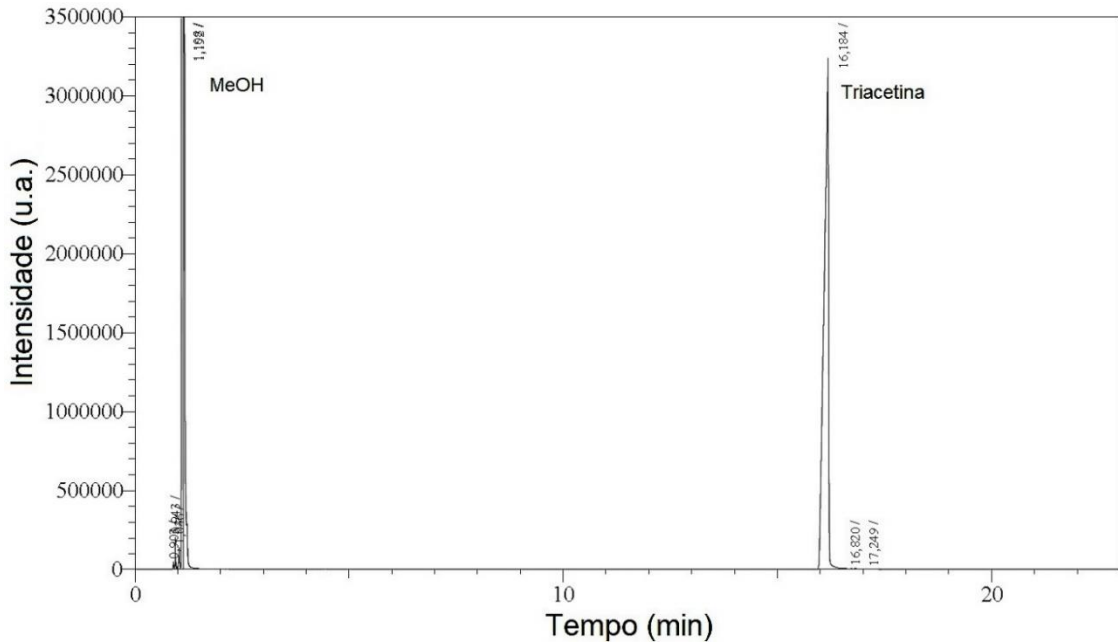


Figura 17. Cromatograma da solução triacetina + metanol (razão molar 1:20).

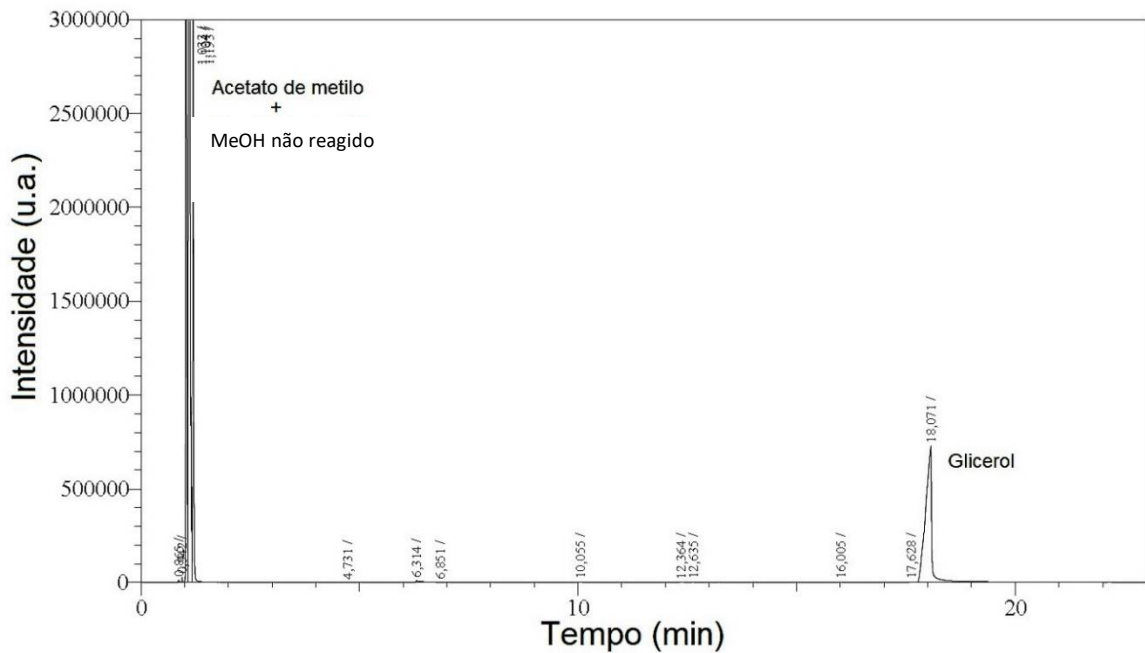


Figura 18. Cromatograma da reação que obteve 99% de conversão (temperatura de 120°C, razão molar de 20:1 metanol:triacetina, 5% m/m de catalisador).

De acordo com a Figura 19, claramente, o catalisador SZr foi muito ativo na reação de transesterificação da triacetina com metanol a qual ele foi submetido e obteve resultados satisfatórios em todos os testes catalíticos, alcançando 99% de conversão de triacetina em uma das reações após 60 min (Figura 18), utilizando as condições reacionais de 120 °C, razão molar metanol:triacetina de 20:1 e teor de catalisador de 5% m/m. A média de conversão de triacetina considerando as três reações chegou a 96% ± 3,15 após 60 min, evidenciando assim, a ótima atividade catalítica da SZr na transesterificação de triacetina nessas dadas condições. Já o material de partida ($Zr(OH)_4$) e o composto intermediário (ZrO_2) não tiveram conversão satisfatória, 18,2 e 30%, respectivamente. Ficando evidente a necessidade da sulfatação do material de partida para utilização na reação de transesterificação da triacetina.

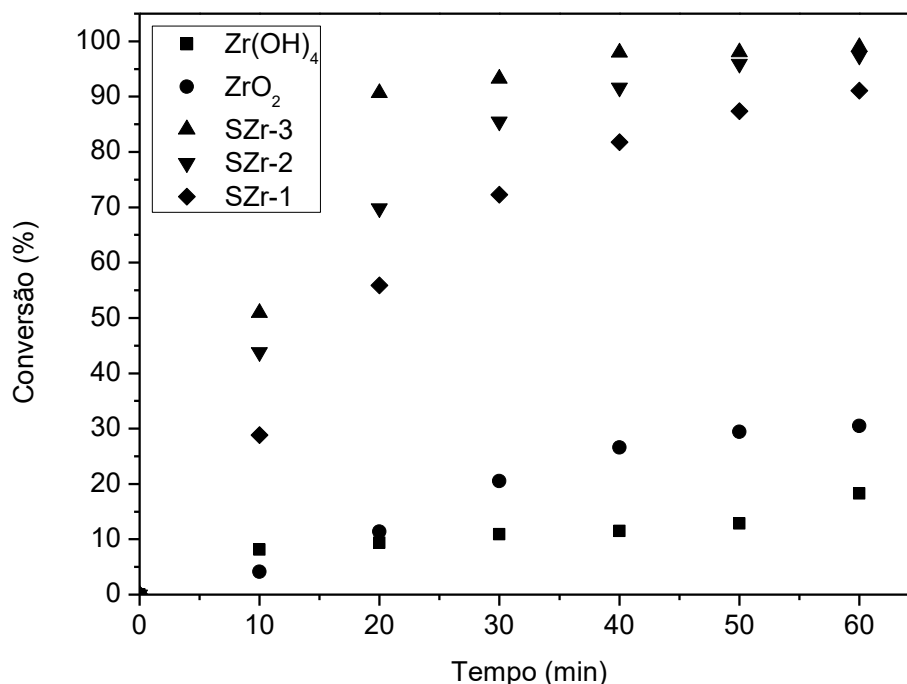


Figura 19. Avaliação da atividade catalítica dos catalisadores SZr.

Condições reacionais: Razão molar metanol:triacetina: 20:1; temperatura: 120 °C e teor de catalisador: 5% m/m.

5.3. Reutilização e estabilidade do catalisador

Uma das vantagens dos catalisadores heterogêneos em relação aos homogêneos é a sua recuperação para reuso. Neste trabalho, foram realizados estudos da reutilização do catalisador SZr. Na Figura 20 pode ser observado os resultados de quatro ciclos de reações sucessivas para tempo de reação de 60 min. Pôde ser observado que houve queda

significativa na atividade de conversão da triacetina após duas vezes do catalisador ser recuperado e reutilizado, apresentando 99%, 95%, 67% e 40% de conversão da triacetina, para os primeiro, segundo, terceiro e quarto ciclos, respectivamente, indicando assim, uma perda na atividade catalítica do catalisador SZr com o reuso, sendo as perdas mais significativas, após o segundo ciclo.

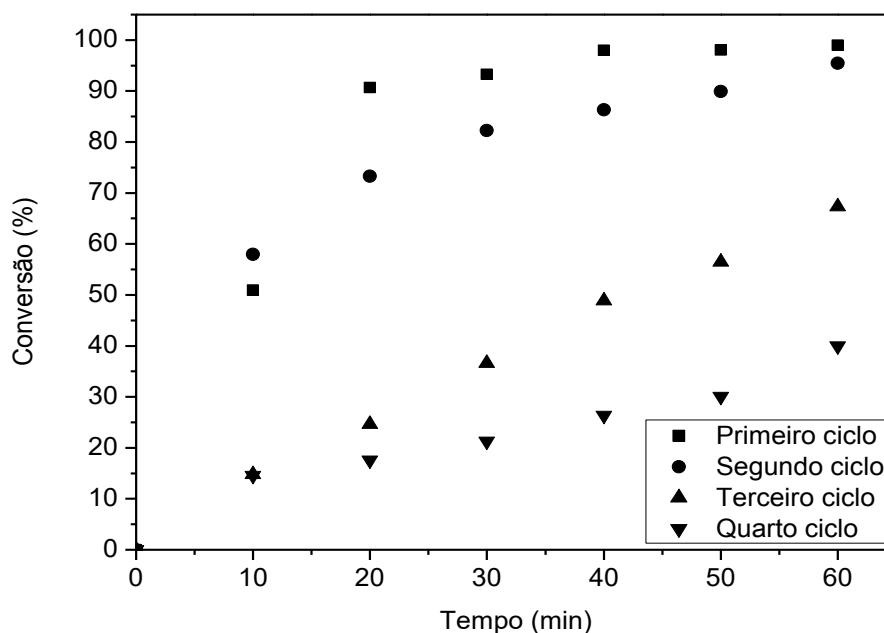


Figura 20. Efeito da reuso do catalisador SZr na reação de transesterificação da triacetina com metanol após 4 ciclos.

Condições reacionais: Metanol:triacetina (20:1); temperatura de 120 °C e 5% m/m de catalisador.

O reciclo do catalisador foi feita da seguinte forma: primeiramente separou-se o catalisador da reação por filtração e, seguidamente lavou-o com acetona (200 mL) e realizou-se uma filtração a vácuo. Em seguida o catalisador foi submetido ao processo de secagem em estufa sem circulação forçada, por um período de 5 h à temperatura de 110 °C, conforme metodologia de LOPES (2012).

A cada ciclo de utilização o catalisador recuperado foi pesado e foram recalculadas as massas, em gramas, dos demais reagentes, para não alterar a condição inicial do processo reacional, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4. Quantidade de catalisador recuperado em cada ciclo e a quantidade dos demais reagentes recalculados

Reagente (g)	1º Ciclo	2º ciclo	3º ciclo	4º ciclo
Catalisador	2,50	2,1	1,84	1,6
Triacetina	50,0	42,0	36,8	32,0
Metanol	146,8	123,3	108,1	94,0

O catalisador SZr reutilizado foi caracterizado após cada ciclo de reação para estudar as possíveis mudanças em suas propriedades. Os difratogramas da amostra original e dos catalisadores reutilizados apresentaram os mesmos picos nos ângulos 2θ (Figura 21). Ainda, houve a perda do pico referente à fase monoclinica da amostra da SZr e redução da intensidade dos picos com a reutilização do catalisador como pode ser observado na Figura 21, o que pode ser devido à diminuição da rugosidade da superfície levando a aumentar a tensão da rede, acarretando consequentemente, na diminuição da intensidade (SARAVANAN, TYAGI & BAJAJ, 2016).

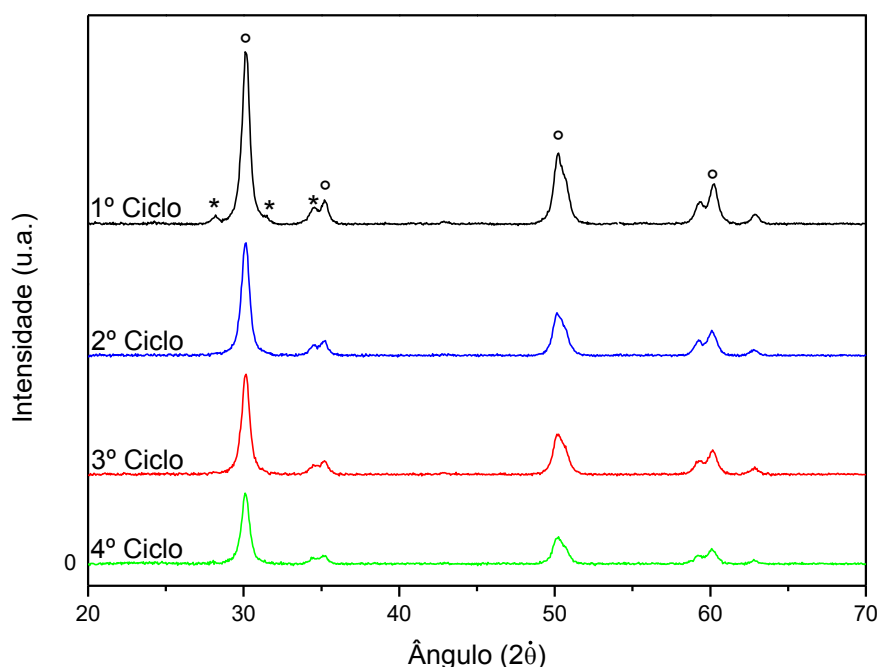


Figura 21. DRX das amostras de SZr original (SZr), após o primeiro ciclo (Lx02), segundo ciclo (Lx03) e terceiro ciclo (Lx04), onde (°) representa a fase tetragonal e (*) a fase monoclinica.

Os espectros FT-IR para os ciclos do catalisador reutilizado foram semelhantes ao original. Apenas uma pequena mudança foi observada; os picos nas regiões de 1050 cm^{-1} e 599 cm^{-1} , referentes à vibrações do íon sulfato, há diminuição na intensidade do pico após a primeiro ciclo de reutilização, sendo que nesta primeira região (1050 cm^{-1}) o pico foi submetido à uma divisão em outros dois picos (Figura 22), indicando que há perdas ou alterações, entretanto pouco significativa, mantendo a estrutura das espécies de sulfato e ausência de quaisquer espécies orgânicas adsorvidas na superfície do catalisador reutilizado.

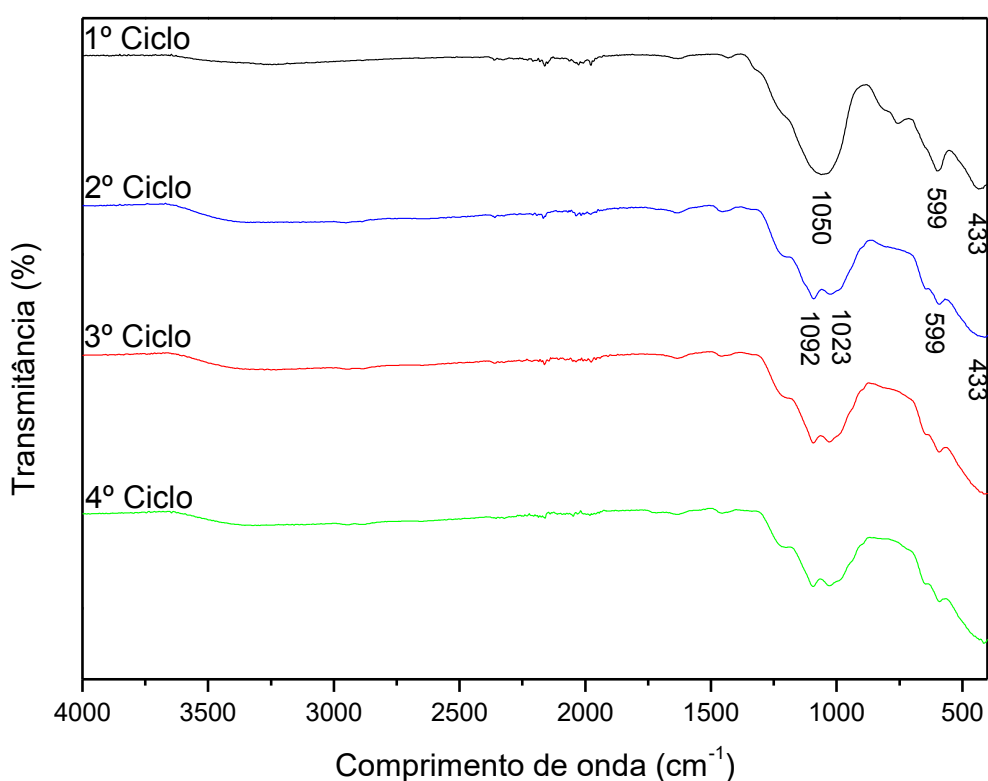


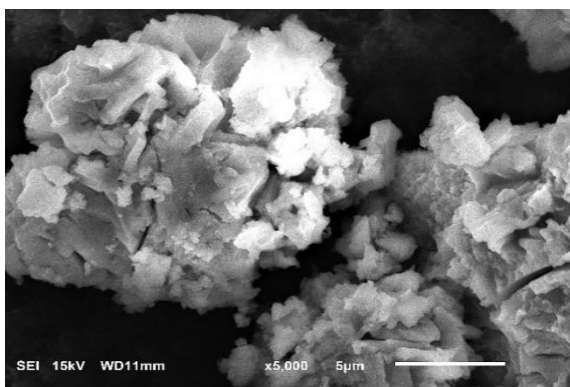
Figura 22. FT-IR das amostras de SZr original (SZr) e após o primeiro ciclo (Lx02), segundo ciclo (Lx03) e terceiro ciclo (Lx04).

Os resultados estão de acordo com os descritos por GARCIA *et al.* (2008) que demonstraram que a limitação da zircônia sulfatada é a sua desativação rápida. Esses mesmos autores avaliaram a transesterificação de óleos vegetais sobre a zircônia sulfatada e verificaram que os rendimentos de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) caíram fortemente quando reciclaram o catalisador. Os rendimentos foram os seguintes: 99%, 59%, 30% e 14% no quarto ciclo. Como pode ser visto, embora o catalisador sintetizado neste trabalho também tenha diminuído muito a atividade catalítica, observou-se maior estabilidade (cerca de 99%, 95%, 67% e 40% no quarto ciclo).

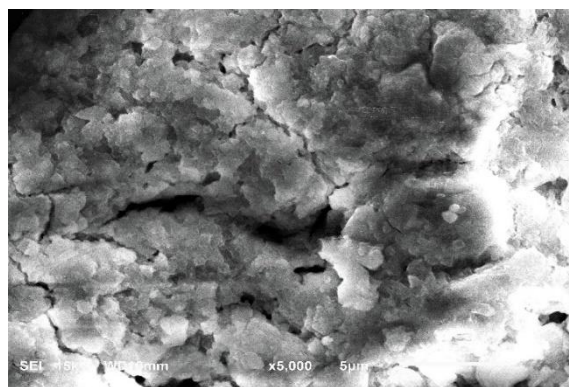
De acordo com CORMA *et al.* (1997), esta desativação é uma desvantagem característica dos óxidos metálicos sulfatados e é consequência da hidrólise de grupos sulfatos, resultante da alta polaridade do meio reacional. Alguns autores que estudaram sobre lixiviação de espécies iônicas sulfatadas em meios reacionais polares, como álcoois de cadeia curta, estes autores sugeriram que ocorre a lixiviação perante temperaturas de reação superiores a 100 °C e que esta é a principal causa da desativação do catalisador no reuso do mesmo (WANG *et al.*, 2016). Neste trabalho, a temperatura utilizada foi 120 °C, sendo assim, um possível motivo de lixiviação.

Portanto, para resolver esta questão, foram realizadas análises elementares dos catalisadores usando EDS, bem como imagens de MEV. Assim, com os resultados de DRX e de IV, pode-se observar mudança no teor de sítios ativos presentes na superfície do catalisador quando se compara as quatro imagens feitas no MEV (compare-se a Figura 23a, catalisador fresco, com as Figuras 23b, 23c e 23d, para os ciclos 2, 3 e 4, respectivamente).

A comparação de imagens MEV do catalisador fresco com uma após o primeiro uso mostra que não ocorreu alteração significativa (Figura 23 (a) e (b)). Isso é corroborada por análise elementar destes catalisadores, que eram semelhantes (Tabela 4). No entanto, as imagens MEV do catalisador após segundos de reutilização (Figura 23 (c)) mostram que tanto o tamanho do cristalito quanto a rugosidade eram muito distintos de catalisador fresco.



(a)



(b)

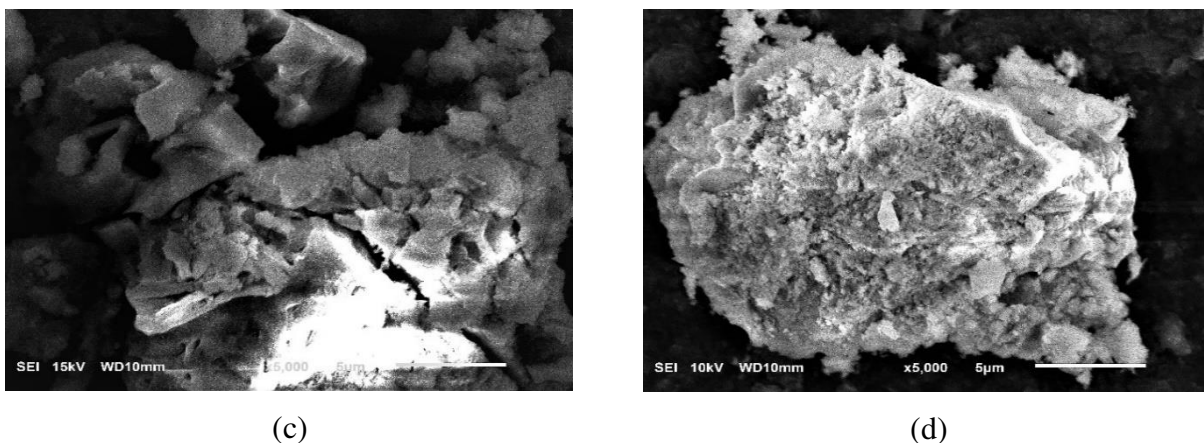


Figura 23. MEV/EDS das amostras de SZr (a), SZr após o primeiro ciclo (b), SZr após o segundo ciclo (c) e SZr após o terceiro ciclo (d), todas com ampliação de 5000x.

Os teores de enxofre das amostras após a primeira e segunda reutilização ficaram próximos 9,24 e 8,80% (Tabela 5). No entanto, as conversões alcançadas nas reações com estas catalisadores foram 95% e 69%, respectivamente (Figura 20). Isso significa que tanto propriedades estruturais quanto o teor de enxofre desempenha um papel importante na atividade catalítica.

Tabela 5. Análise elementar (MEV/EDS) das amostras do catalisador SZr.

Elemento	SZr	Após 1ª ciclo	Após 2ª ciclo	Após 3ª ciclo
O	72,39	70,22	70,03	68,30
S	11,18	9,24	8,80	6,74
Zr	16,43	20,14	21,17	24,95

5.4. Estudo dos parâmetros da reação

5.4.1. Influência da razão molar [metanol:triacetina] na reação de transesterificação da triacetina

É necessária uma relação molar de 3:1 M para a reação de transesterificação, mas devido à natureza reversível da reação, é necessário um excesso de MeOH para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos (RAIA *et al.*, 2016).

A influência da razão molar metanol:triacetina, no intervalo de 3 a 20 moles de metanol para 1 mol de triacetina está ilustrado na Figura 24. De acordo com os experimentos, a relação molar de metanol e triacetina tem um impacto gradualmente crescente na conversão que se eleva com o aumento da proporção molar de metanol em relação à triacetina, e atinge a conversão máxima de 99% na razão molar de 20:1.

Ao aumentar a proporção molar de 9 para 12, a conversão de triacetina aumenta significativamente. No entanto, as diferenças nas conversões são mínimas quando se compara as razões molares 3:1, 6:1 e 9:1. De acordo com os resultados obtidos, nota-se que a razão molar 12:1 se torna economicamente mais interessante em termos de potencial de aplicação comercial (investimento inicial e custo operacional), considerando que os resultados estão próximos do maior nível de razão molar estudado neste trabalho.

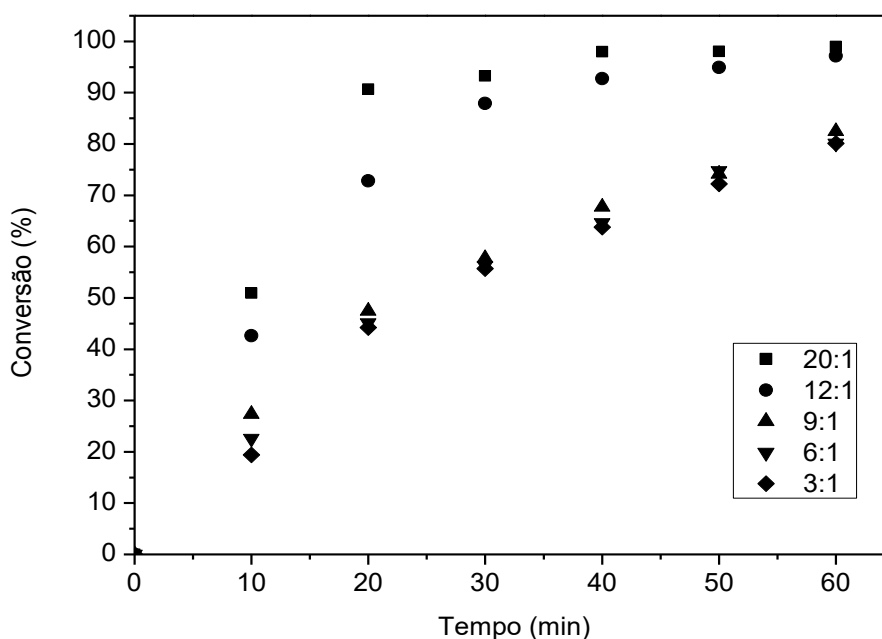


Figura 24. Efeitos da razão molar [metanol:triacetina] na reação de transesterificação catalisada por SZr. Condições reacionais: Teor de catalisador 5% e temperatura 120 °C.

FEYZI & SHAHBAZI (2017) estudaram o efeito da relação molar de metanol:óleo de girassol no rendimento do biodiesel, onde avaliaram as razões molares de 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 e 15:1 (sob as mesmas condições de reação: temperatura de 60 °C, 6% m/m do nanocatalisador Al-Sr e 240 min de reação), os resultados experimentais indicam que a proporção molar de metanol para óleo 12:1 foi otimizada como a razão molar ideal, nestas condições, obtendo elevada conversão (~96%).

5.4.2. Efeito do teor de catalisador na reação de transesterificação da triacetina

Foram avaliadas diferentes concentrações de catalisador do que nos experimentos anteriores e as medidas foram realizadas dentro da primeira hora de reação. Todos os pontos de dados experimentais coletados foram ajustados a uma curva que deveria passar pela origem, gerando assim, o gráfico desta curva (gráfico de conversão versus tempo), como pode ser visto na Figura 25.

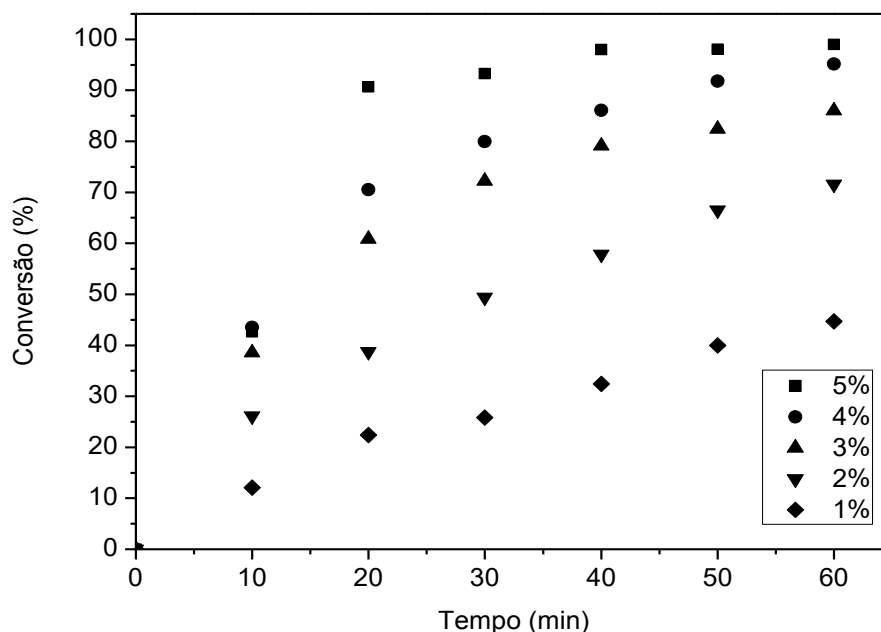


Figura 25. Efeitos do teor de SZr na conversão da transesterificação da triacetina com metanol.

Condições reacionais: Metanol:triacetina (20:1); temperatura 120 °C.

Claramente, pode-se observar uma relação no aumento do teor de catalisador, % em massa, com o aumento progressivo no rendimento de acetato de metila em função do tempo. Neste caso, quanto maior a quantidade de catalisador, maior o número de sítios ativos disponíveis. Considerando a faixa de teor de catalisador estudada, a reação atinge uma conversão máxima de 99% com 5% m/m de catalisador. O aumento das conversões de reação com o aumento da carga de catalisador sugere que as reações não alcançaram o equilíbrio. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento do número de sítios ativos que ocorreu quando a carga de catalisador foi aumentada. No entanto, para teores de catalisador abaixo de 3% em massa, não foram observadas conversões de triacetina tão elevada quando comparada com os outros teores de catalisador estudados (Figura 25).

5.4.3. Efeito da temperatura na transesterificação da triacetina com metanol catalisada por SZr

Temperaturas superiores a 110 °C aumentaram consideravelmente a taxa de reação inicial, como pode ser notado na Figura 26 para os níveis de temperatura de 130 e de 150 °C. Embora tenham apresentado diferentes taxas iniciais, as reações realizadas a 120, 130 e 150 °C alcançaram quase uma conversão completa após 60 min de reação (~99%).

Por outro lado, para níveis de temperatura inferiores a estes, o tempo parece não ter sido suficiente para que fossem atingidas conversões maiores. A conversão também foi afetada pelo aumento de temperatura para longos tempos de reação. Com exceção das reações realizadas a 70 e 90 °C, as conversões de triacetina foram superiores a 75% no tempo de 60 min de reação. Elevadas temperaturas de reação necessitam de maiores quantidades de energia no reator, aumentando os custos operacionais. Conforme se pode verificar para as condições avaliadas, no tempo de 60 min, a temperatura de 120 °C seria suficiente para alcançar conversões satisfatórias, considerando as outras condições constantes.

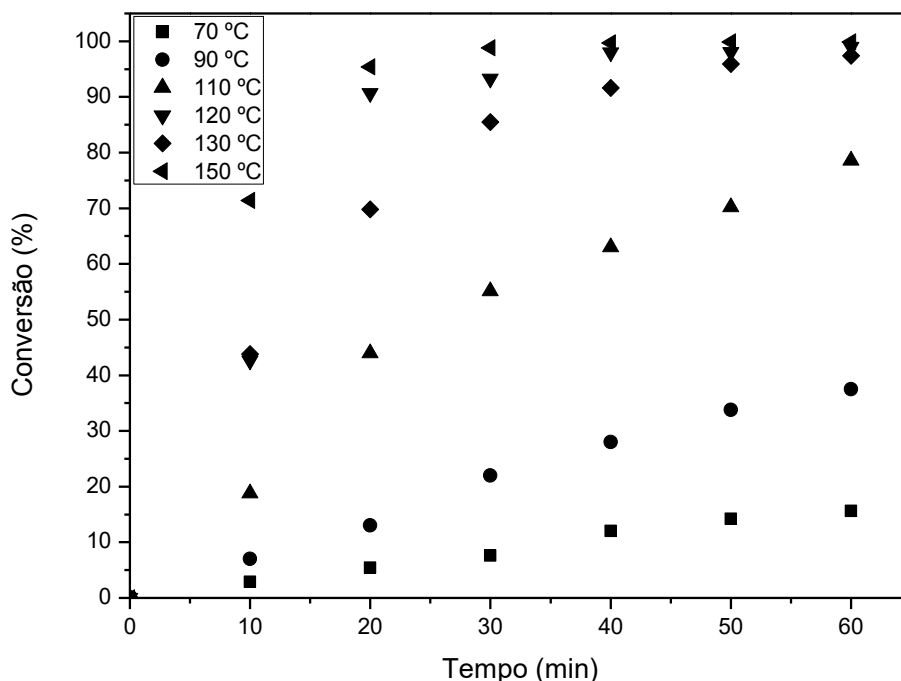


Figura 26. Efeito da temperatura na transesterificação da triacetina com metanol catalisada por SZr. Condições reacionais: Metanol:triacetina (20:1); catalisador SZr (5% m/m).

Estes resultados são superiores aos descritos por BANDYOPADHYAY, TSUNOJI & SANO, (2017) que estudaram a atividade de sílicas mesoporosas ordenadas (isto é, MCM-48, MCM-41 e SBA-15) que foram funcionalizadas com 3-aminopropiltriétoxissilano, em seus estudos, encontraram uma conversão máxima de 75%, utilizando 0,1 g de catalisador (MCM-48), temperatura de 65 °C e 90 min de reação.

De acordo com o perfil das curvas cinéticas, podemos verificar que com o aumento da temperatura houve um aumento na taxa de conversão em função do tempo. A partir do gráfico (Figura 26) foi possível retirar parâmetros relativos à cinética da reação e calcular a ordem da reação e a energia de ativação (ver seção 5.5.1).

5.5. Estudos cinéticos

5.5.1. Ordem da reação

A partir dos dados do parâmetro de temperatura, ajustou-se as conversões às Equações linearizadas de primeira e segunda ordem em relação a concentração de triacetina, 3 e 4, respectivamente.

$$\ln [A]_t = -kt + \ln[A]_0 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde $[A]_t$ representa a área de triacetina no instante que a alíquota foi retirada e $[A]_0$ representa a área inicial de triacetina dado pelo cromatograma.

Como pode ser visto na Tabela 6, as equações lineares resultantes tiveram coeficientes de correlação lineares (R^2) mais elevados para a equação de primeira ordem do que para a equação de segunda ordem, indicando assim que a reação estudada é de primeira ordem em relação à concentração de triacetina a qualquer temperatura.

Observa-se que com o aumento da temperatura, aumenta-se também a diferença dos coeficientes de correlação dos ajustes de 1ª e 2ª ordem, indicando que para temperaturas mais baixas os dois modelos matemáticos são quase que equivalentes.

Tabela 6. Coeficientes de correlações lineares das reações

Temperatura (°C)	R ² (1ª ordem)	R ² (2ª ordem)	≠ dos R ² (%)
70	0,989	0,988	0,1
90	0,996	0,993	0,3
110	0,993	0,944	4,9
130	0,998	0,837	16,1
150	0,963	0,795	17,4

5.5.2. Dependência da taxa de reação em relação à concentração de triacetina

A partir dos dados obtidos a cada temperatura de reação, foi possível determinar as constantes de velocidade das reações específicas. A partir dos dados apresentados na Figura 26, transformou-se a unidade da temperatura para kelvin e construiu-se a curva mostrada na Figura 27. A dependência da taxa de reação em relação à concentração de triacetina foi determinada a partir de parcelas de $\ln [\text{triacetina}] / [\text{triacetina}]_{\text{inicial}}$ versus tempo de reação, já que se trata de uma reação de primeira ordem, que foram construídas para cada reação catalisada com SZr a diferentes temperaturas de reação.

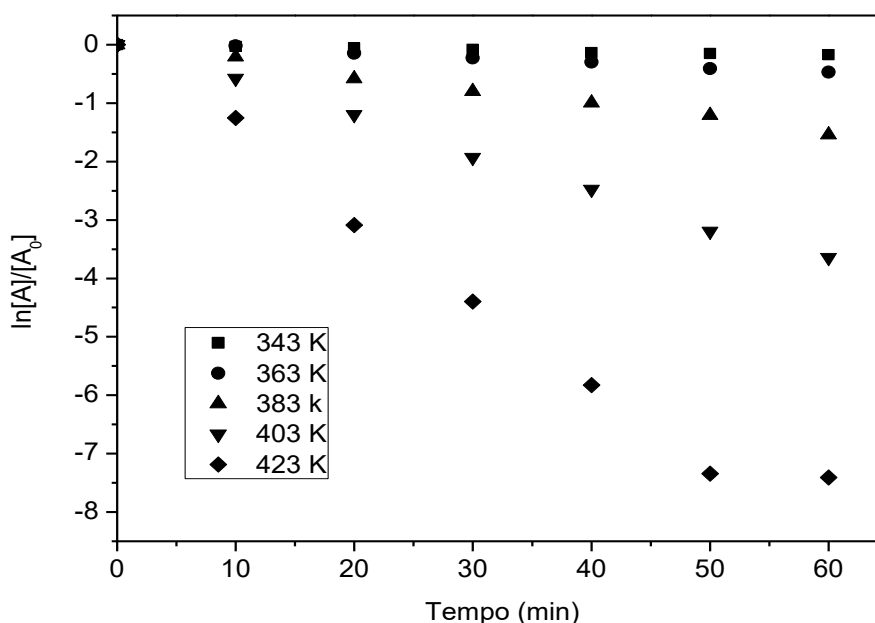


Figura 27. Gráfico de $\ln [\text{triacetina}] / [\text{triacetina}]_{\text{inicial}}$ versus tempo de reação obtidos a partir de transesterificação de triacetina catalisada por SZr com metanol a diferentes temperaturas.

Posteriormente, essas parcelas foram então usadas para calcular a velocidade específica (k) usando a lei de taxa de primeira ordem. Dos coeficientes angulares das curvas apresentadas na Figura 27, as constantes de velocidade (k) para cada processo foram determinadas. Conforme apresentado na Tabela 7, as equações lineares resultaram em coeficientes de correlação lineares elevados (R^2), indicando assim que a reação é de primeira ordem em relação à concentração de triacetina a qualquer temperatura.

Tabela 7. Constantes de taxa e coeficientes de correlação linear obtidos da Figura 27

Temperatura (K)	Velocidade específica (s^{-1})	R^2	$1/T$	$-\ln k$
343	0,003	0,980	2,915	-5,809
363	0,008	0,987	2,754	-4,828
383	0,025	0,992	2,611	-3,681
403	0,062	0,997	2,481	-2,776
423	0,133	0,977	2,364	-2,019

Do coeficiente angular (E_a/R) obtido por plotar $\ln k \times 1/T$ (ou seja, equação linear de Arrhenius e os valores de k determinados a diferentes temperaturas), o valor de energia de ativação (E_a) da transesterificação da triacetina com metanol catalisada por SZr foi possível de ser determinada (Figura 28).

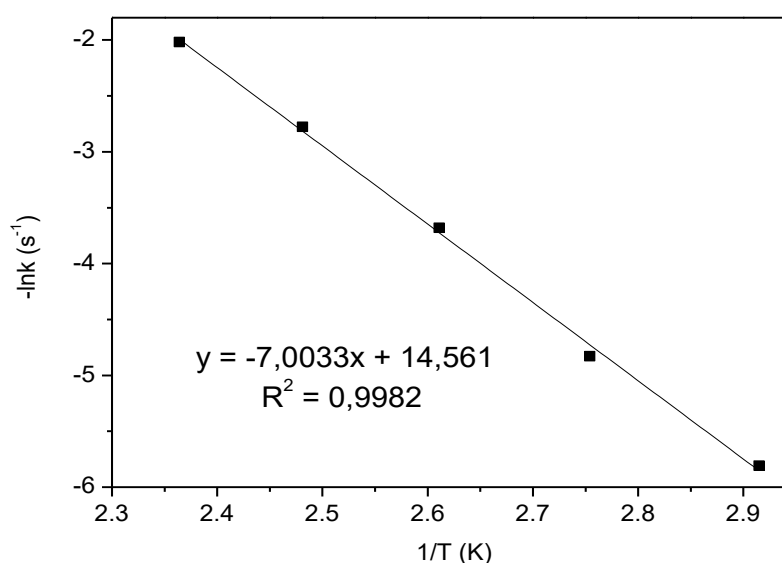


Figura 28. Gráfico de Arrhenius da transesterificação da triacetina catalisada por SZr com metanol.

O valor da energia de ativação indica se a taxa de reação é dependente da transferência de massa ou da dependência química. É relatado que a energia de ativação para as reações limitadas de transferência de massa/difusão externa é da ordem de 10-15 kJ.mol⁻¹ (PATEL, BRAHMKHATRI & SINGH, 2013). A energia de ativação da reação de transesterificação da triacetina catalisada por SZr, estudada neste trabalho foi de 58,22 kJ.mol⁻¹.

LÓPEZ *et al.* (2007) investigaram a conversão de triacetina em diacetina, que é o primeiro passo da reação de triacetina em éster metílico (Esquema 1), utilizando o catalisador sólido ácido Nafion[®] SAC-13, e encontrou 48,5 kJ.mol⁻¹, onde afirmaram que a reação é limitada pelo catalisador.

5.6. Heterogeneidade do catalisador

O catalisador foi separado da reação por filtração, 10 min após o início. No passo com que o reator resfriava, houve conversão de 20% de triacetina, como pode ser observado na Figura 29. Com base nestes resultados não pode ser confirmado se houve ou não lixiviação de qualquer grupo de enxofre do material analisado. Adicionalmente, não identificou se o catalisador zircônia sulfatada é verdadeiramente heterogêneo.

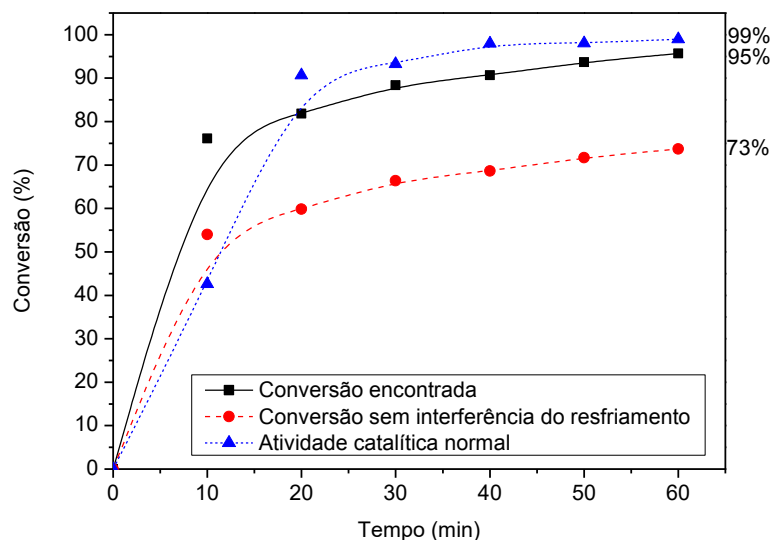


Figura 29. Atividade catalítica do catalisador SZr no teste de heterogeneidade.

Condição reacional: Temperatura de 120 °C, razão molar de 20:1 metanol:triacetina, 5% m/m de catalisador.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese, a caracterização e a avaliação do catalisador de zircônia sulfatada na reação de transesterificação da triacetina como molécula modelo. De acordo com os resultados alcançados, as seguintes conclusões foram obtidas:

- O método utilizado na síntese do catalisador foi eficiente considerando os resultados de FT-IR, DRX, MEV/EDS, BET, acidez e TGA/DTG;
- Os experimentos para avaliação da atividade do catalisador zircônia sulfatada na reação de transesterificação da triacetina com metanol foram obtidos resultados satisfatórios, chegando a uma conversão máxima de 99%, utilizando 120 °C, 5 % m/m e razão molar de 20:1 de metanol:triacetina;
- O material de partida e o material intermediário da síntese não obtiveram conversões satisfatórias, 18 e 30%, respectivamente, quando comparados com o material sulfatado;
- Foi observado que a triacetina é um excelente composto para ser utilizado como molécula modelo para avaliação do catalisador de zircônia sulfatada na reação de transesterificação, visto que obteve conversão média de 96%;
- A caracterização do catalisador reutilizado não revelou mudança significativa levando em conta as análises de FT-IR e DRX. Entretanto, os resultados de reutilização do catalisador apresentou uma redução considerável na conversão após o segundo ciclo, confirmando assim, sua desativação para as condições que o mesmo foi sintetizado, o que pode ser confirmado pela redução do teor de enxofre medido pelo MEV/EDS, conseqüentemente, dos sítios ativos.
- Nos estudos dos principais parâmetros da reação observou-se que a conversão satisfatória foram alcançadas para as condições de temperatura de 120°C, teor de catalisador de 4% e razão molar de metanol:triacetina de 12:1;
- Os estudos cinéticos realizados para determinar a constante de taxa ajustando os dados experimentais obtidos a uma equação de taxa de primeira ordem;
- A constante de velocidade aumentou proporcionalmente com um aumento de temperatura e a energia de ativação encontrada foi de 58,22 kJ.mol⁻¹;
- A metodologia adotada para avaliar a heterogeneidade do catalisador não demonstrou-se eficiente. Através dos resultados obtidos não pode ser confirmado se

houve lixiviação dos grupos de enxofre do catalisador, não sendo confirmado se o catalisador verdadeiramente heterogêneo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar suportes para o catalisador, com intuito de aumentar sua estabilidade: Para tentar aumentar a estabilidade da SZr e protegê-la contra o envenenamento, uma das alternativas seria dispersá-lo sobre um suporte. O suporte catalítico, absorve preferencialmente, o veneno, que desativaria o catalisador, devido à sua estrutura porosa.
- Realizar o estudo termodinâmico do processo, incluindo principalmente a entalpia (ΔH), entropia (ΔS), e a energia livre Gibbs (ΔG) são características importantes para avaliar o comportamento das reações de transesterificação.
- Investigar o processo de síntese, especificamente a temperatura de calcinação do catalisador SZr.
- Otimizar o processo de reutilização, especificamente as etapas de lavagem com solvente e de secagem.
- Avaliar uma nova metodologia para determinar a heterogeneidade do catalisador.
- Realizar testes com molécula real (triglicerídeo) e avaliar a conversão.
- Realizar estudos de avaliação econômica comparando com o processo comercial atualmente mais utilizado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040-1051, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**, agosto, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 21/10/2017.

ALSHARIFI, M.; ZNAD, H., HENA, S.; ANGO, M. Biodiesel production from canola oil using novel Li/TiO₂ as a heterogeneous catalyst prepared via impregnation method. **Renew Energy**, 2017; v. 114, p. 1077-1089, 2014.

AL-ZUHAIR, S. Production of biodiesel: possibilities and challenges. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 1, n. 1, p. 57-66, 2007.

ARANDA, DONATO A.G.; SANTOS, R. T.; TAPANES, N. C.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis letters**, v. 122, n. 1-2, p. 20-25, 2008.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. vol. 1, 8ed., Editora LTC, São Paulo, 2008.

BANDYOPADHYAY, M.; TSUNOJI N.; SANO, T. Mesoporous MCM-48 Immobilized with Aminopropyltriethoxysilane: A Potential Catalyst for Transesterification of Triacetin. **Catalysis Letters**; v. 147, n. 4, p. 1040-1050, 2017.

BASAHHEL, S. N.; ALI, T. T.; MOKHTAR, M.; NARASIMHARAO, K. Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. **Nanoscale research letters**, v. 10, p. 73 – 85, 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional 2015: Ano base 2014**. Rio de Janeiro, 2017.

BRUM, S. S.; SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, 2011.

CASAS, A.; RUIZ, J. R.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4481-4489, 2010.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Editora LTC, São Paulo, 1972.

CESSA, R. M. A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 33, n. 5, p. 1153-1162, 2009.

CHANTRASA, A.; PHLERNJAI, N.; GOODWIN, J. G. Kineticsofhydrotalcite-catalyzedtransesterificationoftricaprylinandmethanol for biodiesel synthesis. **Chemical engineering journal**, v. 168, n. 1, p. 333-340, 2011.

CHOUHAN, A. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p.4378-4399, 2011.

CORMA, A. Solid acid catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 2, n. 1, p.63-75, 1997.

CORMA, A.; GARCÍA, H. Lewis acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 11, p.4307-4366, 2003.

DEDAVID, B. A.; GOMES, CARMEM I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdIPUCRS, 2007.

DELESMA, C.; CASTILLO, R.; SEVILLA-CAMACHO; P. Y.; SEBASTIAN, P. J.; MUÑIZ, J. Density Functional study on the transesterification of triacetin assisted by cooperative weak interactions via a gold heterogeneous catalyst: Insights into Biodiesel production mechanisms. **Fuel**, v. 202, p. 98-108, 2017.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 15, p. 2271-2282, 2006.

DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro–UFRJ. 181p. 2010.

DU, Y., LIU, S., JI, Y., ZHANG, Y., WEI, S., LIU, F., XIAO, F. S. Synthesis of sulfated silica-doped tin oxides and their high activities in transesterification. **Catalysis Letters**, v. 124, n. 1-2, p. 133-138, 2008.

FEYZI, M.; SHAHBAZI, Z. Preparation, kinetic and thermodynamic studies of Al–Sr nanocatalysts for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p.145-155, 2017.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 4. ed., LTC, 2009.

GARCIA, C. M. TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L.L.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6608-6613, 2008.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Biodiesel production technologies&58; review. **AIMS Energy**, v. 5, n. 3, p.425-457, 2017.

GRIFFITHS, P; R; HASET, J. A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**, (2^a ed.). John Wiley & Sons, New York, 2007.

GUDE, V.G., GRANT, G.E., PATIL, P.D. AND DENG, S. Biodiesel production from low cost and renewable feedstock. **Central European Journal of Engineering**, v. 3, n. 4, p.595-605, 2013.

HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: a global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p.445-464, 2017.

HESHMATPOUR, F.; AGHAKHANPOUR, R.B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives. **Powder technology**, v. 205, n. 1, p. 193-200,2011.

HOSTERT, L. **Caracterização de catalisadores Cu-K₂O/MXOY-Nb₂O₅ (M= Ce, La e Al) pela técnica de adsorção/dessorção de N₂** (Bachelor's thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná). 2013.

IBRAHIM, M. M. Photocatalytic activity of nanostructured ZnO–ZrO₂ binary oxide using fluorometric method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 145, p. 487-492, 2015.

ILMI, M.; HOMMES, A.; WINKELMAN, J. G. M.; HIDAYAT, C.; HEERES, H. J. Kinetic studies on the transesterification of sunflower oil with 1-butanol catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase in a biphasic aqueous-organic system. **Biochemistry Engineering Journal**, v. 114, p. 110-118, 2016.

JAYA, N.; ETHIRAJULU, K. Kinetic studies of heterogeneously catalyzed transesterification of cottonseed oil to biodiesel. **Journal of Environmental Research And Development**, v. 5 n. 3A, 2011.

JAYAKUMAR, S., ANANTHAPADMANABHAN, P. V., PERUMAL, K., THIYAGARAJAN, T.K., MISHRA, S. C., SU, L. T., TOK, A. I. Y., GUO, J. Characterization of nano-crystalline ZrO₂ synthesized via reactive plasma processing. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 894-899, 2011.

JITPUTTI, J., KITIYANAN, B., RANGSUNVIGIT, P., BUNYAKIAT, K., ATTANATHO, L., JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, p. 61–6, 2006.

JOHNSON, M. B.; WEN, Z. Production of biodiesel fuel from the microalga *Schizochytrium limacinum* by direct transesterification of algal biomass. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 10, p. 5179-5183, 2009.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Applied Catalysis A: General**, v. 332, n. 2, p. 209-215, 2007.

KAMARUZAMAN, M. R., CHIN, S. Y. Synthesis and characterization of zirconium phosphate as a solid catalyst for esterification of wastewater containing acrylic acid. **Journal of Applied Science**, v. 14, n. 12, p. 1339-1342, 2014.

KUMAR, S.; SRIVASTAVA, V. C.; BADONI, R. P. Studies on adsorptive desulfurization by zirconia-based adsorbents. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3209-3216, 2011.

LI, S.; SONG, H.; HU, Y.; LI, F.; CHEN, Y. A novel method for the synthesis of highly stable nickel-modified sulfated zirconia catalysts for n-pentane isomerization. **Catalysis Communications**, v. 104, p.57-61, 2018.

LIAO, X.; ZHU, Y.; WANG, S. G.; LI, Y. Producing triacetylglycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7-8, p. 988-993, 2009.

LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN, J. G., LU, C. Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases. **Journal of Catalysis**, v. 246, n. 2, p. 428-433, 2007.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J.G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 132-140, 2006.

LOPES, N. F. C. **Conversão de glicerol a bio-aditivos para combustíveis na presença de sólidos ácidos**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Évora. 2012.

LÓPEZ, D. E. GOODWIN, JR. G., BRUCE, D. A.; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 97-105, 2005.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN, JR. G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 381-391, 2007.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN, JR. G.; BRUCE, D. A.; FURUTA, S. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 1, p. 76-83, 2008.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

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

MA, H.; LI, S.; WANG, B.; WANG, R.; TIAN, S. Transesterification of rapeseed oil for synthesizing biodiesel by K/KOH/ γ -Al₂O₃ as heterogeneous base catalyst. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 3, p.263-270, 2008.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel processing technology**, v. 116, p. 241-249, 2013.

MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; LOKMAN, I. M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: a review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p.171-182, 2017.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, 2007.

MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 67, p.1225-1236, 2017.

MEHER, L. C.; CHURAMANI, C. P.; ARIF, M.; AHMED, Z.; NAIK, S. N. Jatropha curcas as a renewable source for bio-fuels - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p.397-407, 2013.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 10, n. 3, p.248-268, 2006.

MUFRODI, Z.; SUTIJAN, R.; BUDIMAN, A. Chemical kinetics for synthesis of triacetin from biodiesel byproduct. **International Journal of Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 101, 2012.

MUÑIZ, J.; CASTILLO, R.; ROBLES, J. B.; SANORES, E. Density functional theory study of the reactivity and electronic structure of the transesterification of triacetin in biodiesel production via a sulfated zirconia heterogeneous catalysis. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 116, n. 13, p. 988-999, 2016.

MURAD, P. C. **Estudo de viabilidade da produção de biodiesel via esterificação de óleo ácido**. Universidade Federal do Paraná, 2017.

NAKATAKE, D.; YAZAKI, R.; MATSUSHIMA, Y.; OHSHIMA, T. Transesterification Reactions Catalyzed by a Recyclable Heterogeneous Zinc/Imidazole Catalyst. **Advanced Synthesis Catalysis**, v. 358, n. 15, p. 2569-2574, 2016.

NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. Catalysts in production of biodiesel: a review. **Journal of biobased materials and bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 19-30, 2007.

NODA, L. K.; GONÇALVES, N.S.; DE BORBA, S.M.; SILVEIRA, J. A. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes. **Vibrational spectroscopy**, v. 44, n. 1, p. 101-107, 2007.

NORSKOV, J. K.; STUDDT, F.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T. Heterogeneous Catalysis and a Sustainable Future. **Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis**, p.1-5, 2014.

NUR, Z. S.; TAUFUQ-YAP, Y. H.; NIZAH, M. R.; TEO, S. H.; SYAZWANI, O. N.; ISLAM, A. Production of biodiesel from palm oil using modified Malaysian natural dolomites. **Energy conversion and management**, v. 78, p.738-744, 2014.

OLIVEIRA, C.F.; DEZANETI, L.M.; GARCIA, F.A.C.; DE MACEDO, J.L.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L.; ALVIM, K.S.P. Esterification of oleic oil with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v.372, p.153-161, 2010.

O'NEIL, M. J. **The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. RSC Publishing, 2013.

PARAWIRA, W. Biodiesel production from *Jatropha curcas*: A review. **Scientific Research and Essays**, 5(14), pp.1796-1808, 2010.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Ed. Unigráfica: Fortaleza-CE. 2003.

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

PATIL, K. M., PRASAD, N. A.; REDDY, M. B. Zirconia-based solid acids: green and heterogeneous catalysts for organic synthesis. **Current Organic Chemistry**, v. 15, n. 23, p.3961-3985, 2011.

PEREIRA, K. R. O.; JÚNIOR, A. U. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; SILVA, A. S. A. Síntese e caracterização de materiais do tipo MCM-41sulfatada. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 1069-1079, 2015.

PISARELLO M. L.; DALLA COSTA B.; MENDOW G.; QUERINI C. A. Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions, **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1005–1014, 2010.

PIZZIO, L. R.; VÁSQUEZ, P. G.; CÁCERES, C. V.; BLANCO, M. N. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. **Applied Catalysis A: general**, v. 256, p. 125-139, 2003.

PRADHAN, P.; CHAKRABORTY, S.; CHAKRABORTY, R. Optimization of infrared radiated fast and energy-efficient biodiesel production from waste mustard oil catalyzed by Amberlyst 15: Engine performance and emission quality assessments. **Fuel**, v. 173, p. 60-68, 2016.

RAIA, R. Z.; DA SILVA, L. S.; MARCUCCI, S. M. P.; ARROYO, P. A. Biodiesel production from *Jatropha curcas L.* oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. **Catalysis Today**, v. 289, p.105-114, 2017.

RAMOS, L. P., DA SILVA, F. R., MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, p. 3, n. 5, p.385-405, 2011.

RESHAD, A. S.; TIWARI, P.; GOUD, V. V. Production of Biodiesel from Renewable Resources. **Biofuels: Production and Future Perspectives**, v.217, 2016.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Application**, London, Academic Press, 1999.

SANG, X., ZHANG, L., WANG, H., HE, D., DENG, L., HUANG, S., WANG, J. AND LUO, Y. Influence of synthetic parameters on structural and catalytic properties of sulfated zirconia nanoparticles prepared by employing sulfate-containing anion surfactants via one-step route. **Powder Technology**, v. 253, p.590-595, 2014.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. Catalytic activity of sulphated zirconia solid acid catalyst for esterification of myristic acid with methanol. **Indian Journal of Chemistry**, v.53A, p. 799-805, 2014.

SHI, G.; YU, F.; WANG, Y.; PAN, D.; WANG, H.; LI, R. A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil. **Renewable Energy**, v. 92, p.22-29, 2016.

SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparation and characterization of sulfated zirconia acid catalysts for application in the esterification of cottonseed oil. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 402-412,2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre, Brazil: Bookman, 2002.

SOMORJAI, GABOR A.; LI, YIMIN. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. John Wiley & Sons, 2010.

SREE, R.; BABU, N. S., PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 152-157, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L., RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Oils and fats based biofuels: technological challenges. **Química nova**, v.32, n. 3, p. 768-775, 2009.

SUN, Y., MA, S., DU, Y., YUAN, L., WANG, S., YANG, J., DENG, F. AND XIAO, F.S. Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcination. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 7, p. 2567-2572, 2005.

SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G.; LU, C. Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 255, n. 2, p. 279-286, 2008.

TAHER, H.; AL-ZUHAIR, S. The use of alternative solvents in enzymatic biodiesel production: a review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 1, p.168-194, 2017.

TYAGI, B.; MISHRA, M. K.; JASRA, R. V. Solvent free synthesis of acetyl salicylic acid over nano-crystalline sulfated zirconia solid acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 317, n. 1, p. 41-45, 2010.

UNKEFER, C. J.; SAYRE, R. T.; MAGNUSON, J. K.; ANDERSON, D. B.; BAXTER, I.; BLABY, I. K.; BROWN, J. K.; CARLETON, M.; CATTOLICO, R. A.; DALE, T.; DEVARENNE, T. P. Review of the algal biology program within the National Alliance for Advanced Biofuels and Bioproducts. **Algal research**, v. 22, p.187-215. 2017.

VIEIRA, J. S. C., SOUSA, T. L., ROSAS, L. S., LIMA, A. L., RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. Homogeneous esterification and transesterification of vegetable oils with high free fatty acids content. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p.10-16, 2018.

WANG, H. G.; SHI, G. L.; YU, F.; LI, R. F. Mild synthesis of biofuel over a microcrystalline $SrO_{0.8}ZrO_{0.2}$ catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 145, p. 9-13, 2016.

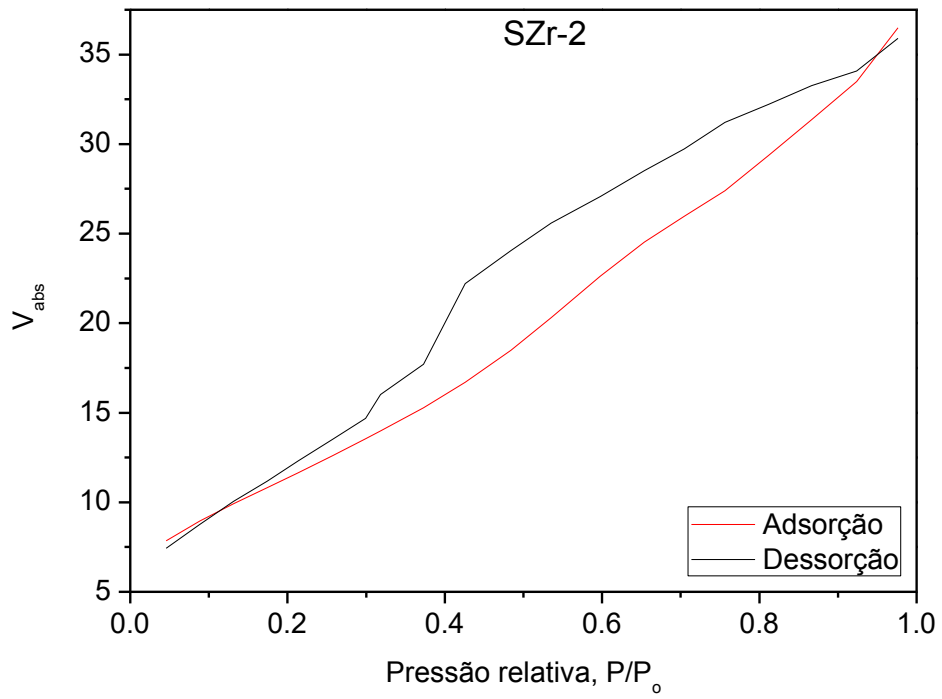
WANG, Y. Y.; CHEN, B. H. High-silica zeolite beta as a heterogeneous catalyst in transesterification of triolein for biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 278, p. 335-343, 2016.

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

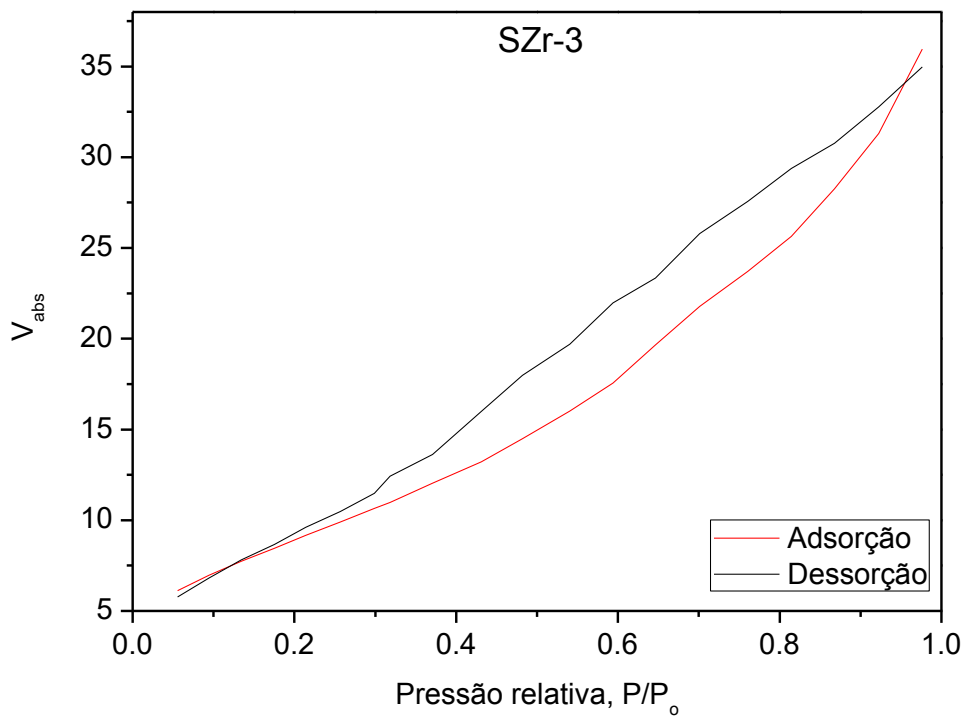
ZHANG, L.; GUO, W.; LIU, D.; YAO, J.; JI, L.; XU, N.; MIN, E. Low boiling point organic amine-catalyzed transesterification for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1353-1357, 2008.

ZIEBA, A.; DRELINKIEWICZ, A.; CHMIELARZ, P.; MATACHOWSKI, L.; STEJSKAL, J. Transesterification of triacetin with methanol on various solid acid catalysts: A role of catalyst properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 387, p. 13–25, 2007.

ANEXOS



Anexo 1 - Isoterma de dessorção do catalisador SZr-2



Anexo 2 - Isoterma de dessorção do catalisador SZr-3