



UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química

Laboratório de Materiais e Combustíveis



**Melquizedeque Bento Alves**

**Desenvolvimento de sistemas catalíticos para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevados teores de ácidos-graxos**

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

**Brasília – DF**

**2011**



UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química

Laboratório de Materiais e Combustíveis



## **Desenvolvimento de sistemas catalíticos para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevados teores de ácidos-graxos**

**Melquizedeque Bento Alves**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

**Brasília – DF**

**2011**



Universidade de Brasília – Instituto de Química

## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do aluno **Melquizedeque Bento Alves**, intitulada **Desenvolvimento de sistemas catalíticos para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevados teores de ácidos-graxos**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 17 de junho de 2011.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Presidente (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa  
Membro Titular (CEI/UnB)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Membro Titular (UFAL)

Brasília, 17 de junho de 2011.

*"A melhor maneira de ter uma boa idéia é ter  
muitas idéias"*

Linus Pauling

Gostaria de agradecer àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

À minha esposa Flavia

..... *pelo amor, carinho e dedicação*

À minha mãe e irmãs

..... *pelo apoio e incentivo*

A todos os meus amigos e familiares

..... *pelo companheirismo*

Aos professores Marcelo, Simoni, Fabricio, Alexandre e Brenno

..... *que aceitaram participar da banca examinadora*

Ao professor Joel Rubim

..... *pelas discussões.*

Ao professor Paulo Suarez

..... *pelas conversas, ensinamentos e pela amizade.*

À FAPDF, FINATEC, FINEP e FBB

..... *pelas apoio financeiro na aquisição de materiais e equipamentos.*

Ao CNPq

..... *pela bolsa de doutorado.*

## Resumo

Neste trabalho foram usados diversos compostos de cádmio como catalisadores ácidos de Lewis em reações relevantes para as tecnologias de produção de biodiesel. Em particular, o CdO foi usado nas reações de hidrólise, esterificação e transesterificação de substratos derivados de óleo de soja e ainda de uma amostra do óleo de uma palmácea típica do cerrado brasileiro conhecida como Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.). Em processos com multi-etapas foi possível obter até 98 % de metil-ésteres de ácidos graxos (biodiesel) por diferentes rotas: reação de hidrólise seguida pela esterificação; esterificação de ácidos graxos livres seguida pela transesterificação dos acilglicerídeos remanescentes do substrato; e por fim as reações de transesterificação e esterificação simultâneas. Outra classe de catalisadores testados foram óxidos mistos de Cádmio/Ferro (OCF) e Estanho/Ferro (OEF), que possuem propriedades magnéticas. Estes compostos mostraram-se ativos para as reações de hidrólise, de transesterificação e de esterificação utilizando como substrato o óleo de soja ou ácidos graxos de soja. Na reação de esterificação foram obtidos elevados teores de biodiesel, cerca de 84 %, em apenas 1 h de reação a 473 K, na presença do óxido OEF, que pôde ser recuperado magneticamente e reutilizado por 4 vezes sem perda da atividade. Este catalisador magnético também demonstrou atividade catalítica com um substrato altamente ácido, o óleo de Macaúba.

## Abstract

Divalent cadmium compounds were used as Lewis acid catalysts in relevant reactions for the biodiesel production technology. In particular, CdO has been used in hydrolysis, esterification and transesterification of substrates obtained from soybean oil and also from a real sample of high-acid Brazilian Savannah palm-tree oil called Macauba (*Acrocomia sclerocarpa* M.). Multi-step processes were able to produce up to 98 % of methyl esters of fatty acids (biodiesel) using different routes: hydrolysis followed by esterification; esterification of free fatty acids followed by transesterification of glycerides remaining substrate; and finally one-pot transesterification and esterification. Another class of catalysts tested was the mixed oxides Cadmium/Iron (OCF) and Tin/Iron (OEF), which have magnetic properties. These compounds were active for hydrolysis, esterification and transesterification using as substrate soybean oil or soybean fatty acids. Especially in esterification was possible to obtain high levels of biodiesel. In just 1 h of reaction at 473 K was obtained about 84 % yield in the esterification of fatty acids of soybean in the presence of OEF. The catalyst was magnetically recovered and reused four times without activity loss. This magnetic catalyst showed also catalytic activity with a highly acidic substrate, the Macaúba oil.

## Produção científica oriunda do doutorado

A partir desta tese foram produzidos os seguintes artigos:

- 1- Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; Oils and Fats Based Biofuels: Technological Challenges; *QUIMICA NOVA* **2009**, 32, 768.
- 2- Alves, M. B.; Medeiros, F. C. M.; Suarez, P. A. Z.; Cadmium Compounds as Catalysts for Biodiesel Production; *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH* **2010**, 49, 7176.
- 3- Cadmium and Tin Magnetic Catalysts for Biodiesel Production. *Em fase de submissão.*

Durante o período deste doutorado foram realizados simultaneamente alguns trabalhos para finalizar projetos de pesquisa iniciados durante a minha graduação e meu mestrado. Apesar de não fazerem parte da tese aqui apresentada, eles originaram os seguintes artigos:

- 1- Alves, M. B.; Santos, V. O. Jr.; Soares, V. C. D.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; Raman spectroscopy of ionic liquids derived from 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and niobium chloride or zinc chloride mixtures *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* **2008**, 39, 1388.
- 2- Alves, M. B.; Umpierre, A. P.; Santos, V. O. Jr.; Soares, V. C. D.; Dupont, J.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; The use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to characterize phase diagrams of ionic mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and niobium chloride or zinc chloride *THERMOCHIMICA ACTA* **2010**, 502, 20.



## Índice

1. Introdução .....	15
Objetivos.....	20
2. Revisão bibliográfica .....	22
2.1. Processos de obtenção do biodiesel .....	22
2.1.1. A reação de transesterificação .....	24
2.1.2. A reação de esterificação .....	26
2.1.3. A reação de hidrólise .....	27
2.1.4. Catalisadores ácidos metálicos .....	28
2.2. Precursores catalíticos magnéticos .....	30
3. Metodologia .....	33
3.1. Geral.....	33
3.2. Síntese dos catalisadores .....	33
3.3. Caracterização dos catalisadores .....	34
3.4. Experimentos catalíticos.....	35
3.5. Análise dos produtos reacionais.....	36
4. Discussão dos resultados .....	39
4.1. Estudo de precursores catalíticos não magnéticos em reações de hidrólise, esterificação e transesterificação .....	39
4.1.1. Hidrólise de óleo de soja refinado .....	39
4.1.2. Esterificação e transesterificação de ácido graxo de soja e óleo de soja refinado	
4.1.3. Investigação do CdO para as reações combinadas de hidrólise, esterificação e transesterificação. Reações com ácido graxo de soja e óleo de soja refinado .....	45
4.1.4. Investigação do CdO para as reações combinadas de hidrólise, esterificação e transesterificação. Reações com óleo de macaúba .....	48
4.1.5. Aspectos mecanísticos do catalisador CdO nas reações de hidrólise, esterificação e transesterificação .....	50
4.2. Estudo de precursores catalíticos magnéticos em reações de hidrólise, esterificação e transesterificação .....	52

4.2.1.	Caracterização dos óxidos magnéticos.....	52
4.2.1.1.	Análise de difração de raios X .....	52
4.2.1.2.	Medidas de magnetização .....	54
4.2.1.3.	Análises de fisissorção e quimissorção .....	55
4.2.2.	Atividade catalítica dos óxidos magnéticos na transesterificação e hidrólise de óleo de soja, e na esterificação dos ácidos graxos de soja.....	57
4.2.3.	Reações de reciclo dos óxidos magnéticos .....	58
4.2.4.	Utilização de substrato altamente ácido.....	65
5.	Conclusões .....	68
6.	Referências bibliográficas .....	71

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

FA	Ácidos-Graxos
MAG	Monoacilglicerídeo
DAG	Diacilglicerídeo
TAG	Triacilglicerídeo
FAME	Metil-Éster de Ácido-Graxo
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
AOCS	American Oil Chemists' Society
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Comparação de algumas fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel. ....	17
<b>Tabela 2.</b> Rendimento de todos os catalisadores testados na reação de hidrólise de óleo de soja .....	40
<b>Tabela 3.</b> Reação de hidrólise do óleo de soja com diferentes quantidades de CdO ...	41
<b>Tabela 4.</b> Reação de hidrólise do óleo de soja a diferentes temperaturas.....	42
<b>Tabela 5.</b> Obtenção de FAME a partir do óleo de Macaúba em processos com várias etapas.....	49
<b>Tabela 6.</b> Fisissorção de Nitrogênio dos óxidos de cádmio/ferro (OCF) e estanho/ferro (OEF).....	57
<b>Tabela 7.</b> Óxidos OCF e OEF antes e depois das reações de reciclo. ....	60
<b>Tabela 8.</b> Teor de metal (ppm de Cd ou Sn) nos produtos reacionais dos experimentos de reciclo ilustrados na Figura 19.....	61

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Diferentes abordagens para a produção de biodiesel usando matérias-primas com elevados teores de FA. i) esterificação; ii) transesterificação; iii) esterificação e transesterificação simultâneas; iv) hidrólise; v) esterificação. .... 24
- Figura 2.** Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é uma base de Brönsted ..... 25
- Figura 3.** Mecanismo da transesterificação de triacilglicerídeos em meio ácido..... 26
- Figura 4.** Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos em meio ácido ..... 27
- Figura 5.** Mecanismo da hidrólise de ésteres em meio ácido ..... 27
- Figura 6.** Ciclo catalítico para reações de esterificação ou transesterificação na presença de catalisador metálico divalente ( $M^{2+}$ ), que atua como ácido de Lewis..... 29
- Figura 7.** Representação dos sítios ácidos de Lewis (azul) e de Brönsted (vermelho) em sistemas catalíticos de óxidos metálicos ácidos..... 30
- Figura 8.** Reator e controlador utilizados nos experimentos catalíticos..... 36
- Figura 9.** Rendimento da reação de hidrólise em função do tempo nas temperaturas de a) 433 K (4,7 bar) e b) 473 K (13,6 bar). Razão molar de óleo de soja:água:CdO de —◀— 1:50:0,14; —■— 1:25:0,14; —◆— 1:12,5:0,14; —■— 1:50:sem catalisador; —×— 1:50:sem catalisador, na presença de 1 % FA em massa com relação ao óleo de soja; —+— óleo de soja apenas (para esta condição a pressão final foi de 1,2 bar)..... 43
- Figura 10.** Rendimentos das reações de esterificação (a) e transesterificação (b) em função do tempo em diferentes temperaturas. Condições: 30 g FA ou TAG, 12 g metanol e 0,6 g CdO (razão molar ~ 1:11:0,14). —◆— 353 K (1,3 bar); —◀— 393 K (3,1 bar); —▶— 433 K (12,2 bar); —●— 473 K (18,6 bar). .... 44
- Figura 11.** Reação de hidrólise em duas etapas a 473 K (13,6 bar). Razão molar de óleo de soja:água:CdO de 1:50:0,14. Note que entre as duas etapas a fase água / glicerina foi removida e uma nova carga de água foi introduzida no reator..... 46
- Figura 12.** Esterificação de soluções preparadas de FA/óleo de soja (1, 5, 10, 25 % de FA em massa) a 353 K (1,3 bar) (a) e 473 K (18,6 bar) (b). Condições: 30 g TAG + FA:12 g metanol:0,6 g CdO, 3 h..... 47

- Figura 13.** Aspectos mecanísticos das reações de hidrólise, esterificação e transesterificação usando cádmio como catalisador. .... 50
- Figura 14.** Mecanismo alternativo para a reação de esterificação na presença de óxido de cádmio. .... 51
- Figura 15.** Análise de DRX dos óxidos cádmio/ferro (OCF) e estanho/ferro (OEF). .... 53
- Figura 16.** Curvas de magnetização dos óxidos de cádmio/ferro (OCF) e de estanho/ferro (OEF) a 300 K. .... 55
- Figura 17.** a) Isotermas de fisissorção de Nitrogênio (pontos cheios - ramo de adsorção; pontos vazios - ramo de dessorção). b) Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH<sub>3</sub>). .... 56
- Figura 18.** Reações de transesterificação, esterificação e hidrólise usando: a) OCF ou b) OEF. Condições: 20 g óleo de soja ou ácidos graxos de soja, 6 g de metanol ou 20 g de água e 1 g de OCF ou OEF, a 473 K, 13,6 bar na hidrólise e 18,6 bar nos demais experimentos. .... 58
- Figura 19.** Reações de esterificação (preto), hidrólise (cinza) e transesterificação (cinza claro) reciclando o catalisador: a) OCF; b) OEF. Condições de 20 g óleo de soja ou ácido graxo de soja, 6 g de metanol ou 20 g de água, 1 g de OCF ou OEF, 3 h, a 473 K, 13,6 bar na hidrólise e 18,6 bar nos demais experimentos. .... 59
- Figura 20.** XRD dos sólidos OCF a) e OEF b) antes das reações e depois das reações de Hidrólise (H), esterificação (E) e transesterificação (T). .... 63
- Figura 21.** Espectros Raman dos sólidos OCF a) e OEF b) antes das reações e depois das reações de Hidrólise (H), esterificação (E) e transesterificação (T). .... 64
- Figura 22.** Reações usando óleo de Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.) e metanol na presença do sólido OEF. a) Conversão de FAME e índice de acidez em função do tempo de reação; b) Conversão de FAME após 3 h por cinco cargas de substrato usando mesmo catalisador. Condições: 20 g óleo de Macaúba, 6 g de metanol, 1 g OEF, a 473 K, 18,6 bar. .... 65

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

## 1. Introdução

A fim de responder a crescente demanda de energia e o aumento da consciência ecológica, os biocombustíveis surgiram nas últimas décadas como uma alternativa elegante aos combustíveis fósseis. Países como o Brasil têm iniciado programas nacionais para promover a substituição total ou parcial da gasolina pelo etanol<sup>1</sup> e do diesel por biodiesel.<sup>2</sup> Entretanto o uso de biocombustíveis é controverso devido ao trilema: alimentos, energia e ambiente (veja recentes e interessantes discussões nas referências 3-5), isto é, a pressão que a produção de biocombustíveis exercerá sobre o mercado de alimentos, bem como ao impacto que será gerado no meio ambiente.

No atual estado da arte é provável que em muitos países ocorra o deslocamento das áreas destinadas à produção de alimentos para que se possa produzir biocombustíveis, mas no Brasil há várias opções viáveis para que não haja tal problema. Por exemplo, pastagens já abandonadas pela agropecuária no centro-oeste ou áreas degradadas da Amazônia poderiam servir, respectivamente, de terras para o plantio de cana-de-açúcar e palmáceas oleaginosas, sem prejudicar a produção de alimentos. Vale ressaltar, ainda, que o Brasil detém tecnologia altamente eficiente para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. Segundo estimativa do IBGE, em 2010 todo o complexo da cana-de-açúcar correspondeu a apenas 15,25 % da área utilizada para agricultura no Brasil.<sup>6</sup> A produção foi suficiente para abastecer o consumo interno de açúcar, manter a posição do Brasil como segundo exportador mundial desta *commodity* e para suprir a demanda interna por álcool combustível.

Em suma, a realidade brasileira garante alguma tranquilidade no que diz respeito à disponibilidade de áreas para o cultivo de matérias-primas dos biocombustíveis, com vistas a abastecer o mercado local, mas a maioria dos países apresenta problemas potenciais de impacto na produção de alimentos. Esta conjuntura torna imperativo o desenvolvimento de novas tecnologias e a busca por matérias-primas alternativas no sentido de melhorar a produção energética e o potencial econômico em relação ao biodiesel ou ao álcool, dentro de um modelo sustentável e capaz de suprir a demanda



por alimentos. Há um esforço mundial neste sentido que é compartilhado pelo Brasil porque, apesar de não haver aparente risco de segurança alimentar, o avanço tecnológico poderá permitir ao nosso país se firmar como um dos líderes mundiais na produção de biocombustíveis sem prejudicar a produção de alimentos ou impactar de forma severa o meio ambiente.

No que diz respeito às matérias-primas sustentáveis para a produção de biocombustíveis, uma primeira idéia foi utilizar resíduos domésticos e agro-industriais de baixo valor agregado. As primeiras rotas alternativas a serem exploradas no Brasil, e que já estão em funcionamento comercial, foram o uso de óleos residuais de frituras<sup>7</sup> e a esterificação de ácidos graxos (FA),<sup>8</sup> que permitem a produção de biodiesel utilizando passivos ambientais de residências ou restaurantes e das indústrias de processamento de óleos e gorduras. Menos adiantadas, existem também diversas pesquisas para obtenção de álcool a partir de resíduos celulósicos, principalmente utilizando bagaços e palhas oriundos do setor agro-industrial. Recentemente, diversos estudos têm reportado, na mídia e literatura especializada, o potencial de fontes oleaginosas não usuais, não raro consorciando oleaginosas perenes, como a macaúba e o pinhão-manso, com produção de gado e grãos, respectivamente, ou, ainda, o desenvolvimento de bio-reatores para a produção de óleos a partir de algas.<sup>9</sup>

Na Tabela 1 existe um quadro comparativo entre as produtividades, por hectare, de diversas fontes de óleos e gorduras tradicionais, de algas e também de macaúba consorciada ao gado.<sup>9,10</sup> Percebe-se claramente a partir desses dados que a soja possui uma produtividade muito baixa em lipídeos, demandando enormes quantidades de terra para suprir os mercados de biocombustíveis. No entanto, a soja corresponde a maior parte da produção brasileira de óleos,<sup>11</sup> o que faz com que ela seja a matéria-prima preferencial da indústria de biodiesel. Com isso, fica claro que o aumento na demanda por óleos para produção de biocombustíveis dificilmente poderá ser atendida pela soja ou outros cereais como milho ou canola, uma vez que demandaria uma larga extensão de terra agriculturável. Uma produtividade melhor é alcançada com o uso de palmáceas, tidas por muitos especialistas em produção agrícola como as únicas viáveis

hoje para atender programas de biodiesel em larga escala com baixo impacto na produção de alimentos.

**Tabela 1.** Comparação de algumas fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel.

Fonte de biodiesel	Produtividade óleo (L ha <sup>-1</sup> )
Milho <sup>10</sup>	172
Soja <sup>10</sup>	446
Canola <sup>10</sup>	1190
Coco <sup>10</sup>	2689
Óleo de palma <sup>10</sup>	5950
Óleo de macaúba <sup>9,a</sup>	6000
Microalga <sup>10,b</sup>	136900
Microalga <sup>10,c</sup>	58700

<sup>a</sup> Consorciada com a criação de gado; <sup>b</sup> variedades com 70% óleo (em peso) na biomassa; <sup>c</sup> variedades com 30 % óleo (em peso) na biomassa.

Uma das matérias-primas mais promissoras no Brasil é a macaúba.<sup>12</sup> Ela é uma das palmeiras de maior dispersão no Brasil, adaptando-se a regiões de solos arenosos e com baixos índices pluviométricos. O teor de óleo dos frutos é de cerca de 20%, com produção de até 30 ton/ha. Com relação ao subproduto gerado no processo de extração do óleo tem-se que, ao contrário do pinhão-manso e da mamona, a macaúba gera uma torta que pode ser facilmente usada como ração ou mesmo para alimentação humana, apresentando um elevado valor energético e protéico. Além disso, há uma série de outras aplicações como a fabricação de carvão a partir do endocarpo e a fabricação de fibras têxteis a partir das folhas. A macaúba pode ser cultivada em

consórcio com diversas culturas ou com a criação de gado, o qual se beneficia de um maior conforto térmico acarretando ganho de peso.

Os principais componentes de óleos e gorduras são os ácidos graxos que podem estar livres ou esterificados com glicerol nas formas de mono-, di- ou tri-acilglicerídeos. Também podem ser encontrados fosfatídeos, que são ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico. Além dos compostos ácidos graxos e seus derivados, outros em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes, vitaminas, também estão presentes, tornando os óleos e gorduras uma mistura bastante complexa.<sup>13</sup> Obviamente, as propriedades físico-químicas e a reatividade dessas misturas variam em função da sua composição, o que irá definir a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível e o uso do mesmo.

Tem-se tornado claro para vários cientistas que a produção de biocombustíveis a partir de alimentos e matérias-primas de alta qualidade e custo, como açúcar ou amido, para o etanol, e gorduras ou óleos refinados, para biodiesel, não é sustentável. Portanto novas tecnologias devem ser desenvolvidas a fim de produzir combustíveis a partir de matérias-primas alternativas e resíduos do setor do agronegócio.<sup>9</sup> Quanto à produção de biodiesel, é possível obter grandes quantidades de materiais graxos provenientes de diferentes fontes: subprodutos ácidos produzidos durante a neutralização física<sup>i</sup> de óleos e gorduras; efluentes domésticos ou industriais; resíduos de abatedouros de bovinos, suínos ou aviários; biorreatores de algas; ou óleos vegetais não comestíveis.

As gorduras animais resultantes principalmente do abate de gado, aves e suínos são matérias-primas mais disponíveis hoje e estão sendo usadas no Brasil para a produção de biodiesel em escala comercial. Sobram por ano cerca de 500 mil toneladas de gorduras provenientes do abate de animais no Brasil.<sup>14</sup> Ressalta-se que muitas dessas gorduras não têm um fim comercial, resultando um enorme passivo ambiental para os frigoríficos que as produzem. A mesma linha de argumentação se aplica às

---

<sup>i</sup> Processo de remoção de ácidos graxos livres por arraste a vapor sob pressão reduzida (destilação *flash*).

gorduras residuais de fritura,<sup>7</sup> de origem doméstica ou de restaurantes e indústrias de alimentos, e aos esgotos domésticos, cujas maiores limitações são organizar sistemas eficientes de coleta e purificação.

Esses materiais têm grande potencial como matéria-prima para a produção de biodiesel por várias razões, dentre as quais, baixo preço, produção intensiva e não concorrerem com a produção de alimentos, uma vez que não são comestíveis. No entanto, o alto teor de FAs livres dessas matérias-primas compromete a sua utilização com as tecnologias tradicionais de produção de biodiesel e demandam processos caros de purificação ou em muitos casos o uso combinado de diferentes tecnologias. Em geral, os processos de produção de biodiesel, que serão detalhados no próximo capítulo, envolvem as reações de transesterificação, esterificação e hidrólise.

## Objetivos

O objetivo deste trabalho é a realização de um estudo exploratório para identificar novos precursores catalíticos com potencial aplicação na preparação de biodiesel, em especial, utilizando matérias-primas com elevados teores de ácidos graxos. Tal estudo será subdividido em duas partes, da forma que se segue:

- Análise da atividade de diferentes compostos não magnéticos para a hidrólise de óleos de soja. Após a identificação do composto mais ativo para a reação de hidrólise, será explorada a atividade do mesmo nas reações de esterificação e transesterificação de óleo de soja e FA de soja. Então, a atividade do catalisador selecionado será estudada, utilizando como substrato o óleo de uma palmácea típica do cerrado brasileiro conhecida como Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.), o qual possui elevada acidez (superior a 60 %).
- Análise da atividade catalítica de compostos mistos de cádmio/ferro e estanho/ferro, os quais possuem propriedades magnéticas, para as reações de hidrólise, esterificação e transesterificação de óleo ou ácidos graxos de soja. Pretende-se com isso obter um sistema catalítico ativo para a produção de biodiesel, no qual o precursor catalítico possa ser recuperado magneticamente e reutilizado em outras reações. O sistema otimizado será aplicado para a obtenção de biodiesel, a partir do óleo de Macaúba.

## **Capítulo 2**

# **Revisão Bibliográfica**

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Processos de obtenção do biodiesel

Desde 1937, quando a primeira patente sobre a produção de biodiesel foi publicada,<sup>15</sup> a tecnologia mais difundida é o processo de transesterificação alcalina. Esta tecnologia, entretanto, não é adequada para matérias-primas contendo mais que 0,5 % de FA livres em massa devido a vários problemas,<sup>16</sup> como a formação de sabão, que leva a emulsões estáveis dificultando a purificação do biodiesel e ao consumo de catalisador. Uma alternativa é o uso de catalisadores ácidos Brønsted, tais como ácido sulfúrico ou clorídrico, que não reagem com os FAs livres. No entanto, eles possuem baixa atividade para a transesterificação, levando muito tempo para converter matérias-primas com altos teores de FA livres em biodiesel com elevados rendimentos da reação. É importante destacar que os catalisadores ácidos de Brønsted (normalmente utilizados para a esterificação) são cerca de 4 mil vezes menos ativos para transesterificação de triacilglicerídeos (TAG) do que os catalisadores básicos.<sup>17</sup>

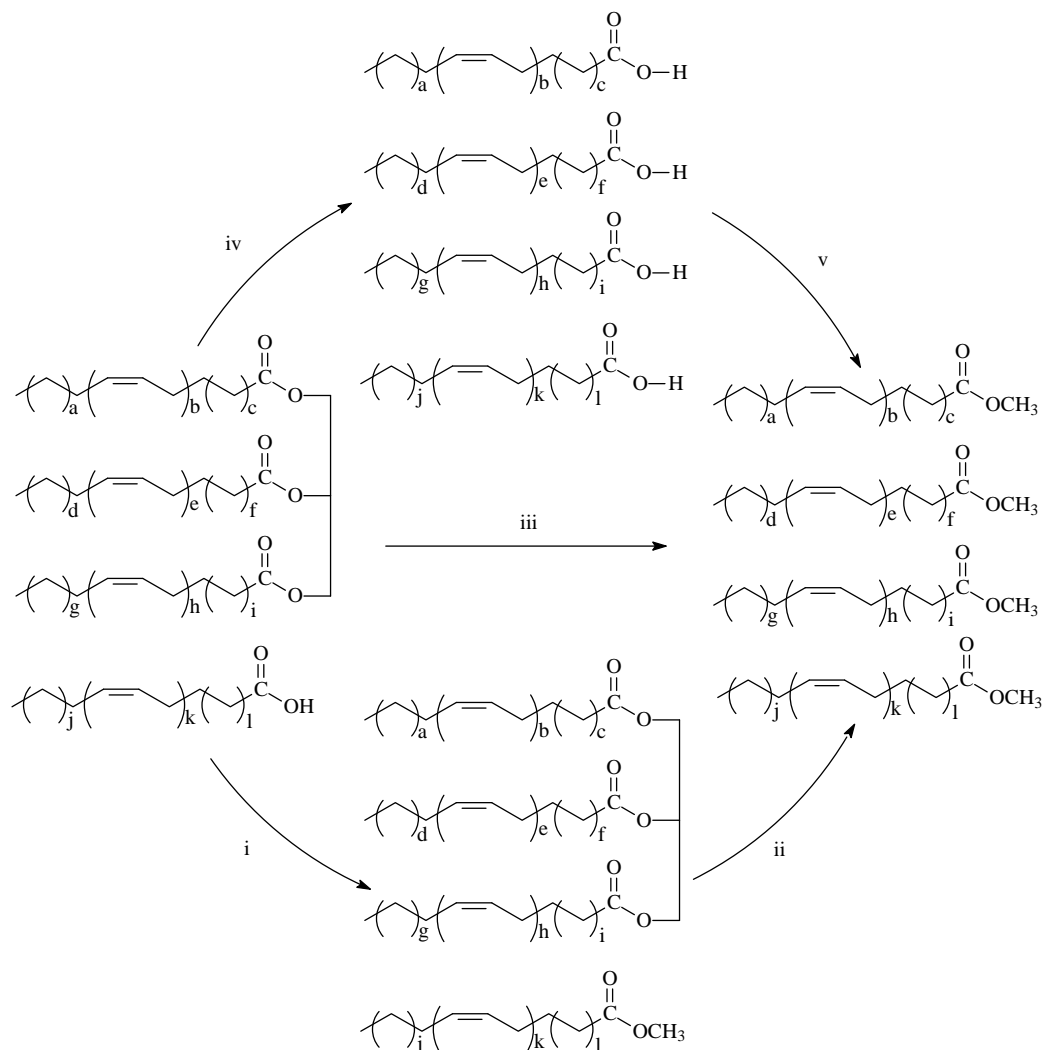
No intuito de resolver o problema de usar matérias-primas com elevados teores de FA livres na indústria do biodiesel, diferentes abordagens têm sido descritas na literatura. Essas diferentes rotas de produção estão resumidas na Figura 1. Em uma abordagem clássica,<sup>18</sup> a produção de mono-ésteres de ácidos-graxo (FAME) é feita em duas etapas: (a) esterificação de FA livres usando catalisadores ácidos de Brønsted ativos para a esterificação (reação i da Figura 1), (b) alcoólise dos TAG usando catalisadores alcalinos ativos para a transesterificação (reação ii da Figura 1). Ressalta-se que entre estas duas etapas o material deve ser neutralizado e seco; além disso, que o meio reacional é altamente corrosivo nas condições de reação (geralmente temperaturas acima de 373 K). Recentemente, foi desenvolvido um processo para produzir biodiesel usando como matéria-prima um subproduto ácido proveniente da

neutralização física do óleo de dendê, contendo 80 % de FA livre e 20 % da TAG (reação iii da Figura 1).<sup>8</sup> Nesta tecnologia, depois de uma alta conversão dos FA, o biodiesel é recuperado por destilação *flash*, permanecendo como subproduto de uma mistura de TAG e FA livres que não reagiram. Em outras técnicas recentes, metanol supercrítico<sup>19</sup> ou catalisadores heterogêneos têm sido utilizados tanto para esterificação e transesterificação em uma única etapa,<sup>20-23</sup> ou em duas etapas de produção de biodiesel (veja as referências 24-27).

Uma alternativa para a conversão de substratos ricos em FA é promover a hidrólise completa dos TAG (reação iv da Figura 1) com o objetivo de converter a matéria-prima em FA que por sua vez é esterificado (reação v da Figura 1). Uma grande vantagem deste processo é a possibilidade de obter glicerina com elevado grau de pureza como co-produto e alta conversão do FA em biodiesel. Tradicionalmente a hidrólise de TAG é feita nas condições de 373-533 K, 1-70 bar, relação mássica água e TAG de 0,4-1,5 com ou sem catalisador.<sup>28</sup> Os processos mais difundidos na indústria são o descontínuo em autoclave, o Twitchell e o processo contracorrente contínuo (Colgate-Emery).<sup>29</sup> Novas metodologias para melhorar os processos de hidrólise têm sido estudadas, algumas delas envolvem o uso de enzimas,<sup>30-32</sup> sistemas sub ou supercríticos<sup>33-35</sup> e a aplicação de ultrassom.<sup>36,37</sup>

A seguir são discutidos os mecanismos mais aceitos para a reação transesterificação (tópico 2.1.1) promovida por catalisadores ácidos e básicos de Brønsted, bem como os mecanismos mais aceitos para as reações de esterificação (tópico 2.1.2) e hidrólise (tópico 2.1.3) promovidas por catalisadores ácidos de Brønsted. Catalisadores básicos de Brønsted promovem a saponificação de FAs e, portanto, são usados apenas em reações de transesterificação. São apresentadas ainda algumas peculiaridades sobre a maneira de atuação de catalisadores metálicos (tópico 2.1.4) que possuem sítios ácidos de Brønsted e/ou de Lewis ativos para as reações de transesterificação, esterificação e hidrólise.





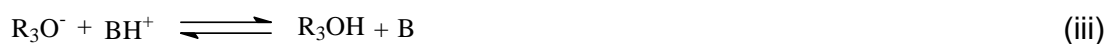
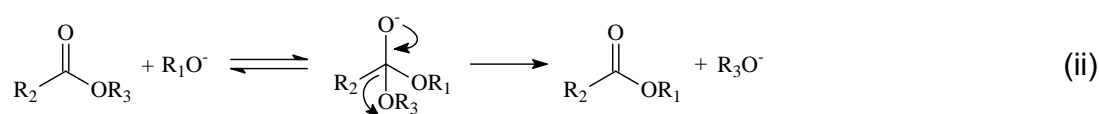
**Figura 1.** Diferentes abordagens para a produção de biodiesel usando matérias-primas com elevados teores de FA. i) esterificação; ii) transesterificação; iii) esterificação e transesterificação simultâneas; iv) hidrólise; v) esterificação.

### 2.1.1.A reação de transesterificação

Na reação de transesterificação, os óleos vegetais reagem com alcoóis de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres e glicerina

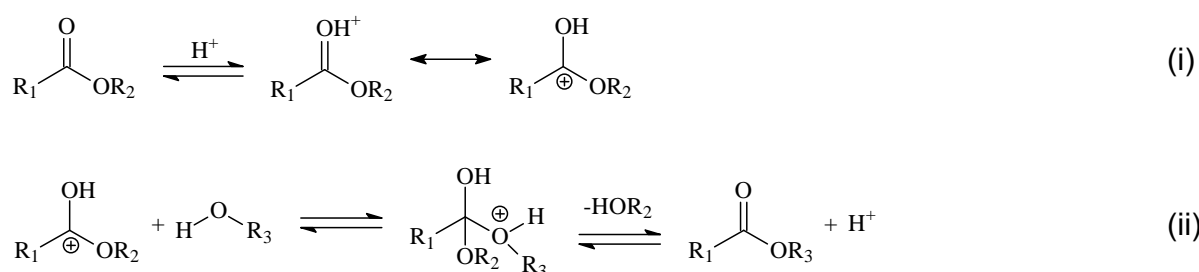
como subproduto.<sup>38</sup> O processo é composto por reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG) como intermediários.<sup>39</sup> Devido a esta reversibilidade se faz necessário um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos FA e alcoóis.<sup>38</sup>

Usualmente, o biodiesel é preparado a partir de metanol e óleos como o de soja ou de colza, utilizando ácidos como o  $H_2SO_4$  ou bases como o  $NaOH$  como catalisadores.<sup>40-42</sup> No mecanismo básico mais aceito,<sup>43</sup> a espécie ativa é um alcóxido, formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (i) da Figura 2. Então, uma carbonila de um TAG sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, reação (ii) da Figura 2, formando um intermediário tetraédrico. A partir de uma reação de eliminação formam-se o éster de mono-álcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i) da Figura 2, regenera a base de partida e produz, neste caso, um DAG. Reações similares irão ocorrer com os DAGs formados, produzindo MAGs, que formarão finalmente a glicerina.



**Figura 2.** Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted. (adaptado da ref. 38)

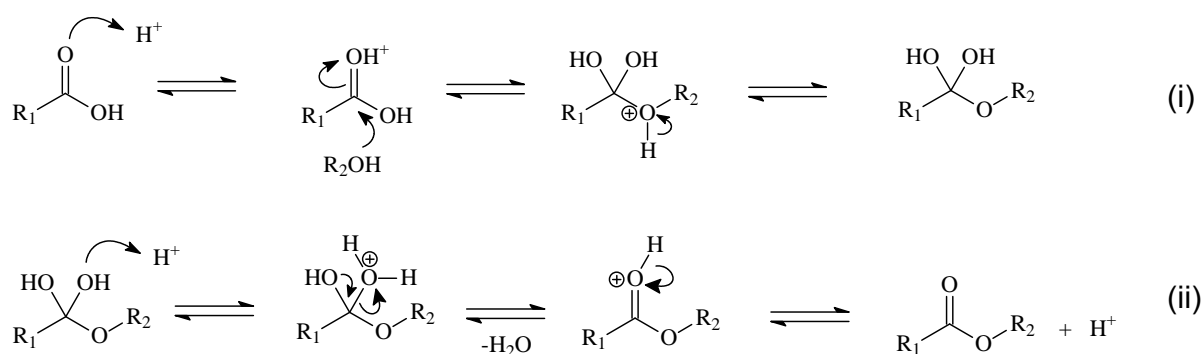
No mecanismo aceito para a reação de transesterificação de TAGs com mono-álcoois catalisada por ácidos de Brønsted,<sup>44</sup> uma carbonila de um TAG sofre um ataque ácido-base, conforme a reação (i) da Figura 3, formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico (reação (ii) da Figura 3). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um DAG e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie  $H^+$ . Por processos semelhantes serão formados os MAG e a glicerina.



**Figura 3.** Mecanismo da transesterificação de triacilglicerídeos em meio ácido (adaptado da ref. 38).

### 2.1.2.A reação de esterificação

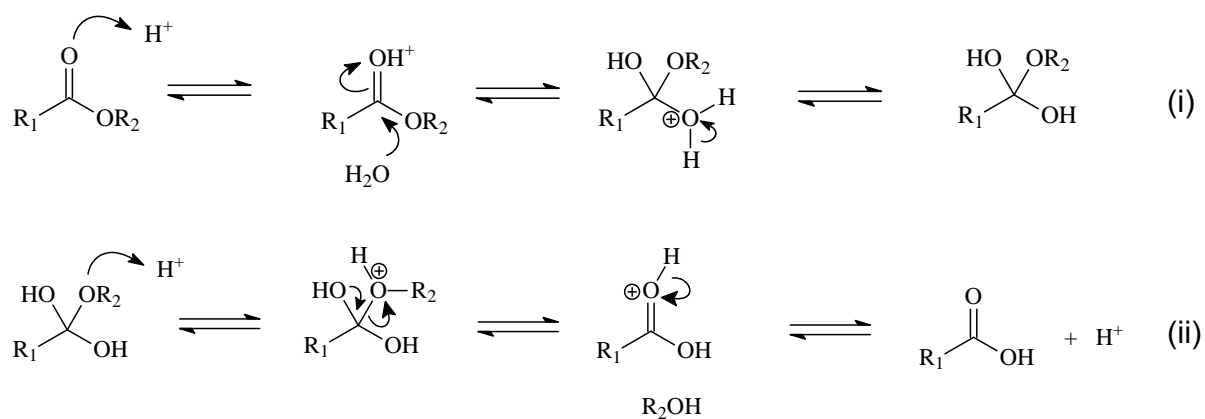
Na reação de esterificação os FAs podem ser convertidos a ésteres na presença de um catalisador ácido. O ácido de Brønsted (usualmente HCl ou  $H_2SO_4$ ) protona reversivelmente moléculas do ácido carboxílico que ficam extremamente suscetível ao ataque de um nucleófilo fraco, como um álcool, formando um intermediário tetraédrico (reação i da Figura 4). Este intermediário sofre outra protonação, conforme a reação (ii) da Figura 4, então a saída de uma água forma o éster como produto.<sup>45</sup>



**Figura 4.** Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos em meio ácido.<sup>45</sup>

### 2.1.3.A reação de hidrólise

A reação de hidrólise ocorre no sentido oposto daquilo que foi discutido para a reação de esterificação, conforme está ilustrado na Figura 5, ou seja, um éster (TAG, DAG, MAG ou FAME) na presença de excesso de água e um catalisador ácido geram ácido carboxílico e um álcool (glicerídeo) como produtos.<sup>45</sup>



**Figura 5.** Mecanismo da hidrólise de ésteres em meio ácido.<sup>45</sup>

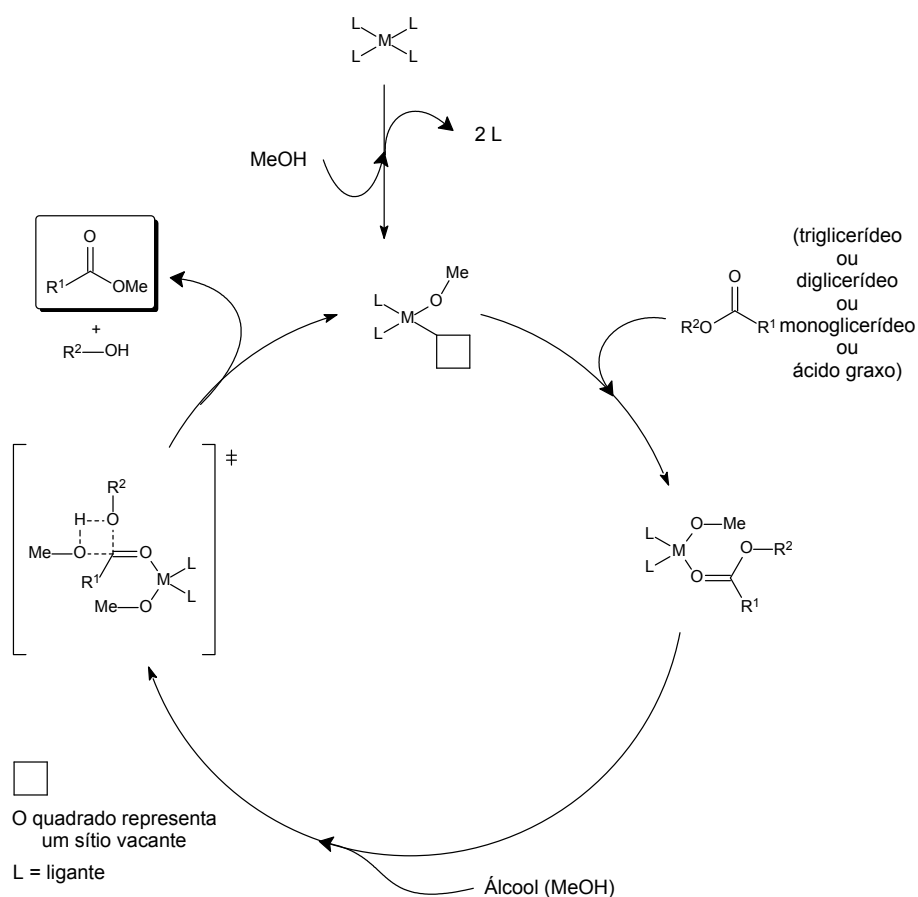
### 2.1.4. Catalisadores ácidos metálicos

Recentemente, nosso grupo de pesquisa e outros pesquisadores temos relatado novos precursores catalíticos metálicos que apresentam excelente desempenho em reações com vistas à obtenção de biodiesel. Alguns complexos metálicos (incluindo  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), que utilizam pironato, acetilacetato e acetato como ligantes, foram testados com sucesso como catalisadores ácidos de Lewis. Estes complexos foram capazes de gerar o produto desejado com rendimento elevado e em curto tempo de reação.<sup>26,27</sup> Ao final do processo, a glicerina pode ser facilmente separada do sistema racional. Na tentativa de melhorar o potencial de reutilização do sistema catalítico, a espécie catalítica foi suportada em líquidos iônicos baseados em imidazólio.<sup>28</sup> Os melhores resultados foram obtidos utilizando o líquido iônico tetracloro-indato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI}.\text{InCl}_4$ )<sup>29</sup> com o catalisador de estanho acima mencionado. O mecanismo de atuação do catalisador foi investigado através de Espectrometria de Massa com Ionização por *Electrospray*, na tentativa de interceptar e caracterizar os intermediários carregados do ciclo de reação proposto (Figura 6). Os resultados corroboram o mecanismo proposto anteriormente semelhante ao admitido para as reações de poliesterificação com catalisadores metálicos divalentes.<sup>31,32</sup> É assumido que estes catalisadores atuam como ácidos de Lewis.

Na presença de metanol a espécie cataliticamente ativa é formada, o que permite a coordenação de uma carbonila (triglicerídeos, diglicerídeo, monoglicerídeo ou o ácido graxo). Esta coordenação aumenta a polarização da ligação C=O facilitando o ataque nucleofílico pelo álcool. As espécies assim formadas, provavelmente através de um estado de transição de quatro centros,<sup>31,33</sup> geram biodiesel (éster).

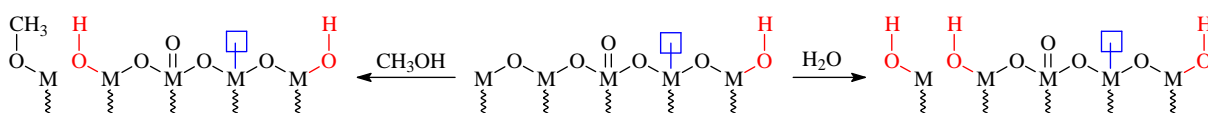
Outros sistemas catalíticos com materiais metálicos têm sido extensivamente estudados. Sólidos que possuem sítios ácidos de Lewis e de Brønsted estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. Alguns dos materiais testados com elevada atividade catalítica para as reações de esterificação e/ou transesterificação e potencial de reciclo são óxido de estanho<sup>46</sup> e

zinco,<sup>47</sup> óxidos mistos de zinco e lantânio<sup>48</sup> ou do tipo  $(Al_2O_3)_4(SnO)$  e  $(Al_2O_3)_4(ZnO)$ ,<sup>26</sup> zeólitas com diferentes razões Si/Al ou impregnada com  $La^{3+}$ ,<sup>49,50</sup> e zircônia tungstenada.<sup>51,23</sup> Há relato ainda do uso de zircônia tungstenada na hidrólise de triglicerídeos.<sup>52</sup>



**Figura 6.** Ciclo catalítico para reações de esterificação ou transesterificação na presença de catalisador metálico divalente ( $M^{2+}$ ), que atua como ácido de Lewis.

Para uma melhor racionalização da ação destes catalisadores, é apresentada na Figura 7 a representação dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted presentes na superfície de óxidos metálicos ácidos. Sua estrutura é formada pela espécie metálica (positiva) responsável pela acidez de Lewis, e o oxigênio (negativo) já protonado ou que pode ser protonado na presença de álcool ou água.<sup>53</sup> A atuação catalítica nos sítios ácidos de Lewis segue o que foi exposto na discussão desta sessão, e a atuação dos sítios ácidos de Brønsted é coerente com o que foi exposto nas sessões anteriores.



**Figura 7.** Representação dos sítios ácidos de Lewis (azul) e de Brønsted (vermelho) em sistemas catalíticos de óxidos metálicos ácidos.

Comumente a acidez de Lewis está associada a sistemas apróticos provenientes da interação com metais de transição, através da capacidade de seus orbitais *d* incompletos em receber elétrons. É desejável que os sítios de Lewis interajam com uma carbonila possibilitando um ataque nucleofílico, entretanto a acidez do sítio de Lewis não deve dificultar a dessorção das moléculas graxas da superfície. Por outro lado nos sítios ácidos de Brønsted ao doar prótons, não raro, ocorrem fenômenos de lixiação da espécie catalítica. Estes fatores são determinantes na eficiência de catalisadores ácidos metálicos.

## 2.2. Precursores catalíticos magnéticos

Nos últimos anos os compostos magnéticos têm ganhado relevância na área de catálise. Diversos estudos relatam precursores catalíticos com óxidos metálicos que

também possuem propriedades magnéticas, e apresentam aplicações em muitos processos com elevadas demandas das indústrias petroquímica, farmacêutica e alimentícia. Alguns sistemas estudados envolvem o uso de materiais magnéticos como suporte para as espécies cataliticamente ativas, e sua aplicação em reações de hidrogenação,<sup>54-59</sup> epoxidação,<sup>60</sup> acoplamento cruzado (Suzuki,<sup>61-63</sup> Heck<sup>75</sup> e Sonogashira<sup>64</sup>), oxidação,<sup>65,66</sup> e fotodegradação<sup>67,68</sup>. Há também estudos de nanocompósitos magnéticos usados para carrear enzimas<sup>69,70</sup>. Além de serem usadas como suporte, as próprias nanopartículas magnéticas tem demonstrado atividade catalíticas para reações de oxidação<sup>71,74</sup> e alquilação<sup>72,73</sup>. Estes materiais magnéticos nanoestruturados tem sido aplicados a catálise, pois permitem a separação magnética do catalisador do meio reacional e possuem elevada área superficial, que geralmente aumenta a eficiência catalítica.<sup>74-76</sup> Além disso, deve ser mencionado que a performance do catalisador é sensível ao tamanho da partícula, uma vez que as propriedades superficiais e eletrônicas podem variar muito no intervalo da nanoescala.<sup>77,78</sup>



# **Capítulo 3**

## **Metodología**

### 3. Metodologia

#### 3.1. Geral

Todos os reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores foram obtidos de fontes comerciais e usados sem prévia purificação. O óleo de soja refinado foi usado no estado obtido da fonte comercial (Soya). Em alguns experimentos utilizou-se FAs de soja obtidos pela saponificação do óleo de soja com hidróxido de sódio seguida da acidificação com ácido clorídrico; o material obtido foi lavado com água destilada e seco com sulfato de magnésio. O óleo de macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.) foi obtido de maneira artesanal pela prensagem da polpa da fruta. Foi utilizada água destilada nos experimentos de hidrólise, e o metanol (Cromoline, 99,8 %) usado nos experimentos de esterificação e transesterificação foi previamente seco com sulfato de magnésio. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi obtido da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração-CBMM e usado sem prévia purificação. Os compostos  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdSO}_4$  e  $\text{CdS}$  foram usados na forma obtida de fontes comerciais (Merck).

#### 3.2. Síntese dos catalisadores

Os precursores catalíticos foram preparados seguindo procedimentos descritos na literatura. Os óxidos mistos com alumina de metais ácidos e básicos (Sn, Zn, Mn, Zr, Ti, Sr e Ba) foram preparados por co-precipitação seguida pela calcinação a 773 K por 4 h do material obtido.<sup>26</sup> Os ácidos minerais  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foram quimicamente adsorvidos em  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pelo tratamento com os ácidos por 48 h, seguida pela ativação térmica a 283 K por outras 48 h.<sup>79</sup> A síntese dos complexos metálicos envolveu a desprotonação dos ligantes pirona, quinona ou acetiacetona em solução aquosa de NaOH, seguida pela coordenação ao cátion dos metais  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$  ou

$\text{Cd}^{+2}$ , conforme metodologias descritas na literatura.<sup>46,80</sup> O SnO foi obtido por calcinação do acetilacetato de estanho previamente obtido a 773 K por 24 h de acordo com o descrito na literatura.<sup>46</sup> O  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  foi sintetizado pelo tratamento do CdO com ácido acético seguido pela evaporação do excesso de ácido.

Foram sintetizados óxidos magnéticos mistos de estanho/ferro e cádmio/ferro, chamados a partir daqui de OEF e OCF, respectivamente. O procedimento de preparação envolveu a coprecipitação em solução alcalina de  $\text{CdCl}_2$  ou  $\text{SnCl}_2$  com  $\text{FeCl}_3$ , baseado em uma adaptação de método descrito na literatura.<sup>81</sup> Uma solução contendo a proporção de 2:1 v/v de  $\text{FeCl}_3$  ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{CdCl}_2$  ou  $\text{SnCl}_2$  ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi rapidamente adicionada a 1 L de solução aquosa de NaOH ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a 373 K, sob vigorosa agitação, permanecendo nestas condições por 2 h. O precipitado foi lavado com água destilada para remover o excesso de íons, então tratado com solução de  $\text{HNO}_3$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e lavado com água destilada até atingir a neutralidade da solução sobrenadante. Por fim o sólido foi seco e então ativado termicamente a 573 K por 4 h.

### 3.3. Caracterização dos catalisadores

A determinação das áreas superficiais, diâmetro e volume de poros dos catalisadores foi feita com base em experimentos de adsorção de nitrogênio conduzidos em um equipamento QUANTACHROME NOVA 2200. As amostras foram preparadas aquecendo a 573 K sob pressão reduzida. As análises da acidez superficial foram realizadas por dessorção de amônia por temperatura programada (TPD- $\text{NH}_3$ ) em um equipamento CHEMBET 3000 da Quantachrome com um detector de condutividade térmica. A amostra foi aquecida a 673 K sob fluxo contínuo de hélio ( $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), em seguida a amônia foi adsorvida em temperatura constante de 373 K e o sinal TPD foi obtido em uma rampa de  $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um difratômetro Bruker D8-Focus Discover (radiação de 1,540562 Å, 40 kV e 30 mA). Experimentos de ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) foram usados para determinar o teor de cádmio (em 228,80 nm), estanho (em 189,99 nm) e ferro (em 259,95 nm) nos sólidos usados como precursores catalíticos. As amostras foram digeridas em água-régia a quente e analisadas usando um ICP Spectroflame modelo FVM03 (pressão do nebulizador de 38 psi; fluxo do gás auxiliar de 0,5 L/min; fluxo de injeção da amostra de 1 mL/min, e potência do gerador de RF de 1,1 kW).

Os espectros Raman foram obtidos em um sistema Renishaw InVia equipado com um microscópio com uma objetiva de 50x usada para focar o laser na amostra. Os espectros foram obtidos com laser de He/Ne refrigerado a ar com excitação em 632,8 nm. A potência do laser foi ajustada de modo a evitar a decomposição da amostra.

### **3.4. Experimentos catalíticos**

Os experimentos catalíticos foram conduzidos em um reator de aço PARR 5500 SERIES COMPACT REATOR de 100 mL, com controlador PARR 4843 de temperatura, pressão e agitação mecânica (ver Figura 8). As reações foram conduzidas sob agitação constante (800 rpm), em diferentes temperaturas, aferindo-se as respectivas pressões de cada experimento. Os reagentes foram colocados ao mesmo tempo no reator, permanecendo sem agitação até que o sistema atingisse a temperatura desejada; neste ponto os tempos reacionais começaram a ser registrados.

Diversos parâmetros reacionais foram modificados (razão molar dos substratos, temperatura, tempo e quantidade de catalisador) no estudo das reações. Note que o reator não foi pressurizado, entretanto a pressão dos experimentos (pressão de vapor do sistema) variou de acordo com temperatura reacional. Foram registradas as pressões de equilíbrio, as quais variaram de 1,2 a 18,6 bar dependendo do experimento em questão.



**Figura 8.** Reator e controlador utilizados nos experimentos catalíticos.

Foram conduzidos experimentos de reciclo dos precursores catalíticos magnéticos. Os sólidos (OEF e OCF) foram separados magneticamente do meio reacional. O sistema reacional foi submetido a um forte campo magnético produzido por um ímã de neodímio por 15 min a fim de garantir a máxima recuperação. Em seguida o material magnético foi reintroduzido no reator juntamente com nova carga de reagentes.

### **3.5. Análise dos produtos reacionais**

Os produtos das reações de hidrólise e transesterificação foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) em um cromatógrafo Shimadzu CTO-20A (detector UV-vis,  $\lambda = 205$  nm) equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4,6 mm i.d.). Foram usados em todos os experimentos um volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$  e um fluxo de solvente de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A temperatura da coluna foi mantida constante a 313 K. Todas as amostras foram dissolvidas em 2-propanol–

hexano (5:4, v:v). Um gradiente binário de 18,5 min: 100 % de metanol em 0 min, 50 % de metanol e 50 % de 2-propanol–hexano (5:4, v:v) em 10 min, em seguida uma eluição isocrática com a mesma composição nos últimos 8,5 min.<sup>82</sup> Todos os solventes foram filtrados em um filtro Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  antes do uso.

As reações de esterificação foram analisadas por titulação de acordo com o método padrão da American Oil Chemists' Society AOCS Cd3d63.<sup>83</sup> O rendimento reacional ( $Y\%$ ) foi determinado pela relação entre o índice de acidez dos produtos ( $A_p$ ) e dos reagentes ( $A_r$ ), de acordo com a Equação 1.

$$Y\% = \left(1 - \frac{A_p}{A_r}\right) \times 100. \quad (1)$$

O teor de ferro, estanho e cádmio de alguns produtos reacionais foram também analisados por ICP-AES para avaliar o grau de lixiviação do catalisador no sistema reacional estudado. O procedimento de abertura da amostra consistiu em adicionar consecutivamente 1 mL de  $\text{HNO}_3$ , 1 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 1 g da fase orgânica a 373 K. Novas quantidades dos reagentes foram adicionadas assim que cessassem a evolução de gases até a obtenção de soluções homogêneas.

# **Capítulo 4**

## **Resultados**

## **4. Discussão dos Resultados**

### **4.1. Estudo de precursores catalíticos não magnéticos em reações de hidrólise, esterificação e transesterificação**

#### **4.1.1. Hidrólise de óleo de soja refinado**

Inicialmente foi feita uma varredura de diversos catalisadores para a hidrólise de óleo de soja com intuito de comparar a atividade catalítica deles e os resultados estão sumarizados na Tabela 2. É possível observar que compostos oxigenados de cádmio apresentaram alta atividade catalítica para promover a hidrólise do óleo de soja e que há diferenças na atividade deles de acordo com a natureza do catalisador. De fato, os melhores resultados foram obtidos com os complexos acetato de cádmio (entrada 19, Tabela 2), pironato de cádmio (entrada 18, Tabela 2), acetilacetato de cádmio (entrada 20, Tabela 2), e óxido de cádmio (entrada 22, Tabela 2). Para os outros compostos metálicos, incluindo cloreto, sulfato e sulfeto de cádmio, foram obtidas baixas atividades.



**Tabela 2.** Rendimento de todos os catalisadores testados na reação de hidrólise de óleo de soja.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Rendimento (% de FA)	Entrada	Catalisador	Rendimento (% de FA)
1	-	1	14	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).n(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	2
2	SnO	2	15	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).n(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	1
3	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SnO)(ZnO)	2	16	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).n(HNO <sub>3</sub> )	2
4	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SnO) <sub>2</sub>	3	17	Hg(C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7
5	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (MnO) <sub>2</sub>	4	18	Cd(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21
6	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (ZrO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2	19	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	13
7	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2	20	Cd(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10
8	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (ZnO) <sub>2</sub>	1	21	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1
9	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (SrO) <sub>2</sub>	3	22	CdO	22
10	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (BaO) <sub>2</sub>	1	23	CdCl <sub>2</sub>	1
11	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (MgO) <sub>2</sub>	1	24	CdSO <sub>4</sub>	4
12	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (CdO) <sub>2</sub>	5	25	CdS	4
13	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1			

<sup>a</sup> Condições: 5 g de água; 10 g de óleo de soja e 0,1 g de catalisador a 433 K; 4,7 bar; durante 1 h.

Uma vez que o CdO apresentou o melhor resultado, ele foi utilizado nos estudos subsequentes. O primeiro parâmetro avaliado foi o efeito da quantidade de CdO na hidrólise de óleo de soja que está representado na Tabela 3. Note que todos os outros parâmetros reacionais (quantidades de óleo de soja e água, tempo de reação e temperatura) foram mantidos constantes. Constatou-se que os rendimentos reacionais

aumentaram quando maiores quantidades de CdO foram usadas, mas como era esperada, a relação entre o rendimento reacional e a quantidade de catalisador não é linear. Este fenômeno ocorre porque para altas concentrações de sítios catalíticos, outro parâmetro, como a difusão de massa, está provavelmente controlando a taxa de reação.

**Tabela 3.** Reação de hidrólise do óleo de soja com diferentes quantidades de CdO.<sup>a</sup>

Entrada	CdO (g)	Rendimentos (% FA)
1	0,05	13
2	0,1	25
3	0,2	40
4	0,4	49

<sup>a</sup> Condições: 5 g de água; 10 g óleo de soja a 433 K; 4,7 bar; durante 1 h.

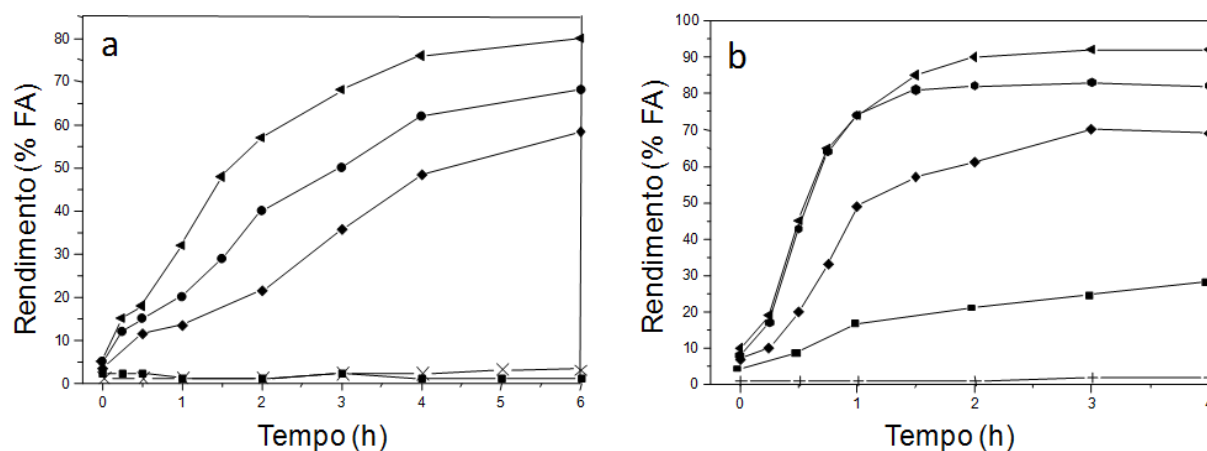
Foram feitas reações com CdO como catalisador sob as mesmas condições para avaliar o efeito da temperatura. Alguns resultados preliminares do estudo sobre o efeito da temperatura estão sumarizados na Tabela 4. Em baixas temperaturas e pressões, óleos e gorduras são poucos solúveis em água e, assim, a hidrólise é muito lenta. Quando a água está próxima ao seu ponto crítico, ela é capaz de solubilizar a maioria dos compostos orgânicos e, então a reação ocorre rapidamente.<sup>34</sup> Apesar de ainda estar em uma condição subcrítica, dentro desta faixa de temperatura, foi observada uma grande variação no rendimento reacional. É importante enfatizar que na ausência de catalisador apenas 6 % de ácido graxo foi detectado na reação conduzida a 473 K por 1 h e 13,6 bar.

**Tabela 4.** Reação de hidrólise do óleo de soja a diferentes temperaturas.<sup>a</sup>

Entrada	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Rendimentos (% FA)
1	393	1,8	13
2	413	2,3	16
3	433	4,7	25
4	453	12,2	50
5	473	13,6	70

<sup>a</sup> Condições: 5 g de água, 10 g de óleo de soja, durante 1 h, 0,1 g de CdO.

Está estabelecido na literatura que a reação de hidrólise ocorre na fase orgânica em três etapas consecutivas e reversíveis quando são formados como intermediários DAGs e MAGs, resultando em uma molécula de FA em cada etapa.<sup>84</sup> A relação entre as quantidades de água e óleo é importante para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos e também para remover da fase orgânica o glicerol formado durante a reação.<sup>85</sup> Entretanto há um limite de excesso de água no qual este efeito deixa de ser intensificado, uma vez que a cinética da reação assume uma pseudo ordem zero para a água e também porque o glicerol formado é completamente solúvel na fase aquosa. Neste sentido, foi realizado um estudo para determinar a atividade catalítica em duas temperaturas e usando diferentes razões molares de óleo:água:CdO. Os resultados estão apresentados na Figura 9. Como pode ser observada, a temperatura afeta fortemente a atividade do catalisador. De fato, comparando os resultados obtidos para todas as razões molares óleo:água:CdO é possível concluir da Figura 9 que, usando condições similares, os rendimentos reacionais são sempre maiores a 473 K do que a 433 K para um determinado tempo.



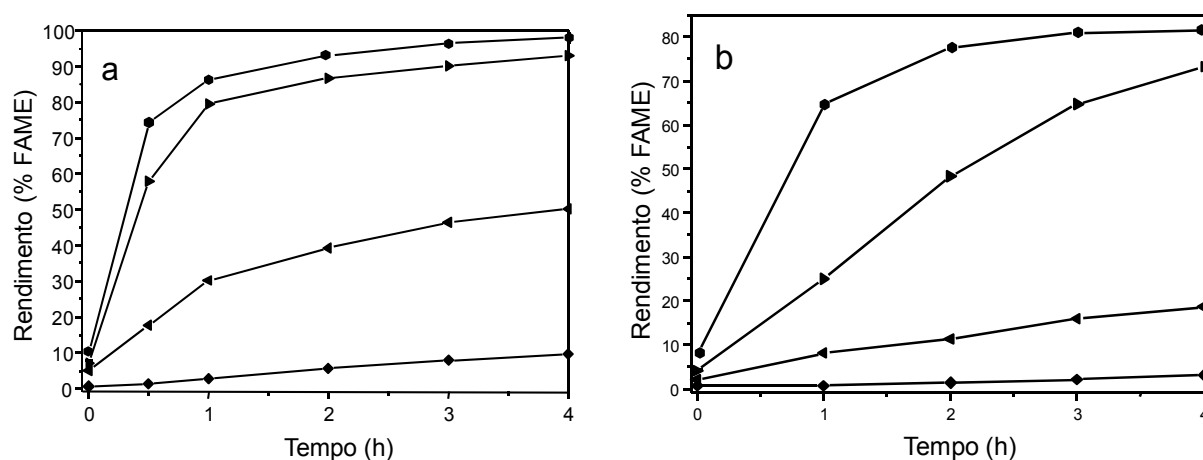
**Figura 9.** Rendimento da reação de hidrólise em função do tempo nas temperaturas de a) 433 K (4,7 bar) e b) 473 K (13,6 bar). Razão molar de óleo de soja:água: CdO de  $\leftarrow$  1:50:0,14;  $\blacksquare$  1:25:0,14;  $\blacklozenge$  1:12,5:0,14;  $\blacksquare$  1:50:sem catalisador;  $\times$  1:50:sem catalisador, na presença de 1 % FA em massa com relação ao óleo de soja;  $\text{---}+$  óleo de soja apenas (para esta condição a pressão final foi de 1,2 bar).

É importante notar que sem catalisador foram obtidos FAs nas condições estudadas da reação a 473 K. Como observado por outros autores estudando a hidrólise não catalítica de TAG,<sup>86</sup> a taxa de formação de FA é baixa no início, tornando-se gradualmente maior e então atinge um patamar. Este fenômeno sugere que após a produção de FA ele atua como um catalisador ácido de Brönsted. De acordo com Minami,<sup>86</sup> o FA é dissociado eliminando um próton que protona o oxigênio da carbonila dos TAGs, DAGs ou MAGs, favorecendo, assim, um ataque nucleofílico pela água, seguido pela desprotonação do ácido carboxílico. Apesar de ser bem conhecido que em altas temperaturas TAGs podem decompor-se levando aos seus FAs por um mecanismo intramolecular,<sup>87</sup> na ausência de água (veja a Figura 9b) não houve reação mesmo a 473 K, sugerindo fortemente que a esta temperatura não há energia suficiente para a decomposição térmica do éster, ou seja, a água deve estar presente para haver a formação dos FAs. Estudos sobre o craqueamento do óleo de canola em altas

temperaturas (até 623 K) demonstraram que a presença de vapor facilitou a hidrólise de moléculas de TAG.<sup>88</sup> Entretanto para o sistema conduzido a 433 K não houve a reação na ausência do CdO (veja a Figura 9a) o que indica que provavelmente a energia fornecida não foi suficiente para promover a hidrólise.

#### 4.1.2. Esterificação e transesterificação de ácido graxo de soja e óleo de soja refinado

Foi avaliada a atividade catalítica do óxido de cádmio para a esterificação de FAs de soja e para a transesterificação do óleo de soja e os melhores resultados estão sumarizados, respectivamente, nas Figuras 10a e 10b.

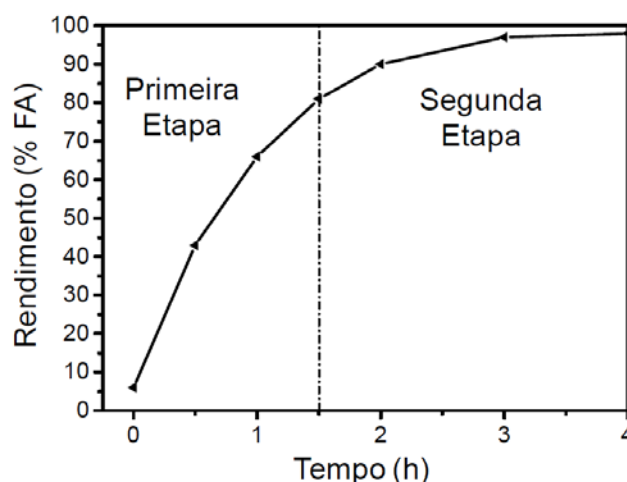


**Figura 10.** Rendimentos das reações de esterificação (a) e transesterificação (b) em função do tempo em diferentes temperaturas. Condições: 30 g FA ou TAG, 12 g metanol e 0,6 g CdO (razão molar ~ 1:11:0,14). —◆— 353 K (1,3 bar); —◄— 393 K (3,1 bar); —►— 433 K (12,2 bar); —●— 473 K (18,6 bar).

Note que foram utilizados FA de alta qualidade e óleo de soja refinado como substratos modelos. Como pode ser observado na Figura 10, o óxido de cádmio foi ativo tanto para a esterificação quanto para a transesterificação em todas as condições reacionais estudadas e sua atividade catalítica é fortemente influenciada pela temperatura reacional.

#### **4.1.3. Investigação do CdO para as reações combinadas de hidrólise, esterificação e transesterificação. Reações com ácido graxo de soja e óleo de soja refinado**

Com o intuito de avaliar o potencial do CdO na tecnologia de hidro-(trans)-esterificação, mencionada na introdução (ver Figura 1), continuamos a investigação combinando estas três reações. Como mencionado na análise da Figura 9, a condição ótima encontrada para a reação de hidrólise foi de 473 K com razão molar de óleo de soja, água e CdO de 1:50:0,14, respectivamente, haja vista que o rendimento reacional em FA foi de até 92 % em apenas 2 h. Contudo foi possível obter rendimentos maiores em FA promovendo a reação de hidrólise em duas etapas (veja a Figura 11) usando estas condições otimizadas. Na primeira etapa os reagentes e o catalisador foram colocados dentro do reator e a reação foi conduzida por 1,5 h, atingindo um rendimento de 80 % em FA. Então a fase orgânica com os FA, superior, foi separada da fase aquosa com o glicerol, inferior, em um funil de separação e lavada com água destilada para garantir a completa remoção da glicerina. Na segunda etapa, apenas a fase orgânica obtida na primeira etapa foi novamente colocada no reator junto com a quantidade de água necessária para manter a mesma razão molar nas duas etapas do experimento. Assim foi obtida uma conversão de 97 % em FA em um total de 3 h de reação, atingindo um patamar de 98 % em 4 h de reação.

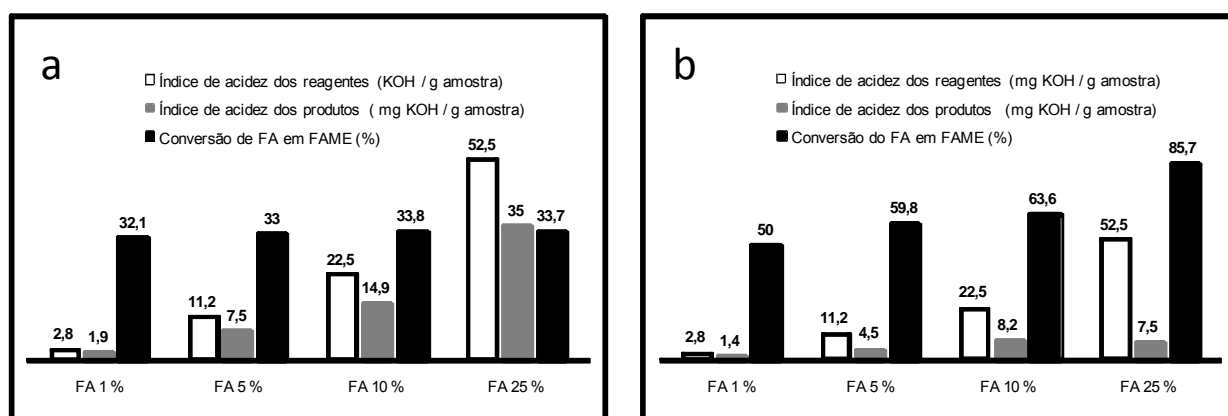


**Figura 11.** Reação de hidrólise em duas etapas a 473 K (13,6 bar). Razão molar de óleo de soja:água: CdO de 1:50:0,14. Note que entre as duas etapas a fase água / glicerina foi removida e uma nova carga de água foi introduzida no reator.

Então, o material obtido com cerca de 98 % de FA após o experimento de hidrólise em dois estágios foi usado como matéria-prima para a etapa subsequente de esterificação. Inicialmente este material foi lavado com água destilada para garantir a remoção completa da glicerina proveniente do estudo prévio e a água foi removida sob pressão reduzida, uma vez que a presença dela é indesejável em reações de esterificação. Após este tratamento a etapa de esterificação foi conduzida a 433 K com uma razão molar de aproximadamente 1:11 de FA:metanol. Foram obtidos 82,2 % de conversão do FA em FAME em 2 h. Note que o catalisador foi adicionado apenas na primeira reação de hidrólise.

Além disso, o CdO foi também usado em outro experimento para esterificar os FA-livres em soluções preparadas de FA e óleo de soja refinado. Na Figura 12 estão sumarizados os resultados obtidos para a esterificação dos FA a 353 K (Figura 12a) e a 473 K (Figura 12b) das soluções de FA/óleo de soja contendo 1, 5, 10 e 25 % (em massa). Note que os rendimentos reacionais apresentados na Figura 12 foram

calculados a partir dos índices de acidez inicial e final, portanto os resultados representam apenas a esterificação dos FA-livres.



**Figura 12.** Esterificação de soluções preparadas de FA/óleo de soja (1, 5, 10, 25 % de FA em massa) a 353 K (1,3 bar) (a) e 473 K (18,6 bar) (b). Condições: 30 g TAG + FA:12 g metanol:0,6 g CdO, 3 h.

Como esperado os melhores resultados foram obtidos a 473 K, superando 85 % de rendimento reacional. Por outro lado, nestas condições reacionais (473 K) a alcólise de TAG (transesterificação) também ocorre. Assim os produtos da reação a 473 K foram analisados por HPLC, apresentando teores de FAME de 86 % (usando a solução de 1 %) a 89 % (usando a solução de 25 %), obtidos tanto pela esterificação quanto pela transesterificação.

O efeito de uma pequena quantidade de água presente no sistema foi avaliado por meio de um experimento conduzido a 473 K, que envolveu a reação do óleo de soja (30 g), metanol (12 g) e água (1,5 g), na presença de 0,6 g de CdO. Após 2 h foram obtidos 66,2 % de FAME, rendimento determinado por HPLC. O índice de acidez do produto foi 70,2 mg de KOH / g de amostra, ou seja, houve tanto a reação de transesterificação quanto a de hidrólise de TAG, gerando FAME e FA respectivamente.



Vale mencionar que seria necessário remover a água e efetuar uma segunda reação de esterificação para obter maiores níveis de FAME.

#### **4.1.4. Investigação do CdO para as reações combinadas de hidrólise, esterificação e transesterificação. Reações com óleo de macaúba**

Finalmente, o CdO foi usado como catalisador para preparar FAMEs usando a tecnologia hidro(trans)esterificação de uma amostra real de óleo vegetal altamente ácido, proveniente de uma palmácea típica do cerrado brasileiro, o óleo da polpa da Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.). Este óleo foi obtido pelo esmagamento da polpa da fruta e apresentou, como descrito pela literatura,<sup>89</sup> um alto teor de FA-livre (66 %) e composição de: ácido láurico (3 %), ácido mirístico (2 %), ácido palmítico (22 %), ácido palmitoléico (5 %), ácido margarínico (4 %), ácido esteárico (6 %), ácido oléico (53 %) e ácido linoléico (5 %). Na Tabela 5 estão sumarizados os resultados da hidrólise seguida pela esterificação (processo 1, Tabela 5), esterificação e transesterificação combinadas (processo 2, Tabela 5) ou concomitantes (processo 3, Tabela 5). Estes processos foram feitos em diversas etapas para obter altos teores dos produtos desejados, quais sejam os FAMEs. Em cada processo o óleo de Macaúba foi usado como material de partida na primeira etapa, então o material obtido foi usado como substrato para as etapas subseqüentes. Entre cada etapa o produto foi lavado com água destilada e seco sob pressão reduzida.

Em todos os casos foi possível obter altos níveis de FAME. No processo 1 as duas etapas de hidrólise geraram um produto com 98 % de FA que foram então esterificados em duas etapas gerando um produto com 98 % de FAME. O processo 2 foi realizado em três etapas de esterificação para converter os FA-livres em FAME, então os MAG, DAG e TAG foram transesterificados em mais uma etapa. O processo 3 mostrou-se mais apropriado com relação ao tempo despendido para a produção de

FAME, considerando que foram necessárias apenas duas etapas para obter um produto 98 % de FAME, entretanto este processo requer condições mais drásticas de temperatura e pressão.

**Tabela 5.** Obtenção de FAME a partir do óleo de Macaúba em processos com várias etapas.

Processo	Etapa	Composição do produto (%)		
		FA	MAG/DAG/TAG	FAME
0	Óleo de Macaúba inicial	66	34	0
1	1° hidrólise <sup>a</sup>	83	17	0
	2° hidrólise <sup>a</sup>	98	2	0
	1° esterificação <sup>b</sup>	9	1	90
	2° esterificação <sup>b</sup>	1	1	98
2	1° esterificação <sup>c</sup>	46	35	19
	2° esterificação <sup>c</sup>	5	34	61
	3° esterificação <sup>c</sup>	1	34	65
	1° transesterificação <sup>d</sup>	1	2	97
3	1° transesterificação- esterificação <sup>d</sup>	12	17	71
	2° transesterificação- esterificação <sup>d</sup>	1	1	98

<sup>a</sup> Razão molar óleo de Macaúba:água:catalisador de 1:50:0,14, a 473 K, 13,6 bar, 2 h;

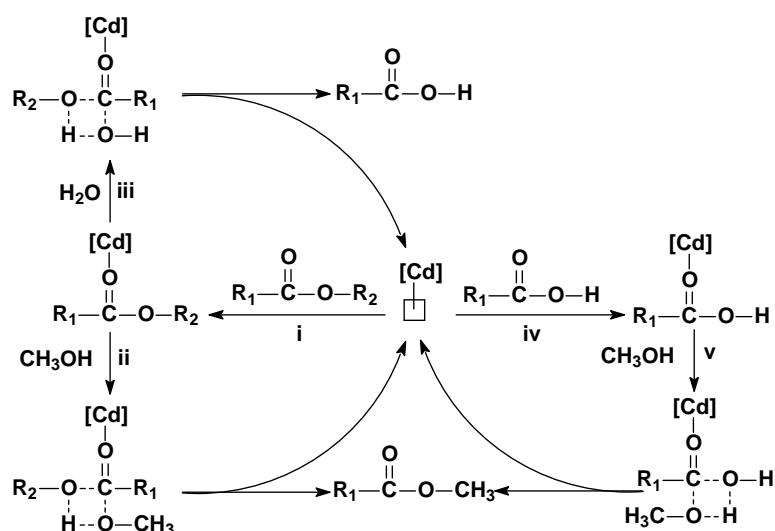
<sup>b</sup> Razão molar óleo de Macaúba:metanol:catalisador de 1:11:0,14, a 433K, 12,2 bar, 2 h;

<sup>c</sup> Razão molar óleo de Macaúba:metanol:catalisador de 1:11:0,14 a 353 K, 1,3 bar, 3 h;

<sup>d</sup> Razão molar óleo de Macaúba:metanol:catalisador de 1:11:0,14 a 473 K, 18,6 bar, 2 h.

#### 4.1.5. Aspectos mecanísticos do catalisador CdO nas reações de hidrólise, esterificação e transesterificação

Diversos complexos metálicos dos ligantes pironato e acetilacetonato são catalisadores ativos para reações de poliesterificação.<sup>80,90</sup> Alguns deles têm sido estudados para a transesterificação de óleos vegetais,<sup>46,91,92</sup> onde foi proposto um típico mecanismo ácido de Lewis; a coordenação de uma carbonila de um acilglicerídeo no sítio ácido de Lewis é a principal etapa para ativar o éster e então um ataque nucleofílico pelo oxigênio do álcool leva ao produto da transesterificação. No caso do uso do óxido de cádmio como catalisador para a hidrólise, esterificação e transesterificação é razoável assumir que ocorra um mecanismo similar, como ilustrado na Figura 13.



**Figura 13.** Aspectos mecanísticos das reações de hidrólise, esterificação e transesterificação usando cádmio como catalisador.

Uma carbonila do éster (Figura 13i) ou ácido carboxílico (Figura 13iv) coordena a um sítio vacante da espécie cataliticamente ativa, aumentando a polarização normal da carbonila. Assim, um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool (Figura 13ii ou 13v)

ou água (Figura 13iii) é promovido. Então, após a quebra e formação de ligações C-O e O-H são produzidos compostos hidroxilados (glicerídeos ou água) e mais FAME ou FA, o que completa o ciclo.

Alternativamente, a esterificação pode ocorrer segundo o mecanismo da Figura 14. O óxido de cádmio reage com o álcool, levando à formação de um alcóxido e um hidróxido que fica coordenado na espécie metálica. Então o ácido carboxílico protona a hidroxila gerando água e permanecendo coordenado ao metal. A espécie formada, provavelmente através de um estado de transição de quatro centros, gera o éster.

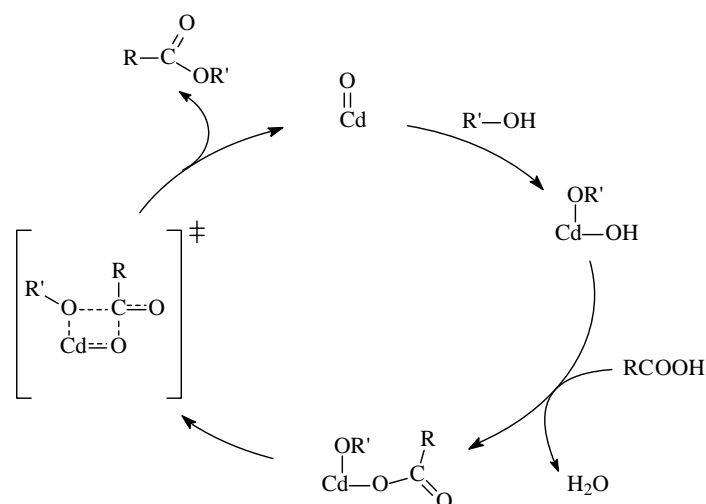


Figura 14. Mecanismo alternativo para a reação de esterificação na presença de óxido de cádmio. Adaptado da referência 93.

Este mecanismo é menos provável do que aquele ilustrado na Figura 13, especialmente quando se trata de precursores catalíticos metálicos divalentes com acidez de Lewis. Além disso, como já mencionado, há fortes evidências experimentais que corroboram a referida proposta de mecanismo apresentado na Fig. 13.

## 4.2. Estudo de precursores catalíticos magnéticos em Reações de hidrólise, esterificação e transesterificação

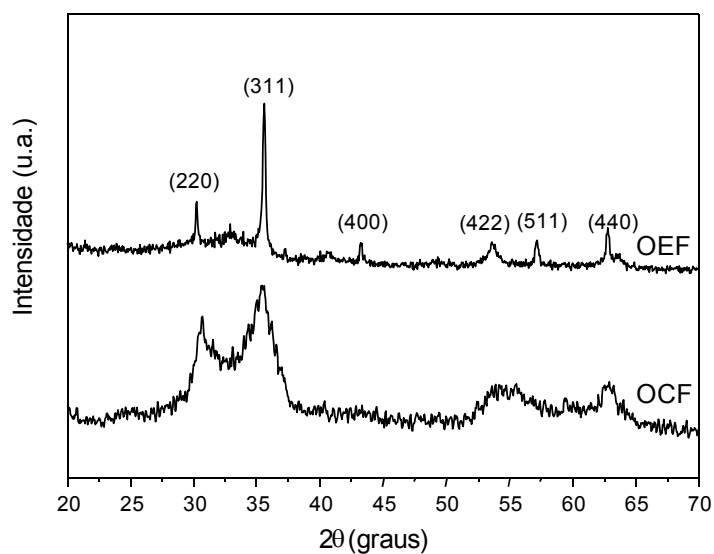
### 4.2.1. Caracterização dos óxidos magnéticos

Conforme explicitado anteriormente, foram sintetizados compostos mistos de estanho/ferro (OEF) e cádmio/ferro (OCF), que possuem propriedades magnéticas, a fim de verificar o potencial catalítico deles em processos para a obtenção de biodiesel. Os detalhes sobre o mecanismo da preparação dessa classe de materiais não foram ainda bem elucidados. Sabe-se que a dissolução de sais metálicos em água gera aqua-complexos, que hidrolizam para formar aqua-hidroxi-complexos polimerizados.<sup>81</sup> Sabe-se ainda que quando duas soluções com espécies metálicas ( $M^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ ) são misturadas com uma solução de hidróxido de sódio a quente ocorre um processo de condensação, formando um precipitado óxido bimetálico (geralmente ferritas,  $MFe_2O_4$ ). Entretanto todas estas possíveis etapas dependem dos parâmetros e condições aplicadas e podem conduzir a formação de diferentes materiais.

#### 4.2.1.1. Análise de difração de raios X

A Figura 15 apresenta os difratogramas para os óxidos OCF e OEF após a coprecipitação e o tratamento térmico. Um típico sistema de linhas característico de estruturas do tipo espinélio foi identificado para ambos os precipitados, tendo uma constante de rede próxima ao composto  $Fe_3O_4$  (*bulk*). Não foram observadas evidências de fases discretas relevantes de óxido de estanho e cádmio nas análises de DRX. Isto sugere que o estanho e o cádmio estão inseridos na estrutura do espinélio no lugar de íons Fe, gerando as ferritas dopadas  $CdFe_2O_4$  e  $SnFe_2O_4$ . A análise química corrobora este fato, uma vez que o teor de metal no material obtido no final da síntese tem uma razão molar ferro/metal divalente  $Fe/Cd = 3,7$  e  $Fe/Sn = 3,3$  para os

precipitados OCF e OEF respectivamente. Por outro lado, análises de espectroscopia Raman, que serão apresentadas mais adiante trazem evidências da existência de fases de magnetita e de hematita nestes materiais.



**Figura 15.** Análise de DRX dos óxidos cádmio/ferro (OCF) e estanho/ferro (OEF).

O tamanho médio das partículas foi determinado pela equação de Scherrer<sup>94</sup> (equação 2), onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X incidente,  $B$  é a largura a meia altura efetiva e  $\theta$  angulo do pico mais intenso, que, nesse caso, refere-se ao plano de difração (311).

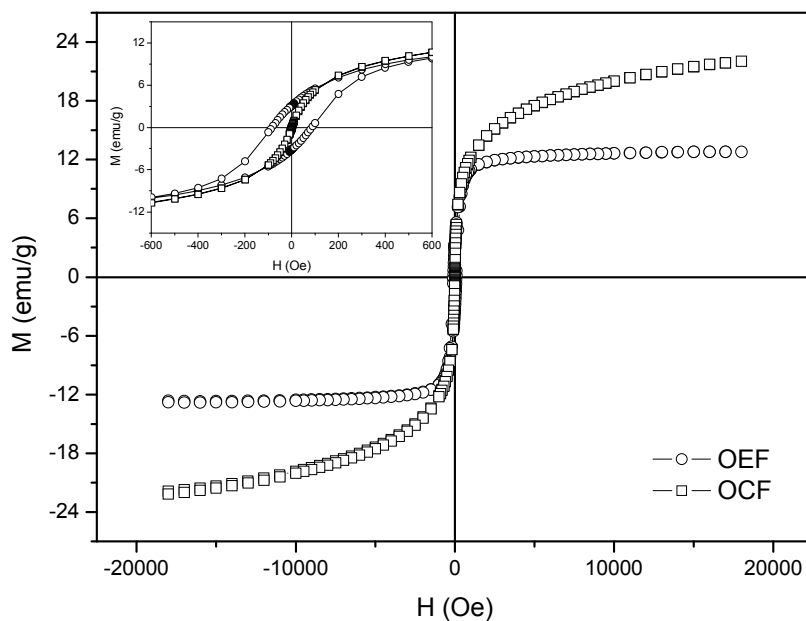
$$d_{XR} = 0.89\lambda / B \cos \theta \quad (2)$$

O diâmetro médio de partículas ( $d_{XR}$ ) para as amostras apresentadas na Figura 15, OCF e OEF, tal como determinado pela equação (2), foi de 3,5 e 34,8 nm, respectivamente.

#### 4.2.1.2. Medidas de Magnetização

Importantes características magnéticas das amostras podem ser observadas na curva de dependência da magnetização ( $M$ ) *versus* campo magnético ( $H$ ). A Figura 16 mostra o perfil de histerese das amostras, a 300 K, onde as magnetizações foram normalizadas usando a massa das amostras. A amostra OEF apresentou um perfil que evidencia um comportamento ferromagnético com valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ), Magnetização remanente ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ) de ca. de 12,8 emu/g (a  $H = 13$  kOe), 3,1 emu/g e 86 Oe, respectivamente, como demonstrado na parte ampliada da Figura 16. A relação  $M_r/M_s$  de 0,24 para as nanopartículas de OEF seguem a mesma tendência da relação  $M_r/M_s$  de 0,09, 0,11 e 0,13 para ferritas dopadas de estanho com 4, 10 e 15 nm descritas em na literatura.<sup>95</sup>

Por outro lado, a figura inserida referente ao OCF (ver Figura 16) apresenta características de superparamagnetismo deste material, com remanência e coercividade praticamente ausentes em regime de baixos campos.<sup>96</sup> Além disso, os dados indicam que o OCF não satura no intervalo de campo magnético investigado neste trabalho, atingindo uma magnetização de 22 kOe no valor máximo de campo magnético. Isso pode ser explicado considerando a pequena dimensão do OCF (cerca de 3,5 nm) e, assim, os efeitos tamanho finito e dependência da superfície de magnetização.<sup>97,98</sup>



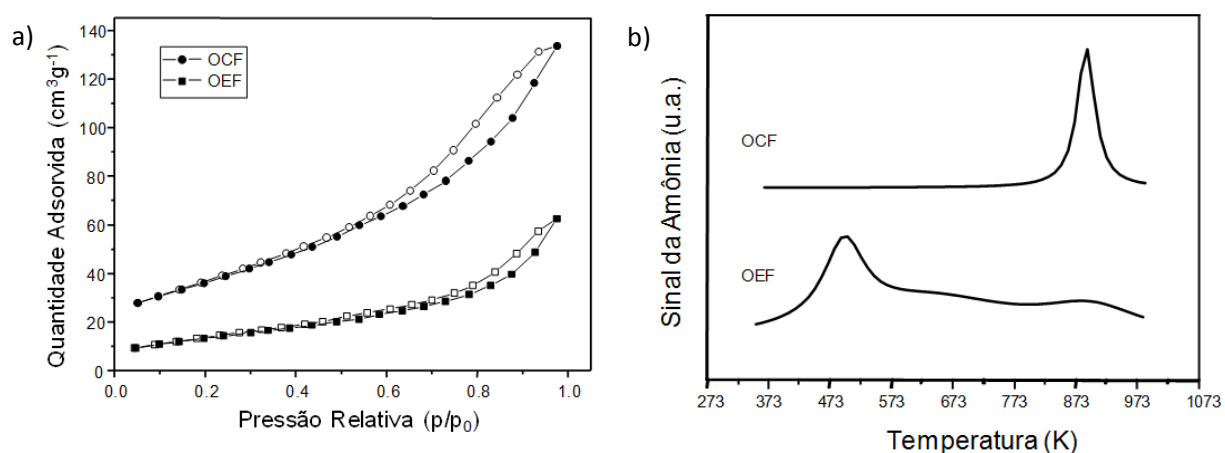
**Figura 16.** Curvas de magnetização dos óxidos de cádmio/ferro (OCF) e de estanho/ferro (OEF) a 300 K.

#### 4.2.1.3. Análises de fisissorção e quimissorção

Os resultados da análise de fisissorção são mostradas na Figura 17-a e na Tabela 6. Ambas as isotermas contêm histereses pela condensação nos poros que indicam a presença de mesoporos (diâmetro de poros entre 2 e 50 nm). Entretanto a quantidade de nitrogênio adsorvida a baixas pressões indicam a presença de microporos (diâmetro de poro menor que 2 nm) no OCF, que possivelmente são responsáveis pela alta área superficial deste sólido (veja a Tabela 6).<sup>99</sup> Além disso, o volume total de poro calculado para o OEF é cerca de duas vezes o valor calculado para o OCF. O perfil das isotermas revela também características morfológicas destes materiais; a ausência de um limite de adsorção em pressões  $p/p_0$  altas é tipicamente atribuída agregados de partículas dando origem a poros em forma fendas.<sup>99</sup>



A análise de Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH<sub>3</sub>), Figura 17-b, caracterizou a força e distribuição de sítios ácidos de acordo com a temperatura de dessorção da amônia: sítios fracos para sinal próximo a 473 K, sítios médios para sinal próximo a 673 K e sítios fortes para sinal próximo a 873 K.



**Figura 17.** a) Isotermas de fisissorção de Nitrogênio (pontos cheios - ramo de adsorção; pontos vazios - ramo de dessorção). b) Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH<sub>3</sub>).

É amplamente aceito que a dessorção por volta de 873 K refere-se apenas aos sítios ácidos de Lewis nestes materiais, ou seja as dessorções observadas em temperaturas mais baixas referem-se a sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis fracos. Assim, no OCF há apenas sítios ácidos de Lewis enquanto que no OEF há também sinais de desorção em regiões típicas de acidez média e fraca que podem ser sítios de Lewis ou de Brønsted. É relatado na literatura que, em ferroespínélios, a acidez é proveniente da ligação M-O, e o caráter básico provem da superfície (hidroxila, ânion oxigênio ou elétron preso em defeitos intrínsecos).<sup>100</sup>

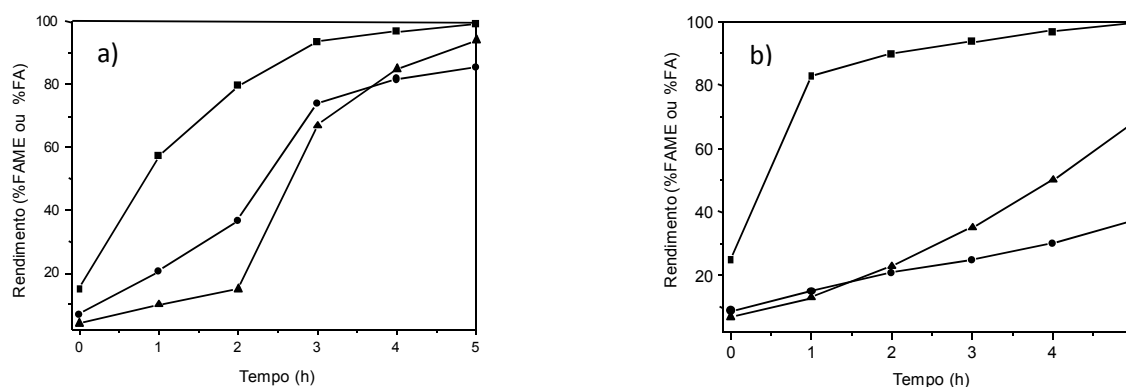
**Tabela 6.** Fisissorção de nitrogênio dos óxidos de cádmio/ferro (OCF) e estanho/ferro (OEF).

	Área Superficial <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume Total de Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Raio Médio de Poro (nm)
OCF	130,2	0,206	3,169
OEF	49,9	0,0968	3,883

<sup>a</sup> multipoint BET

#### **4.2.2. Atividade catalítica dos óxidos magnéticos na transesterificação e hidrólise de óleo de soja, e na esterificação dos ácidos graxos de soja**

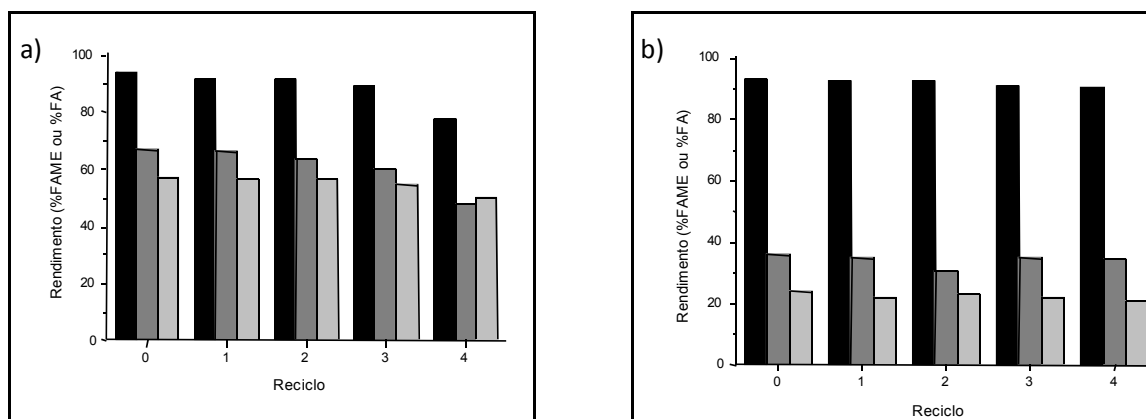
Foi investigada a atividade catalítica do OCF e do OEF na transesterificação e hidrólise dos triacilglicerídeos e na esterificação dos ácidos graxos,<sup>101,102</sup> e os resultados podem ser observados na Figura 18. Estes catalisadores são aparentemente mais ativos para a esterificação do que para a transesterificação ou hidrólise. É importante ressaltar que há uma pequena contribuição pela auto-catálise promovida pelos ácidos graxos que atuam como catalisadores ácidos de Brønsted.<sup>101,27</sup> Para avaliar o comportamento auto-catalítico dos ácidos graxos foi feita uma reação de esterificação a 473 K por 2 h sem catalisador obtendo-se 41 % de rendimento. Este resultado resalta a propriedade catalítica destes materiais magnéticos.



**Figura 18.** Reações de transesterificação (—●—), esterificação (—■—) e hidrólise (—▲—) usando: a) OCF ou b) OEF. Condições: 20 g óleo de soja ou ácidos graxos de soja, 6 g de metanol ou 20 g de água e 1 g de OCF ou OEF, a 473 K, 13,6 bar na hidrólise e 18,6 bar nos demais experimentos.

#### 4.2.3. Reações de reciclo dos óxidos magnéticos

Foram feitos experimentos para avaliar a eficiência da recuperação e do reuso dos sólidos magnéticos após as reações de hidrólise, esterificação e transesterificação. Os sólidos foram recuperados após as reações usando um ímã e reutilizados por mais quatro vezes em cada tipo de reação. Após o isolamento, os sólidos foram reintroduzidos no reator sem nenhum tratamento e uma nova carga de substrato foi adicionada. A Figura 19 revela que houve uma perda negligenciável da atividade do OEF e uma pequena e contínua desativação do OCF após o quarto reciclo.



**Figura 19.** Reações de esterificação (preto), hidrólise (cinza) e transesterificação (cinza claro) reciclando o catalisador: a) OCF; b) OEF. Condições de 20 g óleo de soja ou ácido graxo de soja, 6 g de metanol ou 20 g de água, 1 g de OCF ou OEF, 3 h, a 473 K, 13,6 bar na hidrólise e 18,6 bar nos demais experimentos.

Conforme pode ser observado na Figura 19, os catalisadores apresentaram atividade catalítica em cinco reações consecutivas e em todos os experimentos houve uma pequena perda da quantidade de catalisador inicialmente introduzido na primeira reação (veja a Tabela 7). Apesar da elevada atividade do catalisador OCF nos primeiros experimentos, houve a diminuição da atividade após os experimentos de reciclo possivelmente devido à diminuição do teor de cádmio na composição dos sólidos. A Tabela 7 traz a proporção de  $\text{Fe}^{3+}$  e o metal divalente ( $\text{Cd}^{2+}$  no OCF e  $\text{Sn}^{2+}$  no OEF), antes e depois dos reciclos, obtidos por ICP-AES. Por outro lado não foi observada diminuição da atividade catalítica do OEF nos experimentos de reciclo; e neste caso a proporção de ferro e estanho permaneceu a mesma (ver Tabela 7).

**Tabela 7.** Óxidos OCF e OEF antes e depois das reações de reciclo.

		Antes da reação	Depois da reação		
			Transesterificação	Esterificação	Hidrólise
<b>OCF</b>	Catalisador recuperado (%) <sup>a</sup>	-	79	71	74
	Razão Molar (Fe/Cd) <sup>b</sup>	3,7	10,1	50,3	67,0
	$d_{XR}$ (nm)	3,5	7,9	13,7	20,9
	$a$ (Å)	8,37	8,41	8,39	8,40
<b>OEF</b>	Catalisador recuperado (%) <sup>a</sup>	-	87	90	89
	Razão Molar (Fe/Sn) <sup>b</sup>	3,3	3,4	3,3	3,4
	$d_{XR}$ (nm)	34,8	36,2	34,7	33,3
	$a$ (Å)	8,38	8,45	8,44	8,42

<sup>a</sup> Percentual (massa) de catalisador recuperado após o quarto reciclo;

<sup>b</sup> Determinado por ICP-AES.

As mudanças na composição dos sólidos também foram acompanhadas pelas análises de ICP-AES dos produtos reacionais nos experimentos de reciclo, confirmando que houve uma relevante lixiviação de ferro e cádmio no OCF e, em contraste, uma lixiviação insignificante no OEF (Tabela 8). A perda de espécies metálicas é acentuada no primeiro reciclo abrandando-se nos demais, o que provavelmente é devido às condições químicas (acidez) e físicas (temperatura e pressão) que os materiais são submetidos durante os experimentos.<sup>103</sup> Assim, devido ao tamanho reduzido (ou seja, uma maior área de superfície) das partículas de OCF, a lixiviação é mais acentuada do

que na amostra de OEF. Além disso, em estudos preliminares a respeito da atividade catalítica de diversos catalisadores de cádmio e estanho,<sup>26,92,46</sup> foi identificado que o CdO comporta-se como um catalisador homogêneo enquanto que o SnO comporta-se como um catalisador heterogêneo para estas reações.<sup>101,46</sup>

**Tabela 8.** Teor de metal (ppm de Cd ou Sn) nos produtos reacionais dos experimentos de reciclo ilustrados na Figura 19.

Sólidos usados como precursores catalíticos	Reciclo	Transesterificação		Esterificação		Hidrólise	
		M <sup>2+</sup> (ppm)	Fe <sup>3+</sup> (ppm)	M <sup>2+</sup> (ppm)	Fe <sup>3+</sup> (ppm)	M <sup>2+</sup> (ppm)	Fe <sup>3+</sup> (ppm)
OCF	0	4831 <sup>a</sup>	893	4570 <sup>a</sup>	276	4580 <sup>a</sup>	354
	1	354 <sup>a</sup>	90	829 <sup>a</sup>	43	402 <sup>a</sup>	129
	2	139 <sup>a</sup>	57	259 <sup>a</sup>	14	67 <sup>a</sup>	110
	3	79 <sup>a</sup>	21	135 <sup>a</sup>	24	46 <sup>a</sup>	72
	4	60 <sup>a</sup>	5	85 <sup>a</sup>	6	54 <sup>a</sup>	10
OEF	0	15 <sup>b</sup>	4	20 <sup>b</sup>	7	16 <sup>b</sup>	6
	1	5 <sup>b</sup>	3	7 <sup>b</sup>	6	5 <sup>b</sup>	5
	2	4 <sup>b</sup>	1	3 <sup>b</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>b,c</sup>	0 <sup>c</sup>
	3	3 <sup>b</sup>	0 <sup>c</sup>	2 <sup>b</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>b,c</sup>	0 <sup>c</sup>
	4	0 <sup>b,c</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>b,c</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>b,c</sup>	0 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> ppm de Cádmio, determinado por ICP-AES.

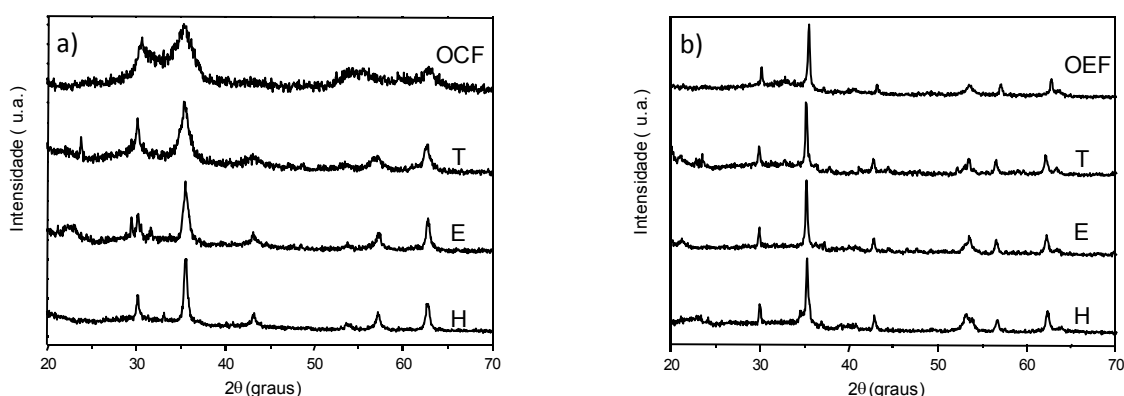
<sup>b</sup> ppm de Estanho, determinado por ICP-AES.

<sup>c</sup> Abaixo do limite de quantificação. LOQ<sub>Cd</sub> = 0,00972 ppm; LOQ<sub>Sn</sub> = 1,53 ppm; LOQ<sub>Fe</sub> = 0,0277 ppm

A variação da composição química durante os experimentos também modifica as características e o tamanho das nanopartículas como pode ser observado nos difratogramas da Figura 20. Conforme foi mencionado anteriormente, o OEF não muda significativamente sua composição (i.e. o estanho permanece na estrutura) e cerca de 10 % do sólido foi perdido após os ciclos. Neste caso, os difratogramas dos sólidos após os experimentos catalíticos mostram uma pequena melhora na cristalinidade do OEF (ver Figura 20), porém sem alterações significativas nos tamanhos de partículas e dos parâmetros de rede, como mostrado na Tabela 7. Por outro lado, a perda de cádmio durante os processos de ciclo levaram a alterações importantes nos padrões de difração do OCF, como mostrado na Figura 20. A cristalinidade do material aumentou bem como o tamanho das partículas: de 3,5 nm, antes da reação, para os valores de ca. 7,9, 13,7 e 20,9 nm após o quarto ciclo de esterificação, transesterificação e hidrólise, respectivamente. Isto foi provavelmente devido à dissolução do material na superfície de nanopartículas de OCF e reprecipitação de ferro sobre os núcleos restantes. Desta forma, a estrutura espinélio foi preservada e o tamanho cristalino aumentado.

Os espectros Raman obtidos para as amostras OCF e OEF antes da reação e depois das reações de transesterificação, hidrólise e esterificação são apresentados na Figura 21. O espectro Raman da amostra OCF antes da reação (Fig. 21a) mostrou sinais Raman em 172, 223, 370, 400, 510, 620, e 683  $\text{cm}^{-1}$ . Vale ressaltar que quando as amostras OCF são utilizadas como catalisadores nas três diferentes reações,

surgem dois sinais Raman mais intensos, um na região de  $300\text{ cm}^{-1}$  e outro próximo a  $662\text{ cm}^{-1}$ . Os sinais observados nesta região são característicos de magnetita, como já descrito na literatura. Estes resultados em conjunto com os obtidos pela análise de ICP-AES, de teor de metais nos produtos da reação (Tabela 8), são fortes evidências da formação de um óxido com diferentes fases durante a síntese do OCF. Este óxido certamente contém magnetita, como sugerido pelos sinais Raman característicos próximos a  $300$  e  $662\text{ cm}^{-1}$ , que surgem quando a amostra OCF é utilizada nas diferentes reações. Por outro lado a substituição de Fe (II) por Cd (II) na estrutura espinélio da ferrita não causaria uma mudança significativa nos fônons Raman.

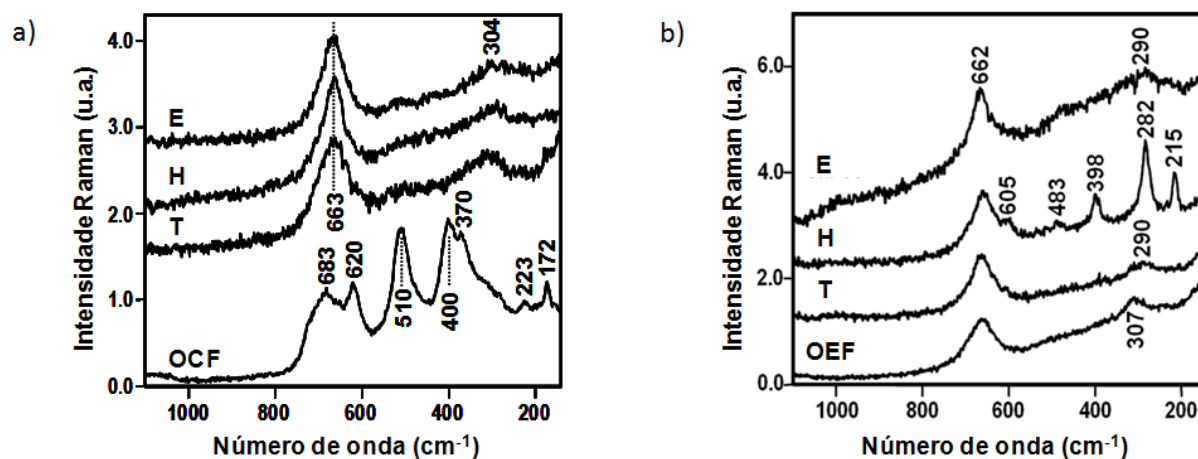


**Figura 20.** XRD dos sólidos OCF a) e OEF b) antes das reações e depois das reações de Hidrólise (H), Esterificação (E) e Transesterificação (T).

Os espectros Raman das amostras OEF antes e após as reações são apresentados na Fig. 21b. Neste caso, as principais características observadas são as



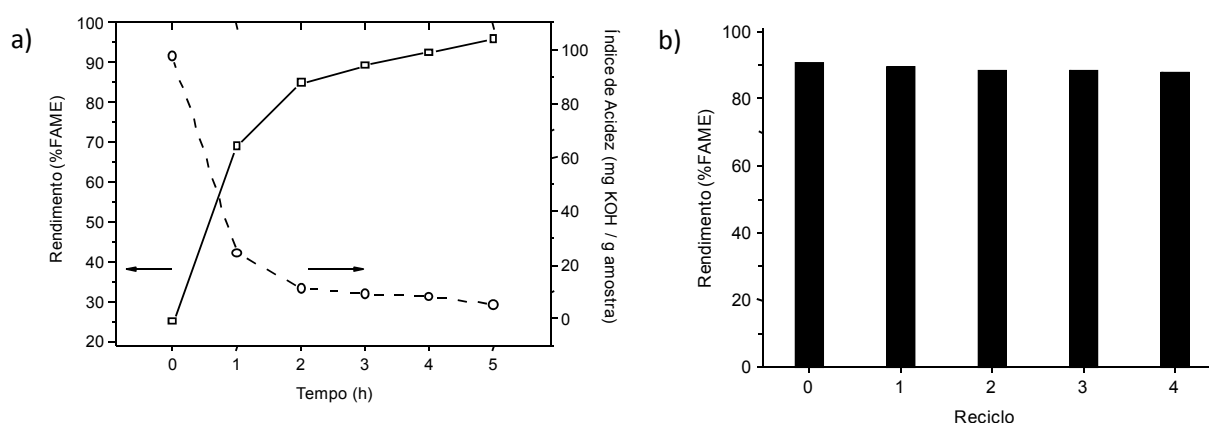
bandas atribuídas à magnetita, nas regiões próximas a 300 e 662  $\text{cm}^{-1}$ . Esta é uma observação interessante, pois novamente a substituição de Fe (II) agora por Sn (II) na estrutura espinélio da ferrita não causaria uma mudança significativa nos fônons Raman. No entanto, para as amostras utilizadas na reação de hidrólise, outros sinais Raman são observados em 215, 282, 398, 483, e 605  $\text{cm}^{-1}$ , característicos da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . É possível imaginar que a formação da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>104</sup> é devida ao aquecimento a laser. No entanto, como mencionado na parte experimental, a potência do laser foi ajustada para um nível mais baixo, justamente para evitar alterações na amostra. Como não há evidências pelas análises de DRX da formação de hematita durante a reação de hidrólise, possivelmente estes sinais Raman observados referem-se a uma pequena fase de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na amostra onde o laser incidiu.



**Figura 21.** Espectros Raman dos sólidos OCF a) e OEF b) antes das reações e depois das reações de Hidrólise (H), Esterificação (E) e Transesterificação (T).

#### 4.2.4. Utilização de substrato altamente ácido

Pelas razões discutidas na Introdução, é interessante avaliar o potencial de catalisador de estanho para a produção de biodiesel com de matérias-primas de baixa qualidade (alto teor de ácido graxos livres). Neste sentido, foi realizado um estudo com uma amostra do óleo de macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.). Na Figura 22 são mostrados os resultados obtidos após a reação do óleo de macaúba com metanol na presença de OEF.



**Figura 22.** Reações usando óleo de Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.) e metanol na presença do sólido OEF. a) Conversão de FAME e índice de acidez em função do tempo de reação; b) Conversão de FAME após 3 h por cinco cargas de substrato usando mesmo catalisador. Condições: 20 g óleo de Macaúba, 6 g de metanol, 1 g OEF, a 473 K, 18,6 bar.

Note que nós usamos apenas o OEF porque o seu desempenho foi superior quando comparado com o OCF, que apresentou menor potencial de reciclo. Vale ressaltar que neste experimento ambas as reações de esterificação e transesterificação ocorrem, haja vista que o substrato utilizado contém, além de glicerídeos, um elevado teor de ácidos graxos. Durante a reação ocorre uma diminuição no índice de acidez, mais nítida nas duas primeiras horas, atingindo uma baixa acidez, o que indica que os ácidos graxos livres são esterificados produzindo biodiesel. Por outro lado, obteve-se até 90 % de FAME depois de 3 h de reação, como resultado da transesterificação dos acilglicerídeos e da esterificação dos ácidos graxos. Após a reação, o catalisador OEF foi recuperado por separação magnética e foi reutilizado outras quatro vezes, com novas cargas de substrato. Como fica evidente na Figura 22-b, foi possível recuperar o catalisador sem perda significativa da sua atividade.

## **Conclusões**

## 5. Conclusões

Conforme o que foi exposto até o presente momento nós identificamos o potencial de aplicação do CdO como catalisador e estudamos a performance dele em diversas tecnologias relevantes para os processos de obtenção de biodiesel. Como há uma grande variedade de materiais graxos que podem ser usados como matéria-prima para a produção de biodiesel que, entretanto, demandam tecnologias específicas, o CdO foi testado e apresentou excelente atividade catalítica para as reações de hidrólise, esterificação e transesterificação. Inicialmente foi usado óleo de soja e FA de soja como materiais de partida, incluindo a simulação de substratos com alta acidez, e constatou-se atividade para estas reações. Então foi usado um substrato de uma amostra real de óleo altamente ácido proveniente de uma palmácea típica do cerrado brasileiro conhecida como Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.), com o qual foi possível obter produtos com aproximadamente 98 % de FAME em processos multi-etapas. Foi proposto o mecanismo das reações de hidrólise, esterificação e transesterificação promovidas pelo CdO.

Na mesma linha de desenvolvimento dos processos catalíticos de reações úteis para a produção de biodiesel, foram preparados óxidos mistos de cádmio/ferro OCF e estanho ferro OEF e testados nas reações de hidrólise, esterificação e transesterificação. Estes materiais demonstraram atividade catalítica, especialmente para a reação de esterificação; em apenas 1 h de reação a 473 K obteve-se cerca de 84 % de rendimento na esterificação de ácidos graxos de soja na presença do OEF. Além disso, estes óxidos apresentaram comportamento magnético, sendo o OCF ferromagnético e o OEF superparamagnético, o que permite recuperar magneticamente estes materiais após as reações. O material OEF apresentou um excelente potencial de reuso, sendo reutilizado quatro vezes em reações de reciclo sem perda da atividade catalítica. Por ter maior potencial de reuso o OEF foi testado como catalisador usando o óleo de Macaúba. Neste experimento foi possível obter cerca de 90 % de FAME em

três horas de reação, e mesmo após quatro ciclos do OEF a atividade catalítica permaneceu.

Portanto esta tese contribuiu para o desenvolvimento de tecnologias que visam o aproveitamento de matérias-primas alternativas, ou mesmo de baixa qualidade para a produção de biodiesel. A superação de entraves tecnológicos pelo desenvolvimento de processos, como os apresentados neste trabalho, viabiliza e dá sustentação aos bicompostíveis como personagens relevantes e promissores no cenário energético mundial.

## **Referências Bibliográficas**

## 6. Referências bibliográficas

1. Goldemberg, J.; Coelho, S. T.; Nastari, P. M.; Lucon, O.; *Biomass and Bioenergy* **2004**, 26, 301.
2. Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; *Energy Policy* **2007**, 35, 5393.
3. Tilman, D.; Socolow, R.; Foley, J. A.; Hill, J.; Larson, E.; Lynd, L.; Pacala, S.; Reilly, J.; Searchinger, T.; Somerville, C.; Williams, R.; *Science* **2009**, 325, 270.
4. Sinclair, T. R.; *American Scientist* **2009**, 97, 400.
5. Suarez, P. A. Z.; *Natural Resources Forum* **2009**, 33, 172.
6. <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/>, acessado em maio de 2011.
7. Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 537.
8. Aranda, D. A. G.; Antunes, O. A. C.; *WO 2004096962*, **2004**.
9. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 768.
10. Chisti, Y.; *Biotech. Adv.* **2007**, 25, 294.
11. [http://www.abiove.com.br/palestras/abiove\\_pal\\_biodiesel\\_01jun06.pdf](http://www.abiove.com.br/palestras/abiove_pal_biodiesel_01jun06.pdf), acessado em maio de 2011.
12. Bhering, L.; *Biodieselbr* **2010**, Ago/set, 60.
13. Moretto, Eliane. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, Varela, **1998**.
14. Bellaver, C.; *Revista Biodiesel* **2008**, 26, 17.
15. Chavanne, G. ; *BE 422,877 1937 (CA 1938, 32, 4313)*.
16. Ma, F. R.; Clements, L. D.; Hanna, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3768.
17. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 1638.



18. Keim, G. I.; *US pat. 2,383-601* **1945**. (CA 40, 4617).
19. Kusdiana, D.; Saka, S.; *J. Chem. Eng. Jpn.* **2001**, *34*, 383.
20. Yan, S.; Salley, S. O.; Simon, K. Y.; *Appl. Catal. A* **2009**, *353*, 203.
21. Sreeprasanth, P. S.; Srivastava, R.; Srinivas, D.; *Appl. Catal. A* **2006**, *314*, 148.
22. Li, J.; Wang, X. H.; Zhu, W. M.; Cao, F. H.; *Chemsuchem* **2009**, *2*, 177.
23. Suwannakarn, K.; Lotero, E.; Ngaosuwan, K.; Goodwin Jr., J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2810.
24. Park, Y. M.; Lee, D. W.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y.; *Catal. Today* **2008**, *131*, 238.
25. Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.; *Fuel* **2007**, *86*, 906.
26. Macêdo, C. C. S.; Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Tavares, A. P.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1291.
27. Mello, V. M.; Pousa, G. P. A. G.; Dias, I. M.; Suarez, P. A. Z.; *Fuel Processing Technol.* **2011**, *92*, 53.
28. Patil, T. A.; Butala, D. N.; Raghunathan, T. S.; Shankar, H. S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 727.
29. Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A.; *Chemical Process Industries*, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, Inc. 1977.
30. Freitas, L.; Bueno, T.; Perez, V. H.; Santos, J. C.; de Castro, H. F.; *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *23*, 1725.
31. Nouredini, H.; Gao, X.; Joshi, S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 1077.
32. Ting, W. J.; Tung, K. Y.; Giridhar, R.; Wu, W. T.; *J. Mol. Cat. B: Enzym.* **2006**, *42*, 32.
33. King, J. W.; Holliday, R. L.; List, G. R.; *Green Chem.* **1999**, *1*, 261.
34. Holliday, R. L.; King, J. W.; List, G. R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 932.
35. Moquin, P. H. L.; Temelli, F.; *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *45*, 94.
36. Bhatkhande, B. S.; Samant, S. D.; *Ultrason. Sonochem.* **1998**, *5*, 7.
37. Entezari, M. H.; Keshavarzi, A.; *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 213.
38. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 667.

39. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1375.
40. Wright, H. J.; Segur, J. B.; Clark, H. V.; Coburn, S. K; Langdon, E. E.; DuPuis, R. N. *Oil and Soap* **1944**, *21*,148.
41. Sprules, F.J.; Price, D. *U.S. Patent 2,366,494* **1950**.
42. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1643.
43. Eckey, E. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, *33*, 575.
44. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
45. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, 1<sup>st</sup> ed., Oxford University Press, 2000.
46. Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Macêdo, C. C. S.; Zara, L. F.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *227*, 263.
47. Karmee, S. K.; Chadha, A.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1425.
48. Yan, S.; Salley, S. O.; Simon Ng, K. Y.; *Appl. Catal. A* **2009**, *353*, 203.
49. Shu, Q.; Yang, B.; Yuan, H.; Qing, S.; Zhu, G.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2159.
50. Karmee, S. K.; Chadha, A.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1425.
51. Sunita, G.; Devassy, B. M.; Vinu, A.; Sawant, D. P.; Balasubramanian, V. V.; Halligudi, S. B.; *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 696.
52. Ngaosuwan, K.; Lotero, E.; Suwannakarn, K.; Goodwin Jr., J. G.; Praserthdam, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4757.
53. Zabeti, M.; Daud, W. M. A.; Aroua, M. K.; *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 770.
54. Baruwati, B.; Polshettiwar, V.; Varma, R. S.; *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1215.
55. Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V.; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1419.
56. Hu, A.; Yee, G. T.; Lin, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486.
57. Rossi, L. M.; Vono, L. L. R.; Silva, F. P.; Kiyohara, P. K.; Duarte, E. L.; Matos, J. R. *Appl. Catal. A*, **2007**, *330*, 139.
58. Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S.; *Green Chem.* **2009**, *11*, 127.
59. Rossi, L. M.; Silva, F. P.; Vono, L. L. R.; Kiyohara, P. K.; Duarte, E. L.; Itri, R.; Landersc, R.; Machado, G.; *Green Chem.* **2007**, *9*, 379.

60. Shokouhimehr, M.; Piao, Y.; Kim, J.; Jang, Y.; Hyeon, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7039.
61. Duanmu, C.; Saha, I.; Zheng, Y.; Goodson, B. M.; Gao, Y.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5973.
62. Zheng, Y.; Stevens, P. D.; Gao, Y.; *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 537.
63. Stevens, P. D.; Fan, J.; Gardimalla, H. M. R.; Yen, M.; Gao, Y. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2085.
64. Liu, J.; Peng, X.; Sun, W.; Zhao, Y.; Xia, C.; *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3933.
65. Zhang, X.; Yan, J.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2778.
66. Silva, J. B.; Diniz, C. F.; Lago, R. M.; Mohallem, N. D. S.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *348*, 201.
67. Ao, Y.; Xu, J.; Shen, X.; Fu, D.; Yuan, C.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *160*, 295.
68. Ao, Y.; Xu, J.; Fu, D.; Shen, X.; Yuan, C.; *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *61*, 436.
69. Gao, X.; Yu K. M. K.; Tam, K. Y.; Tsang, S. C.; *Chem. Commun.* **2003**, 2998.
70. Yang, H.; Zhang, S.; Chen, X.; Zhuang, Z.; Xu, J.; Wang, X. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 1316.
71. Ramanathan, R.; Sugunan, S.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1521.
72. Ghorpade, S. P.; Darshane, V. S.; Dixit, S. G.; *Appl. Catal. A* **1998**, *166*, 135.
73. Sreekumar, K.; Mathew, T.; Devassy, B. M.; Rajgopal, R.; Vetrivel, R.; Rao, B. S. *Appl. Catal., A* **2001**, *205*, 11.
74. Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *242*, 26.
75. Baruwati, B.; Guin, D.; Manorama, S. V.; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5377.
76. Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M.; *Appl. Catal. A* **2008**, *338*, 52.
77. Bell, A. T.; *Science* **2003**, *299*, 1688.
78. Van Santen, R. A.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 57.
79. Brandão, R. F.; Quirino, R. L.; Mello, V. M.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 954.

80. De Oliveira, A. B.; Jorge, I. F.; Suarez, P. A. Z.; Basso, N. R. S.; Einloft, S.; *Polym. Bull.* **2000**, *45*, 341.
81. Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Depeyrot, J.; da Silva, G. J.; Lara, M. C. F. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1168.
82. Holcapek, M.; Jandera, P.; Fischer, J.; Prokes, B.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *858*, 13.
83. American Oil Chemists' Society; Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, 1993.
84. Lascaray, L.; *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 786.
85. Patil, T. A.; Butala, D. N.; Raghunathan, T. S.; Shankar, H. S.; *Ind. Eng. Chem. Res* **1988**, *27*, 727.
86. Minami, E.; Saka, S.; *Fuel* **2006**, *85*, 2479.
87. Adebajo, A. O.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 1735.
88. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Energy Fuels* **1996**, *10*, 1150.
89. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 469.
90. De Oliveira, A. B.; Suarez, P. A. Z.; Basso, N. R. S.; Einloft, S.; *Main Group Met. Chem.* **2001**, *24*, 435.
91. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Einloft, S.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 601.
92. Neto, B. A. D.; Alves, M. B.; Lapis, A. A. M.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *J. Catal.* **2007**, *249*, 154.
93. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*. New York: Wiley, 1992.
94. Jiang, H. G.; Ruhle, M.; Lavernia, E. *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 549.
95. Liu, F.; Li, T.; Zheng, H.; *Phys. Lett. A* **2004**, *323*, 305.
96. Morais, P. C.; Silva, O.; Gravina, P. P.; Figueiredo, L. C.; Lima, E. C. D.; Silva, L. P.; Azevedo, R. B.; Neto, K. S. *IEEE Trans. Magn.* **2003**, *39*, 2639.
97. Aquino, R.; Depeyrot, J.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Dubois, E.; Perzynski, R.; *Physic. Rev. B* **2005**, *72*, 184435.
98. Sousa, E. C.; Sousa, M. H.; Goya, G. F.; Rechenberg, H. R.; Lara, M. C. F. L. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, 272.
99. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Mouscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.

100. Corddischi, D.; Indovina, V.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 2341.
101. Alves, M. B.; Medeiros, F. C. M.; Suarez, P. A. Z.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 7176.
102. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 768.
103. Gomes, J. A.; Sousa, M. H.; Tourinho, F. A.; Aquino, R.; da Silva, G. J.; Depeyrot, J.; Dubois, E.; Perzynski, R.; *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 6220.
104. Faria, D. L. A.; Silva S. V.; Oliveira, M. T.; *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28, 873.