

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Caroline Duarte Prates

**UTILIZAÇÃO DE UM REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO NO
DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO ÁCIDO
PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL**

Belo Horizonte
2018

UFMG/ICEx/DQ. 1296^a

D. 710^a

Caroline Duarte Prates

**UTILIZAÇÃO DE UM REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO NO
DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO ÁCIDO
PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula de Carvalho Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Belo Horizonte

2018

P912u Prates, Caroline Duarte
2018 Utilização de um rejeito de minério de ferro no
D desenvolvimento de um catalisador heterogêneo ácido
para a síntese de biodiesel [manuscrito] / Caroline
Duarte Prates. 2018.
[vii], 89 f. : il.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientador: Rochel Montero Lago.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

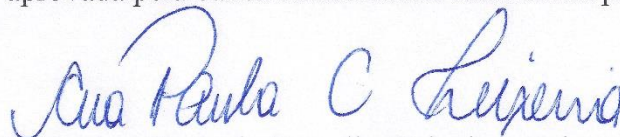
1. Química inorgânica - Teses 2. Minérios de ferro
- Teses 3. Óxidos de ferro - Teses 4. Catalisadores -
Teses 5. Catálise heterogênea - Teses 6. Esterificação
(Química) - Teses 7. Biodiesel - Teses I. Teixeira,
Ana Paula de Carvalho, Orientadora II. Lago, Rochel
Montero, Coorientador III. Título.

CDU 043

"Utilização de um Rejeito de Minério de Ferro no Desenvolvimento de um Catalisador Heterogêneo Ácido para Síntese de Biodiesel"

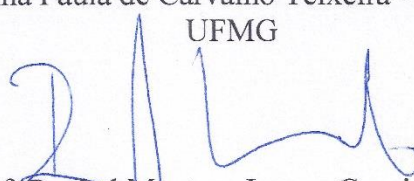
Caroline Duarte Prates

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



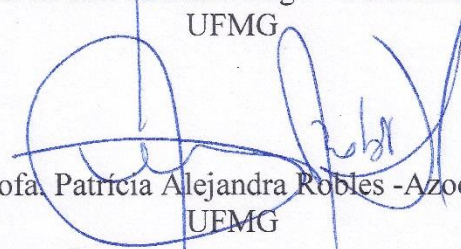
Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora

UFMG



Prof. Rochel Montero Lago - Coorientador

UFMG



Profa. Patricia Alejandra Robles - Azocar

UFMG



Profa. Camila Nunes Costa Corgozinho

UFMG

Belo Horizonte, 31 de julho de 2018.

Dedico este trabalho à minha
querida mãe, te amo!

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família, por sempre me apoiarem e acreditarem em mim, em especial à minha mãe Helenice, que foi meu grande incentivo para entrar no mestrado, e minha irmã Camila, minha companheira em tudo.

Ao Gustavo, meu grande amor e melhor amigo, por todo amor, carinho e apoio, e por tornar os meus dias mais felizes.

À professora Ana Paula, minha orientadora, e ao professor Rochel, meu coorientador, por serem pessoas incríveis que sempre me acolheram com carinho e dedicação, com certeza eu não poderia ter tido professores melhores ao meu lado.

À minha querida amiga Lilian, que sempre acredita e torce por mim. À Selma, pessoa incrível que tive a sorte de conhecer no mestrado, por ter estado tão presente nos momentos bons e ruins, e por ter me ajudado tanto em todos os sentidos. À Andrea, que é o exemplo de que é possível conciliar o trabalho, estudo e momentos de diversão, e que tornou o meu último semestre do mestrado o mais divertido.

A todos do laboratório 277, pelas contribuições e principalmente pela amizade. Em especial à Vivian que sempre me ajudou muito, me ensinou como fazer todas as reações e sempre compartilhou seus materiais comigo.

A todos do GruTAm, em especial a Fabi, por ter feito as análises de titulação potenciométrica e por várias outras contribuições, à Izadora, pela análise de turbidimetria, e à Sara por todo material que me emprestou.

A todos os amigos do DQ, da UFMG e da vida, que tornaram essa jornada muito mais fácil e feliz. Aos amigos do laboratório do lado, Alexandre, Ana e Aline, que sempre me divertiram muito.

Ao Henrique, pelas análises de MEV/EDS e, principalmente, pela amizade e gentileza. Também ao Centro de Microscopia.

À Poli e ao Adão, pelas análises de IV e IV com adsorção de piridina, agradeço por terem tido tanta boa vontade em me ajudar.

Ao José Domingos, pela análise de Mössbauer e por ter me recebido tão bem, me apresentado o laboratório e me ensinado sobre a técnica.

A todos os professores e funcionários do DQ, em especial ao Luiz, que transmite alegria a todos que passam pela entrada, e à Ivana, por me ajudar tanto no RMN.

Ao departamento de química, à UFMG e aos órgãos de fomento.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores heterogêneos ácidos baseados em óxido de ferro sulfatado para produção de biodiesel, via reação de esterificação do ácido oleico com metanol, utilizando-se uma lama de rejeito de mineração como fonte de óxido de ferro. Os catalisadores foram preparados por três diferentes processos: síntese seca com sulfato de amônio, síntese úmida com solução de sulfato de amônio e síntese ácida com solução de ácido sulfúrico. Em seguida, os materiais foram calcinados a temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C. Os catalisadores produzidos foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer, difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), IV de piridina adsorvida e titulação potenciométrica. Os resultados obtidos nas técnicas de caracterização e nos testes catalíticos indicaram que os materiais calcinados a 500°C apresentam maior atividade, e a síntese ácida com solução de ácido sulfúrico foi o processo mais eficiente, devido à formação de uma maior quantidade de sítios ácidos dispersos. Nas reações de esterificação, as melhores condições reacionais foram 10% de catalisador, fração molar ácido oleico:metanol de 1:60, temperatura de 120°C e tempo de reação de 8 horas para os materiais produzidos pela síntese seca e pela síntese úmida e calcinados a 500°C, obtendo-se valores de conversão de 98 e 93%, respectivamente. Para o material produzido pela síntese ácida e calcinado a 500°C, as melhores condições foram 5% de catalisador, fração molar ácido oleico:metanol de 1:15, temperatura de 120°C e tempo de reação de 4 horas, obtendo-se o valor de conversão de 100%. Os resultados obtidos indicam que os catalisadores heterogêneos ácidos produzidos são eficientes e promissores nas reações de esterificação do ácido oleico para produção de biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel, esterificação, óxido de ferro sulfatado, catálise heterogênea ácida.

ABSTRACT

In this work, a heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron oxide was produced for the esterification of oleic acid with methanol. An iron mining waste was used as an iron oxide source. The catalysts were prepared by three different processes: dry synthesis with ammonium sulfate, wet synthesis with ammonium sulfate solution and acidic synthesis with sulfuric acid solution. Thereafter, the materials were calcined at temperatures of 300, 400, 500 and 600°C. The produced catalysts were characterized by Mössbauer spectroscopy, X-Ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), pyridine adsorption infrared spectroscopy and potentiometric titration. The results obtained in the characterization techniques and in the catalytic tests indicated that the materials calcined at 500°C showed higher activity, and the acidic synthesis with sulfuric acid solution was the most efficient process due to the formation of a greater amount of dispersed acidic sites. In the esterification reactions, the best reaction conditions were 10% of catalyst, oleic acid:methanol molar fraction 1:60, temperature of 120°C and reaction time of 8 hours for the materials produced by the dry synthesis and the wet synthesis and calcined at 500°C, yielding conversion values of 98 and 93%, respectively. For the material produced by acid synthesis and calcined at 500°C, the best conditions were 5% of catalyst, 1:15 oleic acid:methanol molar fraction, temperature of 120°C and reaction time of 4 hours, yielding the conversion value of 100%. The obtained results indicate that the heterogeneous acid catalysts produced are efficient and promising in the esterification reactions of oleic acid for the production of biodiesel.

Keywords: biodiesel, esterification, sulfated iron oxide, heterogeneous acid catalysis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE ABREVIACÕES	vi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.1.1 Objetivo geral	2
1.1.2 Objetivos específicos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 BIODIESEL.....	3
2.2 TRANSESTERIFICAÇÃO.....	5
2.3 ESTERIFICAÇÃO.....	6
2.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS	10
2.5 ÓXIDOS METÁLICOS SULFATADOS	10
2.6 ÓXIDOS DE FERRO	12
2.7 REJEITOS DA MINERAÇÃO DE FERRO	14
2.8 ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO.....	15
3 METODOLOGIA	17
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	17
3.1.1 Rejeito.....	17
3.1.2 Síntese seca com sulfato de amônio	17
3.1.3 Síntese com solução de sulfato de amônio.....	17
3.1.4 Síntese com solução de ácido sulfúrico	18
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	18
3.2.1 Espectroscopia Mössbauer	18

3.2.2	Difração de raios X (DRX).....	19
3.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	19
3.2.4	Espectroscopia Raman	19
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	19
3.2.6	Espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida.....	20
3.2.7	Titulação potenciométrica	21
3.2.8	Estimativa do teor de sulfato por turbidimetria	21
3.3	SÍNTESE DO BIODIESEL.....	22
3.3.1	Reações de esterificação.....	22
3.3.2	Teste de lixiviação.....	23
3.3.3	Teste de reuso	23
4	RESULTADOS.....	24
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	24
4.1.1	Espectroscopia Mössbauer	24
4.1.2	Difração de Raios X	34
4.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	37
4.1.4	Espectroscopia Raman	41
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	44
4.1.6	Espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida.....	49
4.1.7	Titulação Potenciométrica	52
4.1.8	Estimativa do teor de sulfato por turbidimetria	56
4.1.9	Análise dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização.....	57
4.2	SÍNTESE DO BIODIESEL.....	59
4.2.1	Construção da curva analítica.....	59
4.2.2	Reações de esterificação.....	61

4.2.3	Reações de esterificação com os melhores materiais	62
4.2.4	Teste de lixiviação.....	71
4.2.5	Testes de reuso	73
4.3	COMPARAÇÕES ENTRE OS MATERIAIS PRODUZIDOS	76
5	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no Brasil em março de 2018 ¹⁸	5
Figura 2.2 Equação representativa da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel ²⁴	6
Figura 2.3 Equação representativa da reação de esterificação ²⁴	7
Figura 2.4 Mecanismo proposto para reação de esterificação catalisada por ácido de Lewis. O sítio ácido de Lewis é representado por “L” ³³	8
Figura 2.5 Mecanismo proposto para reação de esterificação catalisada por ácido de Brønsted ³²	9
Figura 2.6 Representação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted em óxidos metálicos sulfatados ⁵⁰	11
Figura 2.7 Porcentagem de conversão, para diferentes catalisadores heterogêneos, na esterificação do ácido nonanóico ³⁵	12
Figura 2.8 Estrutura cristalina da hematita ⁵⁵	13
Figura 2.9 Estrutura cristalina da goethita ⁵⁵	14
Figura 2.10 Imagens de satélite das barragens da Samarco (A) e do subdistrito de Bento Rodrigues (B) antes e após o acidente ⁶⁰	16
Figura 4.1 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras RP e RP500.	26
Figura 4.2 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras SS300, SS400, SS500 e SS600.	27
Figura 4.3 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.....	28
Figura 4.4 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras SA300, SA400, SA500 e SA600.	29
Figura 4.5 Distribuição das áreas das fases de ferro das amostras RP, RP500, SS300, SS400, SS500 e SS600.	30
Figura 4.6 Distribuição das áreas das fases de ferro das amostras RP, RP500, SU300, SU400, SU500 e SU600.....	30
Figura 4.7 Distribuição das áreas das fases de ferro das amostras RP, RP500, SA300, SA400, SA500 e SA600.	31

Figura 4.8 Difractogramas de raios X das amostras RP e RP500.	35
Figura 4.9 Difractogramas de raios X das amostras SS300, SS400, SS500, SS600.	35
Figura 4.10 Difractogramas de raios X das amostras SU300, SU400, SU500, SU600.	36
Figura 4.11 Difractogramas de raios X das amostras SA300, SA400, SA500, SA600.	36
Figura 4.12 Espectros na região do infravermelho das amostras RP e RP500.	39
Figura 4.13 Espectros na região do infravermelho das amostras SS300, SS400, SS500 e SS600.	39
Figura 4.14 Espectros na região do infravermelho das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.	40
Figura 4.15 Espectros na região do infravermelho das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.	40
Figura 4.16 Espectros Raman das amostras RP e RP500.	42
Figura 4.17 Espectros Raman das amostras SS300, SS400, SS500 e SS600.	42
Figura 4.18 Espectros Raman das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.	43
Figura 4.19 Espectros Raman das amostras SA300, SA400, SA500 e SA600.	43
Figura 4.20 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e do mapeamento de ferro (vermelho) e sílica (verde) dos materiais RP e RP500..	45
Figura 4.21 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e do mapeamento de ferro (vermelho) e enxofre (amarelo) dos materiais SS300, SS400, SS500 e SS600.	46
Figura 4.22 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e do mapeamento de ferro (vermelho) e enxofre (amarelo) dos materiais SU300, SU400, SU500 e SU600.	47
Figura 4.23 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e do mapeamento de ferro (vermelho) e enxofre (amarelo) dos materiais SA300, SA400, SA500 e SA600.	48

Figura 4.24 Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida para as amostras SS300, SS400, SS500, SS600 e RP500.	50
Figura 4.25 Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida para as amostras SU300, SU400, SU500, SU600 e RP500.	51
Figura 4.26 Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida para as amostras SA300, SA400, SA500, SA600 e RP500.	51
Figura 4.27 Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos materiais RP e RP500.	54
Figura 4.28 Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos materiais SS300, SS400, SS500 e SS600.	54
Figura 4.29 Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos materiais SU300, SU400, SU500 e SU600.	55
Figura 4.30 Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos materiais SA300, SA400, SA500 e SA600.	55
Figura 4.31 Estruturas do ácido oleico e do oleato de metila ⁸⁶	59
Figura 4.32 Espectro de RMN de ¹ H de um dos produtos formados na reação de esterificação.	60
Figura 4.33 Curva analítica para quantificação da conversão do ácido oleico em biodiesel.	60
Figura 4.34 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel para os materiais produzidos nas condições de 1:45 (ácido oleico:metanol), 10% de catalisador, 120°C e 8 h.	61
Figura 4.35 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel nas condições de 1:60 (ácido oleico:metanol), 10% de catalisador, 120°C e 8 h utilizando-se como catalisadores os materiais RP500, SS500, SU500 e SA500.	63
Figura 4.36 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel utilizando-se como catalisadores os materiais SS500, SU500 e SA500 nas condições de 1:60 (ácido oleico:metanol), 10% de catalisador e 8 h e temperaturas variando em 80, 100 e 120°C.	64
Figura 4.37 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel utilizando-se como catalisadores os materiais SS500, SU500 e SA500 nas condições de 10% de catalisador, temperatura de 120°C, 8 h e razão molar ácido oleico:metanol variando de 1:15, 1:30, 1:45 e 1:60.	66

Figura 4.38 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel utilizando-se como catalisadores os materiais SS500, SU500 e SA500 nas condições: fração molar ácido oleico:metanol de 1:60 (SS500 e SU500) e 1:15 (SA500), temperatura de 120°C e 8 h e massa do catalisador variando em 5; 7,5 e 10%.	67
Figura 4.39 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel nas condições: fração molar ácido oleico:metanol de 1:60, 10% de catalisador e temperatura de 120°C para os materiais SS500 e SU500 e fração molar ácido oleico:metanol de 1:15, 5% de catalisador e temperatura de 120°C para o material SA500. O tempo variou de 1 a 8 horas.....	69
Figura 4.40 Valores de conversão de ácido oleico em biodiesel para os catalisadores SS500, SU500 e SA500 e para as frações lixiviadas obtidas para esses catalisadores. Condições: 1:60 ácido oleico:metanol, 10% de catalisador, 120°C e 8 h para os materiais SS500 e SU500 e 1:15 ácido oleico:metanol, 5% de catalisador, 120°C e 4 h para o material SA500.....	72
Figura 4.41 Valores de conversão de ácido oleico em biodiesel para a primeira reação e o reuso dos catalisadores. Condições: 1:60 ácido oleico:metanol, 10% de catalisador, 120°C e 8 h para os materiais SS500 e SU500 e 1:15 ácido oleico:metanol, 5% de catalisador, 120°C e 4 h para o material SA500.....	74
Figura 4.42 Valores de conversão de ácido oleico em biodiesel para a primeira reação e para três reação de reuso do catalisador SA500, lavado com hexano após cada reação. Condições: 1:15 ácido oleico:metanol, 5% de catalisador, 120°C e 4 h.	75
Figura 4.43 Esquema representativo das sínteses dos materiais SS500, SU500 e SA500.....	78
Figura 4.44 Esquema representativo da síntese do catalisador SA500, com destaque para os sítios ácidos de Brønsted formados.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras RP e RP500	32
Tabela 4.2 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras SS300, SS400, SS500 e SS600	32
Tabela 4.3 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.....	33
Tabela 4.4 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras SA300, SA400, SA500 e SA600	33
Tabela 4.5 Principais bandas presentes nos espectros IV das amostras...	38
Tabela 4.6 Valores de força e densidade dos sítios ácidos para os materiais estudados.....	53
Tabela 4.7 Teor de sulfato calculado para os catalisadores SS500, SU500 e SA500	57
Tabela 4.8 Melhores condições reacionais observadas para os catalisadores SS500, SU500 e SA500.....	70
Tabela 4.9 Condições reacionais para reações de esterificação utilizando diferentes catalisadores heterogêneos ácidos	71

LISTA DE ABREVIAÇÕES

ATR – Reflexão total atenuada

DRX – Difração de raios X

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

MEV/EDS – Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva

RMN – Ressonância magnética nuclear

RP – Rejeito puro

RP500 – Amostra de rejeito calcinado a 500°C

SS300 – Catalisador preparado pela síntese seca com sulfato de amônio e calcinado a 300°C

SS400 – Catalisador preparado pela síntese seca com sulfato de amônio e calcinado a 400°C

SS500 – Catalisador preparado pela síntese seca com sulfato de amônio e calcinado a 500°C

SS600 – Catalisador preparado pela síntese seca com sulfato de amônio e calcinado a 600°C

SU300 – Catalisador preparado pela síntese úmida com solução de sulfato de amônio e calcinado a 300°C

SU400 – Catalisador preparado pela síntese úmida com solução de sulfato de amônio e calcinado a 400°C

SU500 – Catalisador preparado pela síntese úmida com solução de sulfato de amônio e calcinado a 500°C

SU600 – Catalisador preparado pela síntese úmida com solução de sulfato de amônio e calcinado a 600°C

SA300 – Catalisador preparado pela síntese com solução de ácido sulfúrico e calcinado a 300°C

SA400 – Catalisador preparado pela síntese com solução de ácido sulfúrico e calcinado a 400°C

SA500 – Catalisador preparado pela síntese com solução de ácido sulfúrico e calcinado a 500°C

SA600 – Catalisador preparado pela síntese com solução de ácido sulfúrico e calcinado a 600°C

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo pois possui propriedades compatíveis com o diesel de petróleo além de apresentar várias vantagens, como sua natureza renovável, grande disponibilidade e biodegradabilidade¹. Uma das formas de produção desse biocombustível é a esterificação, que consiste em uma reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido².

Apesar de apresentarem ótimos rendimentos em reações de esterificação para produção de biodiesel, os catalisadores homogêneos, que são solúveis no meio reacional, estão associados à vários problemas, como corrosão dos reatores e dificuldade na separação dos produtos³. Portanto, o estudo e desenvolvimento de catalisadores que apresentem uma grande atividade, que possam ser utilizados em óleos de baixa qualidade e com elevada acidez e fácil separação dos produtos é de grande importância no aprimoramento do processo de produção do biodiesel.

Os catalisadores heterogêneos são materiais sólidos e não solúveis no meio reacional, portanto, podem ser facilmente removidos, após a reação, por filtração ou decantação. Além disso, podem ser reaproveitados. Portanto, são materiais que têm sido muito utilizados nas reações de esterificação⁴.

Os óxidos de metais sulfatados são materiais que possuem elevada acidez e, portanto, têm sido estudados e relatados como promissores catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel via reação de esterificação⁵. Estudos realizados com catalisadores a base de óxidos de ferro sulfatados indicam se tratar de um material muito eficiente em reações de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel⁶.

Uma fonte interessante de óxidos de ferro são os rejeitos do processo de mineração de ferro de empresas mineradoras. Em Minas Gerais, as barragens, que apresentam significativos impactos ambientais, são a principal forma de armazenamento desses materiais⁷.

Neste trabalho, foram produzidos catalisadores heterogêneos ácidos para síntese de biodiesel a partir da lama de rejeito da barragem de Fundão. Acredita-se que este trabalho apresenta resultados promissores de interesse industrial, ambiental e social, pois foram sintetizados catalisadores de baixo custo e eficientes para produção de um combustível renovável e sustentável, a partir de óleos com elevada acidez, além de se tratar de um possível aproveitamento para os rejeitos da mineração.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo sintetizar catalisadores heterogêneos ácidos baseados em óxidos de ferro sulfatados para produção de biodiesel, via reação de esterificação, utilizando-se uma lama de rejeito de mineração como fonte de óxido de ferro.

1.1.2 Objetivos específicos

- Preparo dos catalisadores ácidos baseados em óxidos de ferro a partir de três diferentes metodologias: síntese seca com sulfato de amônio, síntese com solução de sulfato de amônio e síntese com solução de ácido sulfúrico.
- Caracterização dos materiais por espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de raios X de energia dispersiva, espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida e titulação potenciométrica.
- Utilização dos materiais produzidos como catalisadores heterogêneos ácidos em reações de esterificação com ácido oleico e metanol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

A procura por combustíveis renováveis e sustentáveis como alternativa aos combustíveis fósseis aumentou muito, nos últimos anos, devido à crescente demanda por energia e ao problema ambiental relacionado aos combustíveis fósseis. Os biocombustíveis são uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo em razão da sua natureza renovável, grande disponibilidade e biodegradabilidade^{1,8}.

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que possui propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel de petróleo e pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais utilizados em frituras de alimentos. Quimicamente, pode ser definido como um composto constituído de ésteres alquílicos que são obtidos a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos⁹. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (Lei 11.097/2005)¹⁰.

O biodiesel é completamente compatível com o diesel de petróleo em quase todas as suas propriedades, além disso apresenta várias vantagens em comparação com o combustível fóssil:

- É derivado de matérias-primas renováveis;
- É biodegradável e não tóxico;
- O manuseio e armazenamento são mais seguros devido ao alto ponto de fulgor;
- Possui baixos teores de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão;
- Possui alto número de cetano¹¹⁻¹³.

No final do século XIX, Rudolph Diesel inventou o motor a combustão interna que leva o seu nome. Diesel utilizou como combustíveis óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, especialmente óleo de amendoim, e o petróleo cru. O baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época permitiram que esse fosse o principal combustível utilizado nesses motores. Entretanto, com o objetivo de alcançar maior eficiência e menor custo, o motor foi ajustado, e não é mais possível utilizar diretamente petróleo ou óleos e gorduras não tratados^{9,11}.

A principal razão para que os óleos vegetais e gorduras animais não possam ser usados diretamente nos motores é a diferença na viscosidade, que no biodiesel é muito mais próxima daquela do diesel de petróleo. A alta viscosidade desses óleos conduz a problemas operacionais no motor, como a formação de depósitos de carbono e o entupimento das linhas de combustível^{14,15}.

O principal processo de produção de biodiesel ocorre pela reação de transesterificação utilizando óleo vegetal ou gordura animal. Mais de 350 espécies de plantas com potencial para utilização na produção de biodiesel já foram identificadas, como: mamona, canola, girassol, soja, palmeiras. As oleaginosas são utilizadas na produção de biodiesel de acordo com o clima do local e a disponibilidade^{14,16}.

No Brasil, a principal matéria prima para produção do biodiesel é o óleo de soja. A Figura 2.1 apresenta um gráfico das principais matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil em março de 2018^{17,18}.

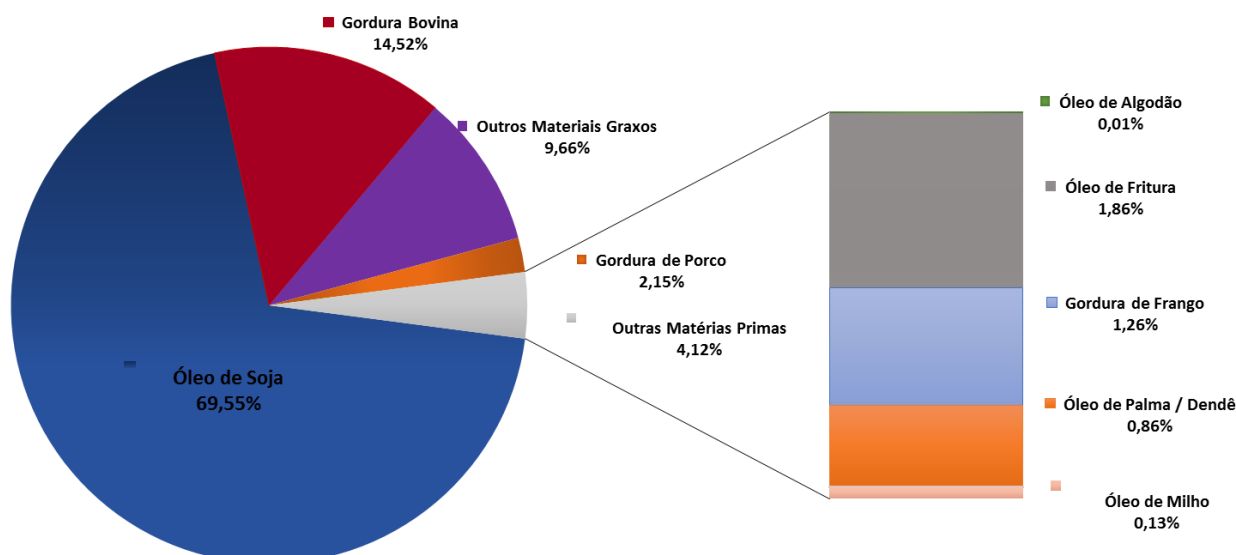


Figura 2.1 Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no Brasil em março de 2018¹⁸.

2.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo mais comum para produção de biodiesel é a transesterificação, também chamada de alcoólise, na qual um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. A reação de transesterificação é um processo reversível e seu rendimento prático depende de vários fatores, como a relação molar entre o óleo e o álcool, o álcool utilizado, a temperatura e tempo de reação, além da quantidade e do tipo de catalisador utilizado, que pode ser ácido ou básico¹⁹⁻²¹.

Como mostrado na Figura 2.2, a estequiometria da reação requer uma proporção molar de 3:1 de álcool em relação ao triglicerídeo. Porém, devido à reversibilidade das reações envolvidas, utiliza-se um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos^{22,23}.

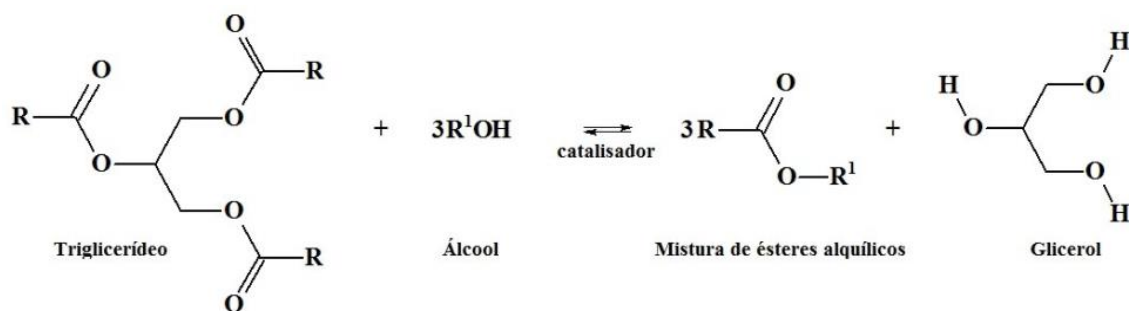


Figura 2.2 Equação representativa da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel²⁴.

Para a reação de transesterificação podem ser utilizados catalisadores ácidos ou básicos, sendo que os catalisadores básicos têm sido preferencialmente utilizados por levarem à uma maior velocidade da reação^{25,26}.

Catalisadores homogêneos básicos como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio são comumente utilizados nas reações de transesterificação devido à maior disponibilidade e baixo custo²⁶. No entanto, a utilização desses catalisadores apresenta alguns inconvenientes que limitam a produção do biodiesel e aumentam o seu custo, como a reação de saponificação que é favorecida pela presença de ácidos graxos livres, a corrosão dos reatores e a lenta e incompleta separação dos ésteres da fase que contém o glicerol²⁷. Sendo assim, na presença de catalisadores homogêneos básicos, é necessário o uso de óleos de alta pureza e com baixo teor de acidez, o que dificulta a utilização de óleos ácidos como o óleo de macaúba e óleos de fritura.

2.3 ESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o processo mais comum para obtenção do biodiesel. Porém, para óleos com teores de ácidos graxos livres maiores que 1%, ocorre a formação de sabão, o que dificulta a separação final do biodiesel da glicerina, além do consumo excessivo do catalisador²⁸.

Os óleos utilizados em frituras contêm normalmente teores de ácidos graxos livres de 2 a 7%, enquanto gorduras animais costumam apresentar teores em torno de 5 a 30%. Matérias primas de baixa qualidade, como resíduos de caixas

de gordura, podem apresentar teores de ácidos graxos livres próximos de 100%²⁹. A utilização desses resíduos na produção do biodiesel é de grande interesse econômico e ambiental pois reduz o custo associado à matéria-prima e minimiza o consumo de recursos naturais².

Uma forma de converter tanto os ácidos graxos livres e os triglicerídeos em biodiesel é realizando uma reação de esterificação para reduzir o teor de ácidos graxos livres, seguida pela reação de transesterificação alcalina dos triglicerídeos remanescentes^{2,28}.

A reação de esterificação é um processo reversível no qual um ácido carboxílico reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido produzindo éster e água, como mostrado na Figura 2.3^{2,30}.

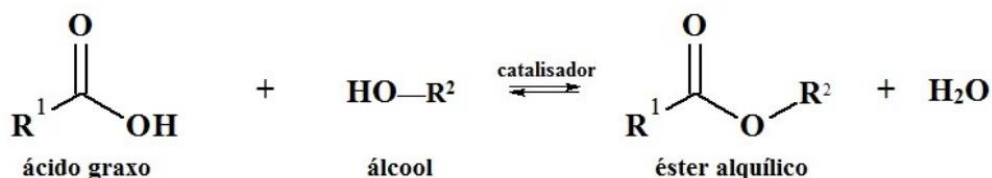


Figura 2.3 Equação representativa da reação de esterificação²⁴.

Por se tratar de uma reação reversível, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos. A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente das condições da reação, como a temperatura e tempo reacional, a razão molar álcool:ácido graxo, o tipo e concentração do catalisador, além da qualidade da matéria prima³¹.

A estequiometria da reação de esterificação requer uma proporção molar de 1:1 de álcool em relação ao ácido, porém utiliza-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. No geral, são utilizadas proporções molares acima de 6:1 álcool:ácido. Os álcoois mais utilizados nas reações de esterificação para produção de biodiesel são o metanol e o etanol, porém o metanol tem sido mais utilizado por ser mais barato, mais disponível industrialmente e por produzir ésteres com menor viscosidade. Além disso, o etanol gera um nucleófilo com maior obstrução estérica, o que dificulta a reação^{24,32}.

A reação de esterificação pode ser catalisada por ácidos de Lewis e por ácidos de Brønsted³². A Figura 2.4 apresenta uma proposta de mecanismo para a reação de esterificação catalisada por ácido de Lewis. Inicialmente, as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador. Há um aumento na densidade eletrônica positiva do carbono da carbonila devido à interação entre o oxigênio carbonílico do ácido e o metal do catalisador, o que favorece o ataque nucleofílico da hidroxila do álcool, formando um intermediário tetraédrico. A seguir, uma molécula de água é eliminada do intermediário, e com a dessorção do éster o catalisador está livre para participar de novos ciclos de reação^{24,32,33}.

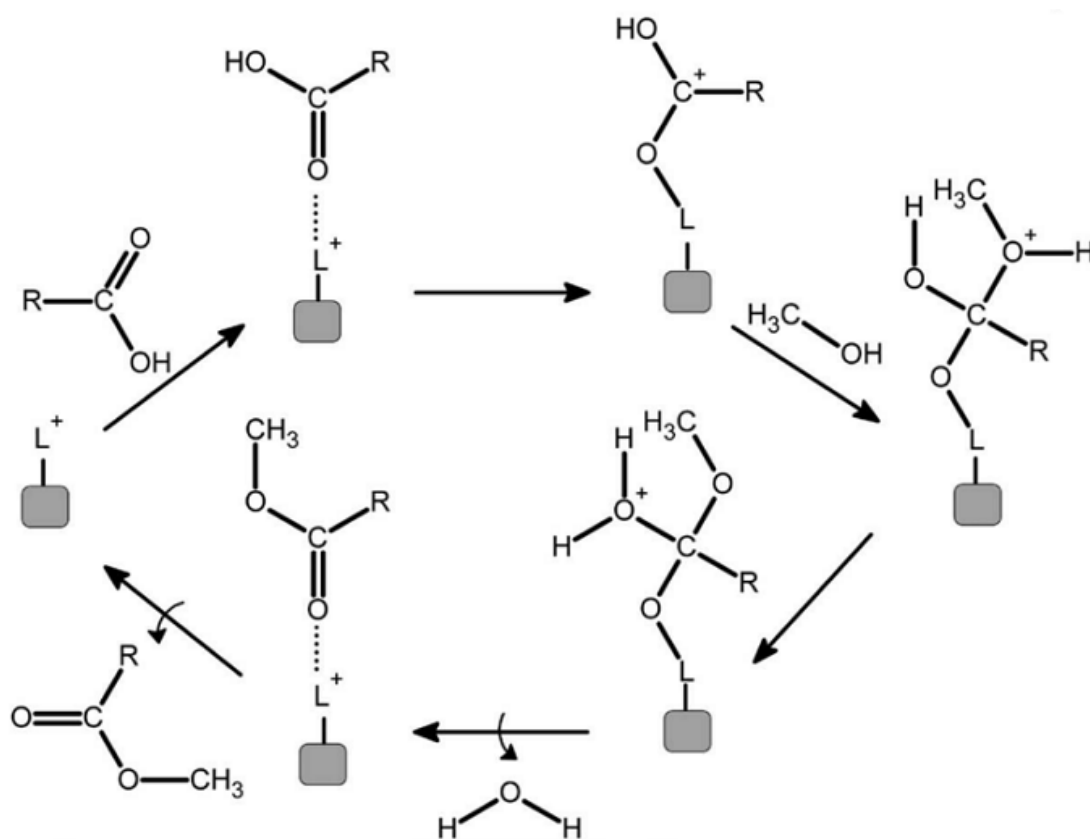


Figura 2.4 Mecanismo proposto para reação de esterificação catalisada por ácido de Lewis. O sítio ácido de Lewis é representado por “L”³³.

O mecanismo proposto para a reação de esterificação catalisada por ácido de Brønsted está esquematizado na Figura 2.5. A princípio, o oxigênio da

carbonila é protonado, o que facilita o ataque nucleofílico da hidroxila do álcool ao carbono da carbonila. É formado um intermediário instável que, após sofrer rearranjos, perde uma molécula de água, levando à formação da molécula de éster e regeneração do catalisador^{24,32,34}.

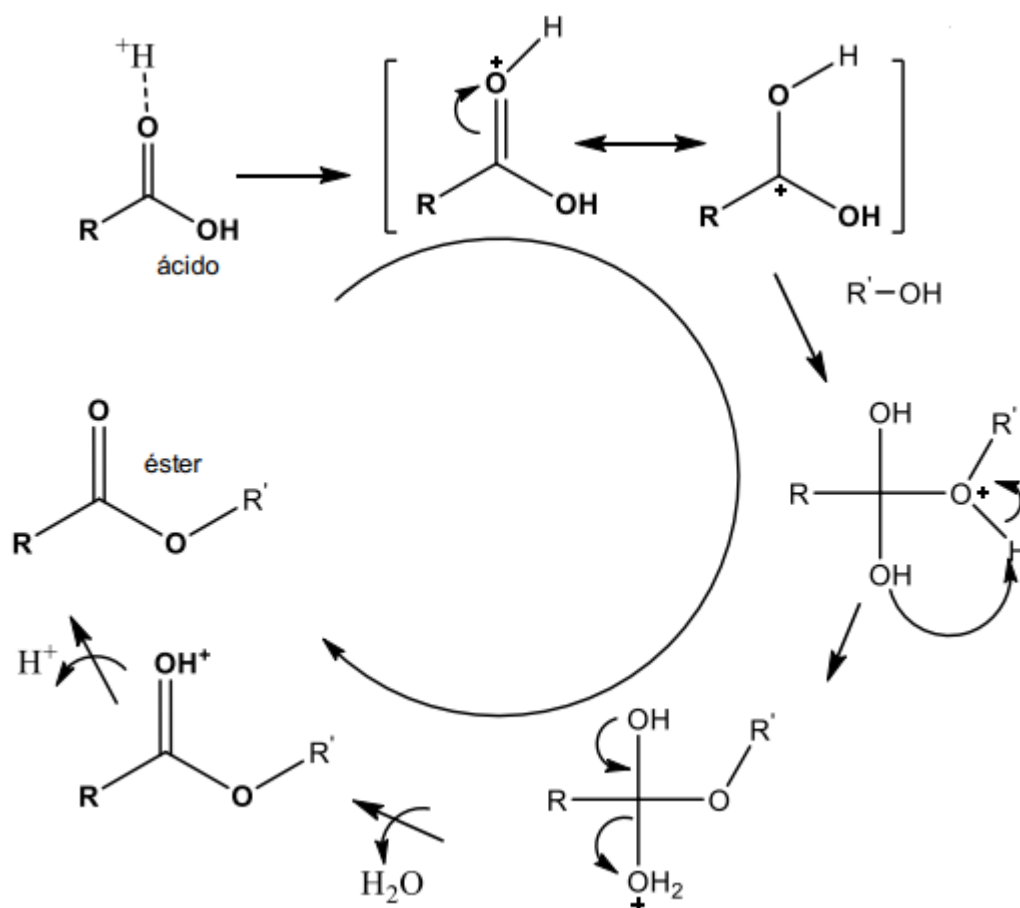


Figura 2.5 Mecanismo proposto para reação de esterificação catalisada por ácido de Brønsted³².

Catalisadores homogêneos ácidos costumam apresentar ótimos rendimentos para a produção de biodiesel via reação de esterificação, porém estão associados à problemas de corrosão dos reatores, além da dificuldade na separação dos produtos^{3,35}. Sendo assim, o estudo e desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que apresentem uma grande atividade, que possam ser utilizados em óleos de baixa qualidade e com elevada acidez, e fácil separação dos produtos é de grande importância no aprimoramento do processo de produção do biodiesel.

2.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Um interessante grupo de materiais que podem ser utilizados como catalisadores para a síntese de biodiesel são os catalisadores heterogêneos. Esses materiais são sólidos e não solúveis no meio reacional. Sendo assim, os mesmos podem ser removidos, após a reação, por filtração ou decantação. Outra vantagem da utilização desses sólidos é que o biodiesel produzido utilizando os mesmos como catalisadores não precisa ser lavado, o que diminui o custo e o tempo do processo, além da possibilidade de reuso^{4,36,37}. Porém, os catalisadores heterogêneos requerem condições reacionais mais drásticas em relação aos catalisadores homogêneos³⁸. Portanto, é um grande desafio a busca por catalisadores que possuam as vantagens dos catalisadores heterogêneos e ao mesmo tempo a atividade dos homogêneos.

Alguns exemplos de catalisadores heterogêneos básicos são: minerais impregnados com potássio, óxido de cálcio e óxido de magnésio^{39,40}. Exemplos de catalisadores heterogêneos ácidos são: carvões sulfonados, resinas de troca iônica, zeólitas, óxidos mistos, óxidos sulfatados e metais suportados em matrizes de sílica^{41,42}.

2.5 ÓXIDOS METÁLICOS SULFATADOS

Os óxidos de metais sulfatados têm sido estudados e relatados como promissores catalisadores heterogêneos devido à acidez muito elevada dos mesmos^{5,43-47}. Além disso, são estáveis à umidade, ao ar e ao calor, são fáceis de se preparar e, quando comparados com os ácidos convencionais, têm toxicidade muito menor e são menos corrosivos, portanto a corrosão do reator é minimizada^{48,49}.

Os materiais sulfatados apresentam uma grande atividade pois no processo de sulfatação de óxidos metálicos são formados sítios catalíticos conhecidos como superácidos. A superacidez desses materiais pode ser atribuída aos sítios

ácidos de Brønsted formados no processo de sulfatação, cuja atividade é ainda maior devido à proximidade de sítios ácidos de Lewis. A força da acidez dos sítios de Lewis também é aumentada devido ao efeito indutor exercido pelos grupos sulfatos que diminuem a densidade eletrônica do íon metálico (Figura 2.6)⁵⁰.

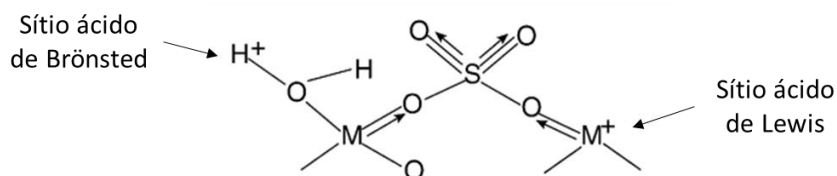


Figura 2.6 Representação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted em óxidos metálicos sulfatados⁵⁰.

Kaur *et al.* realizaram um estudo que investigou o desempenho catalítico de diferentes catalisadores heterogêneos na esterificação do ácido nonanóico com metanol. Nesse estudo, foram sintetizados os seguintes catalisadores: ácido tungstofosfórico suportado em zircônia (Zr-TPA), zircônia sulfatada (SZ) e óxido de ferro sulfatado (SIO). As atividades catalíticas foram observadas em termos da conversão do ácido e comparadas com as resinas de troca iônica Amberlyst 15 (A15), Amberlyst 35 (A35) e Dowex50Wx2 (D50WX2), que são comumente utilizadas em reações de esterificação. Os resultados obtidos, mostrados na Figura 2.7, indicam que todos os catalisadores levaram a uma ótima conversão quando comparados com as resinas. Considerando o custo total e as atividades catalíticas, o óxido de ferro sulfatado foi considerado o catalisador mais barato e mais eficiente dentre todos os catalisadores utilizados³⁵. Outros estudos também realizados com catalisadores a base de óxidos de ferro indicam se tratar de um catalisador muito eficiente na esterificação de diferentes ácidos graxos para produção de biodiesel^{6,51-54}.

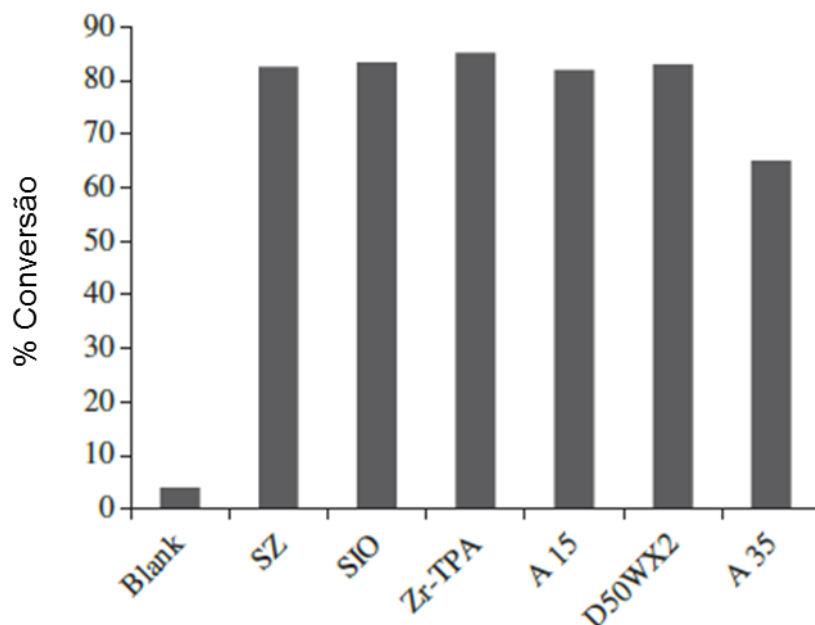


Figura 2.7 Porcentagem de conversão, para diferentes catalisadores heterogêneos, na esterificação do ácido nonanóico³⁵.

2.6 ÓXIDOS DE FERRO

O ferro é um dos elementos mais abundante da Terra e está presente, pelo menos na forma de traços, em quase todas as rochas e solos. É um elemento versátil que forma várias fases com diferentes estados de oxidação e estruturas. Na natureza o ferro é encontrado principalmente na forma de óxidos de ferro. As principais fases de ferro de ocorrência natural são hematita, goethita e a magnetita. Todas as fases apresentam propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas que podem ser usadas para diferentes aplicações. Dentre essas aplicações, tem-se destacado o uso dos óxidos de ferro em processos envolvendo adsorção e catálise, pois são materiais eficientes e de baixo custo^{55,56}.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é o óxido de ferro mais conhecido e está presente em uma grande variedade de rochas e solos. Apresenta uma coloração avermelhada e é muito estável. A $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta uma célula unitária hexagonal formada por pares de grupos $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados entre si (Figura 2.8)^{57,58}.

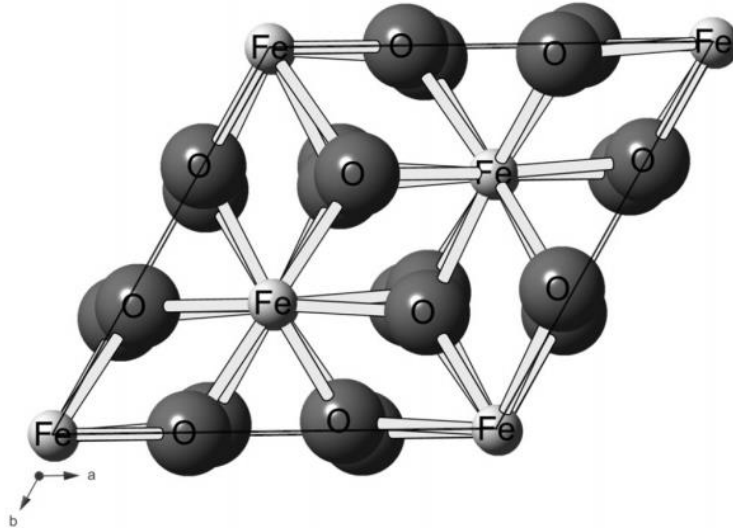


Figura 2.8 Estrutura cristalina da hematita⁵⁵.

A goethita (FeOOH) é um mineral do grupo dos oxihidróxidos de ferro que apresenta uma estrutura ortorrômbica na qual cada íon Fe^{3+} está coordenado com três íons O^{2-} e três íons OH^- , formando octaedros (Figura 2.9). É um material estável a temperatura ambiente, mas quando aquecido a temperaturas superiores a 200°C , sofre desidroxilação formando a hematita⁵⁵.

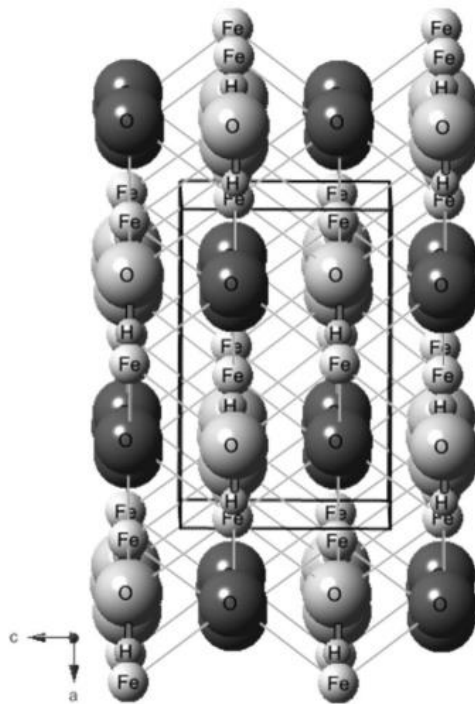


Figura 2.9 Estrutura cristalina da goethita⁵⁵.

2.7 REJEITOS DA MINERAÇÃO DE FERRO

Uma fonte interessante de óxidos de ferro são os rejeitos de minério de ferro de empresas mineradoras. No Brasil, os minérios de ferro mais explorados são a hematita, extraída principalmente no estado do Pará e apresenta um teor médio de ferro em torno de 60%, e o itabirito, que são formações ferríferas compostas principalmente por hematita e quartzo, extraído principalmente na região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, com teor de ferro em torno de 50%⁷.

Quando os minerais de ferro são processados com o objetivo de aumentar o teor de ferro no produto final, são gerados rejeitos com diferentes minerais em sua composição. Os minerais mais comumente associados aos rejeitos da mineração de ferro são hematita, goethita, magnetita, quartzo, caulinita e gibbsita⁵⁹.

O rejeito obtido no processo de produção do ferro é disposto em minas subterrâneas, em cavas exauridas de minas, em pilhas, por empilhamento a seco ou em barragens de rejeitos, dentre outros. No estado de Minas Gerais, as barragens caracterizam a principal forma de armazenamento dos rejeitos da mineração. Essas barragens apresentam significativos impactos ambientais. Além disso, por serem estruturas de grande porte, as barragens de rejeito podem apresentar danos potenciais em decorrência de seu rompimento, vazamento, infiltração no solo ou mau funcionamento⁷. Logo, é de extrema importância do ponto de vista ambiental e econômico um estudo visando o aproveitamento destes rejeitos.

2.8 ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO

No dia 5 de novembro de 2015, a barragem de Fundão, localizada no Município de Mariana, na Região Central de Minas Gerais, se rompeu, e um volume de aproximadamente 34 milhões de m³ de rejeitos provenientes da atividade minerária vazou para fora da área da empresa. A barragem, de responsabilidade da mineradora Samarco, armazenava na ocasião do desastre cerca de 50 milhões de m³ de rejeitos de minério de ferro. Desse total, estima-se que 16 milhões de m³ permaneceram acumulados próximos ao local do incidente⁶⁰⁻⁶². Desde então, têm sido realizados vários estudos visando o aproveitamento desse rejeito.

O rompimento da barragem de Fundão foi considerado o maior desastre ambiental do Brasil e o maior do mundo envolvendo barragens de rejeito. A tragédia provocou a destruição do subdistrito de Bento Rodrigues, situado a pouco mais de 5 km das barragens, deixou 18 mortos e um desaparecido, mais de 600 pessoas desabrigadas e desalojadas, milhares de pessoas sem água e gerou graves danos ambientais e socioeconômicos a toda a Bacia do Rio Doce. A Figura 2.10 apresenta imagens de satélite da área das barragens antes e após o acidente, com destaque para as alterações na paisagem observadas no subdistrito de Bento Rodrigues^{60,61,63}.

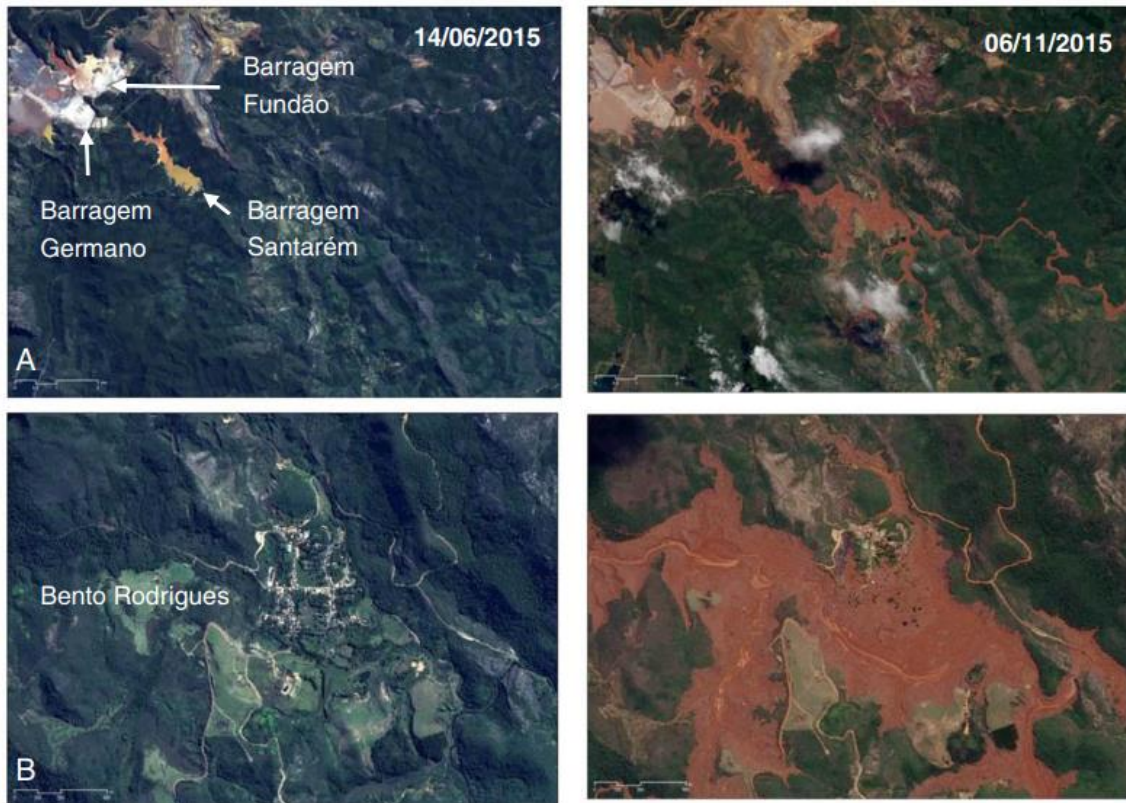


Figura 2.10 Imagens de satélite das barragens da Samarco (A) e do subdistrito de Bento Rodrigues (B) antes e após o acidente⁶⁰.

Vista a grande abundância dos rejeitos de mineração e a necessidade do seu aproveitamento, neste trabalho foram sintetizados catalisadores heterogêneos ácidos de óxidos de ferro sulfatados utilizando-se o rejeito da barragem de Fundão como fonte de óxido de ferro. Esses catalisadores foram testados em reações de esterificação com ácido oleico para produção de biodiesel.

3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

3.1.1 Rejeito

O rejeito, do processo de beneficiamento da mineração de ferro da empresa Samarco, foi seco em estufa por 24 horas na temperatura de 100°C. Uma amostra do rejeito seco foi calcinada por 2 horas a 500°C, em um forno horizontal com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, para comparação com os catalisadores produzidos. A amostra calcinada foi denominada RP500, enquanto que o rejeito puro foi denominado como RP.

Os catalisadores de óxido de ferro sulfatado foram sintetizados a partir de três diferentes procedimentos, como mostrado a seguir.

3.1.2 Síntese seca com sulfato de amônio

O catalisador foi preparado por uma síntese seca, em que 8,00 g do rejeito foram misturados com 2,40 g de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄ - Ecibra) em almofariz e pilão por 40 minutos. O sólido resultante foi calcinado por 2 horas, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C, em um forno horizontal, obtendo-se os materiais denominados SS300, SS400, SS500 e SS600, respectivamente. Os materiais foram lavados com água destilada até que verificou-se neutralidade no pH da água de lavagem.

3.1.3 Síntese com solução de sulfato de amônio

A síntese foi realizada em um béquer de 250 mL, em que foram adicionados 1,20 g de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄ - Ecibra) e 120 mL de água destilada. Após a solubilização do sulfato de amônio, foram adicionados 4,00 g do rejeito ao béquer. A mistura foi mantida sob agitação de 300 rpm a temperatura ambiente por 10 minutos e posteriormente em ultrassom por 30 minutos. Em

seguida, foi deixada em uma chapa de aquecimento sob agitação de 300 rpm e temperatura de aproximadamente 85°C até evaporação do solvente. O sólido resultante foi deixado em estufa a 80°C por 24 horas, e depois calcinado por 2 horas, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C, em um forno horizontal, obtendo-se os materiais denominados SU300, SU400, SU500 e SU600, respectivamente. Os materiais foram lavados com água destilada até que verificou-se neutralidade no pH da água de lavagem.

3.1.4 Síntese com solução de ácido sulfúrico

A síntese foi realizada em um béquer de 250 mL, em que foram adicionados 0,50 mL de ácido sulfúrico 95-98% (H₂SO₄ - Anidrol), 120 mL de água destilada e 4,00 g do rejeito. A mistura foi deixada em uma chapa de aquecimento sob agitação de 300 rpm e temperatura de aproximadamente 85°C até evaporação do solvente. O sólido resultante foi deixado em estufa a 80°C por 24 horas, e depois calcinado por 2 horas, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C, em um forno horizontal, obtendo-se os materiais denominados SA300, SA400, SA500 e SA600, respectivamente. Os materiais foram lavados com água destilada até que verificou-se neutralidade no pH da água de lavagem.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Espectroscopia Mössbauer

As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Os espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe foram obtidos em um espectrômetro convencional (CMTE modelo MA250) com aceleração constante movendo uma fonte de ⁵⁷Co em uma matriz de Rh. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, conhecido como "NORMOS".

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de raios X no Departamento de Química da UFMG, utilizando um equipamento Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer. As medidas foram feitas utilizando um tubo de cobre, velocidade de 4°/min e uma faixa de 10 a 70 2θ°. Os difratogramas foram analisados e os picos característicos identificados utilizando o programa *Search Match*.

3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no laboratório 173 do Departamento de Química da UFMG em um espectrômetro da PerkinElmer, modelo Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR. Os espectros foram obtidos em uma faixa espectral de 4000 a 550 cm⁻¹, 16 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.4 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD e acoplado a um microscópio ótico OLYMPUS BX51. A amostra foi excitada utilizando um laser com comprimento de onda de 633 nm e potência de 0,2 mW. O número de coadições foi 10 e o tempo de integração foi de 10 segundos.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As análises de MEV/EDS foram realizadas no Centro de Microscopia de UFMG. Para a aquisição de imagens de microscopia eletrônica de varredura

(MEV) e para a realização dos experimentos de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS), foi utilizado o microscópio eletrônico FEI Quanta 3D FEG, equipado com um canhão de elétrons de emissão por efeito de campo (FEG). Para a aquisição de imagens de varredura, foi utilizada a tensão de aceleração de 5 kV, spot size de 4.5 e abertura de 30 μm . Para os experimentos de EDS, foi utilizada tensão de 15 kV, com abertura de 50 μm .

3.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida

Para realizar a adsorção da piridina na amostra, foi utilizado um equipamento que consiste em um forno tubular com um tubo de vidro ligado a uma linha de $\text{N}_2(\text{g})$ bifurcada onde a abertura de uma primeira válvula permite a passagem de $\text{N}_2(\text{g})$, enquanto que a abertura de uma segunda válvula permite a passagem de $\text{N}_2(\text{g})$ saturado com piridina. Inicia-se o processo com a etapa da limpeza, em que cerca de 10 mg da amostra são aquecidos a 200°C por 2 horas sob fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$. Após a limpeza da amostra, é feita a saturação de piridina. A temperatura é diminuída para 50°C e é aberta a válvula que permite a passagem de $\text{N}_2(\text{g})$ saturado com piridina. Essa etapa tem duração de 1 hora. Posteriormente, aumenta-se a temperatura do forno para 100°C e mantêm-se aberta apenas a válvula que permite a passagem de $\text{N}_2(\text{g})$ sem piridina durante 1h para remoção da piridina fisiossorvida.

Após o procedimento de adsorção da piridina, os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho em um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR. Os espectros foram obtidos em uma faixa espectral de 4000 a 550 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans.

O procedimento de adsorção de piridina foi realizado no laboratório 153 e as análises de espectroscopia na região do infravermelho no laboratório 173 do Departamento de Química da UFMG.

3.2.7 Titulação potenciométrica

Para determinar a acidez dos materiais, foi realizada uma titulação potenciométrica de acordo com o procedimento descrito por Pizzio *et al.*⁶⁴. Nesse procedimento, 50 mg do catalisador foram deixados em contato com 40 mL de acetonitrila por 24 horas. Em seguida, o material foi titulado com uma solução 0,025 mol.L⁻¹ de n-butilamina em tolueno até potencial constante. A variação de potencial foi medida com um pHmetro Bel, modelo W3B. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

3.2.8 Estimativa do teor de sulfato por turbidimetria

Uma estimativa do teor de sulfato foi feita para os catalisadores SS500, SU500 e SA500. Para isso, a quantidade de sulfato lixiviada na água de lavagem dos materiais foi medida por turbidimetria com cloreto de bário e o valor obtido foi subtraído da quantidade inicial de sulfato utilizada na síntese. No procedimento, 10 mL de amostra da água de lavagem diluída e 5 mL de uma solução condicionante foram adicionados à cubeta de leitura. A cubeta foi agitada com auxílio de vórtex por 20 segundos, foi mantida em repouso por mais 20 segundos e foi feita a leitura para obter-se o valor do branco. Em seguida, 5 mL da solução de cloreto de bário foram adicionados à cubeta, que foi novamente agitada por 20 segundos no vórtex, mantida em repouso por 20 segundos e foi feita a leitura. Os valores de turbidez obtidos foram comparados com os valores de uma curva de calibração feita com soluções com diferentes concentrações de sulfato, e assim foi determinado o teor de sulfato na água de lavagem.

3.3 SÍNTESE DO BIODIESEL

3.3.1 Reações de esterificação

As reações de esterificação do ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$ - Synth) com metanol (CH_3OH - Synth) foram realizadas em frascos de vidro fechados de 10 mL em um banho de areia sob aquecimento e agitação de 300 rpm.

Inicialmente, todos os materiais produzidos foram testados como catalisadores nas seguintes condições: razão molar ácido oleico:metanol de 1:45, 10% de catalisador (% de massa do catalisador em relação à massa do ácido oleico), temperatura de 120°C e tempo de reação de 8 horas. A mistura reacional obtida foi centrifugada a 2500 rpm por 10 minutos, a fase líquida foi separada e deixada em repouso para evaporação do metanol.

Os produtos obtidos nas reações de esterificação foram analisados por RMN de 1H em um espectrômetro Avance DPX 200 – Bruker operando a 200 MHz. O solvente utilizado no preparo das amostras foi $CDCl_3$. As análises foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR) do Departamento de Química da UFMG. Para quantificação da conversão, foi construída uma curva analítica com amostras com diferentes proporções de ácido oleico e oleato de metila.

Para os materiais que levaram aos melhores resultados de conversão, foram realizadas novas reações de esterificação em diferentes condições para otimização do processo. Foram utilizadas razões molares ácido oleico:metanol de 1:60, 1:45, 1:30 e 1:15, temperaturas de 120, 100 e 80°C e porcentagem de catalisador de 10, 7,5 e 5%.

Para as melhores condições observadas foi realizado um teste cinético, variando o tempo de reação de 1 a 8 horas.

3.3.2 Teste de lixiviação

Para avaliar a lixiviação de ferro e grupos sulfato dos catalisadores, foram adicionados ao frasco as mesmas quantidades de catalisador e metanol que foram utilizadas nas melhores condições reacionais, e a reação foi realizada seguindo também o tempo e temperatura das melhores condições reacionais. Após a reação, a mistura foi centrifugada a 2500 rpm por 10 minutos e a fase líquida foi separada. À essa fase líquida foi adicionada uma quantidade de ácido oleico necessária para manter a proporção ácido oleico:metanol, e a reação foi realizada nas mesmas condições de tempo e temperatura. Os produtos obtidos foram analisados por RMN de ^1H .

3.3.3 Teste de reuso

O teste de reuso foi realizado na melhor condição reacional estabelecida para o catalisador fresco. Após a primeira reação, o produto formado foi retirado do sistema, o catalisador foi mantido no frasco e novas quantidades dos reagentes foram adicionadas para uma segunda reação.

Para o material SA500 foi realizado também um teste de reuso indireto, que seguiu os mesmos procedimentos anteriores acrescentando que o material foi lavado com hexano e seco em estufa à 80°C antes da reutilização.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Espectroscopia Mössbauer

As medidas por espectroscopia Mössbauer foram realizadas com o objetivo de caracterizar os óxidos de ferro presentes no rejeito puro e nos materiais produzidos. A Figura 4.1 apresenta os espectros Mössbauer obtidos para o rejeito puro (RP) e o rejeito puro calcinado a 500°C (RP500) e a Tabela 4.1 apresenta os parâmetros hiperfinos calculados e as proporções das fases minerais contendo ferro para essas amostras.

O espectro Mössbauer da amostra RP apresenta dois sextetos e um duplete. O sexteto em vermelho apresenta deslocamento isomérico (δ) de 0,36 mm s⁻¹, desdobramento quadrupolar (ϵ) de -0,18 mm s⁻¹ e campo hiperfino (B_{hf}) de 51,8 T, parâmetros hiperfinos consistentes com os da hematita. Já o sexteto em verde, com deslocamento isomérico (δ) de 0,36 mm s⁻¹, desdobramento quadrupolar (ϵ) de -0,27 mm s⁻¹ e campo hiperfino (B_{hf}) de 37,4 T, pode ser atribuído à goethita^{65,66}.

O duplete é característico de Fe³⁺ paramagnético, como em estruturas de aluminossilicatos, e também pode ser atribuído a óxidos de ferro sob relaxação supermagnética, como goethita que se comporta como paramagnética devido às dimensões muito pequenas de tamanhos de partículas e possíveis substituições isomórficas^{67,68}.

O espectro Mössbauer da amostra RP500 apresenta dois sextetos. Os dois sextetos apresentam parâmetros hiperfinos consistentes com os da hematita, porém o subespectro em amarelo apresenta o valor de campo hiperfino ($B_{hf} = 49,5$ T) menor que o valor característico da hematita ($B_{hf} = 51,8$ T). Esse valor é comumente observado em materiais com menores tamanhos de partículas da hematita e também devido à substituição isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺⁶⁹. Esses

resultados mostram que o tratamento térmico do rejeito a 500°C já é suficiente para a desidratação da fase goethita e sua transformação em hematita⁷⁰.

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 mostram os espectros Mössbauer para todos os catalisadores produzidos, as Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 mostram as proporções das fases minerais contendo ferro, enquanto que as Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os parâmetros hiperfinos calculados para essas amostras.

Os espectros Mössbauer dos materiais produzidos são similares ao espectro do rejeito puro calcinado (RP500). No geral, apresentam dois sextetos, um de maior área que pode ser atribuído à hematita e outro, com menor área, à hematita com baixo grau de cristalinidade. Observa-se que à medida que aumenta-se a temperatura de calcinação, a área relativa dos subespectros da hematita de baixa cristalinidade diminui. O aumento da temperatura de calcinação gera um aumento na cristalinidade da hematita⁷¹.

Para os materiais SS300 e SA300, observa-se também um sexteto característico da goethita. Esse sexteto desaparece para os materiais calcinados a temperaturas mais altas, pois em aproximadamente 350°C a goethita desidrata, formando hematita e água⁷⁰.

Já para os materiais SU300 e SA400, observa-se a presença de um duplete, característico de Fe³⁺ paramagnético, possivelmente relacionado à goethita com tamanhos pequenos de partículas.

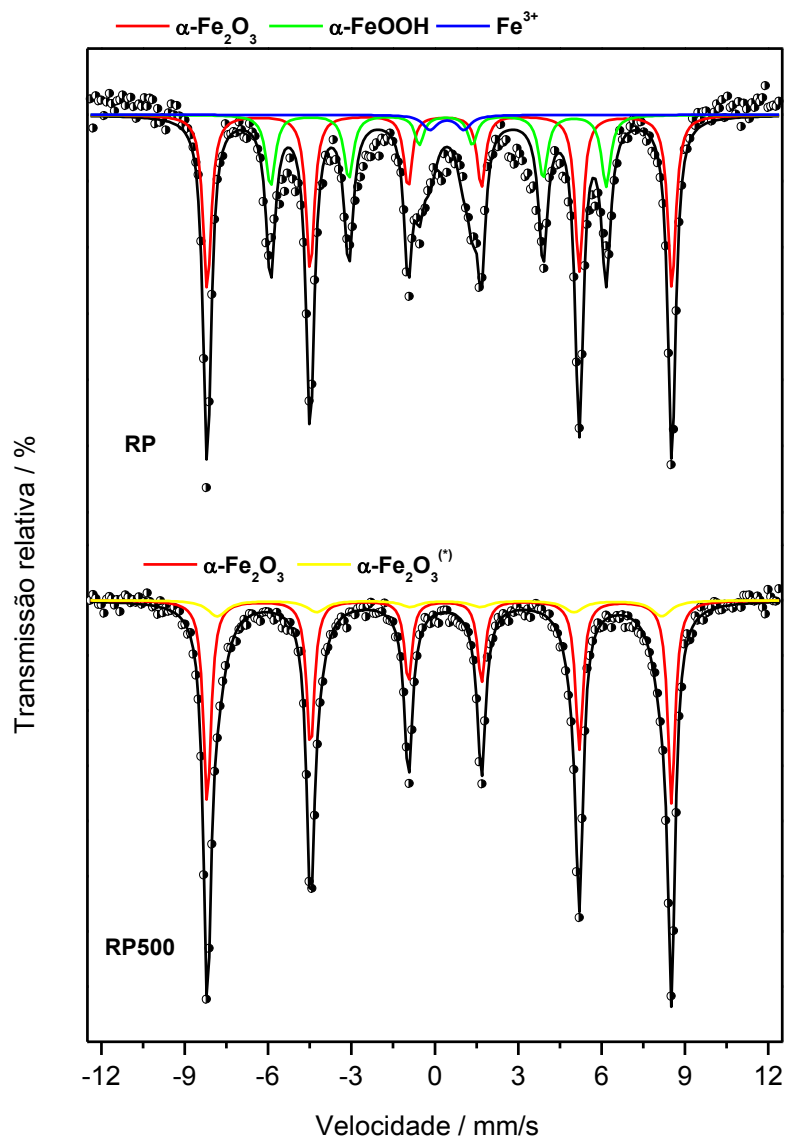


Figura 4.1 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras RP e RP500.

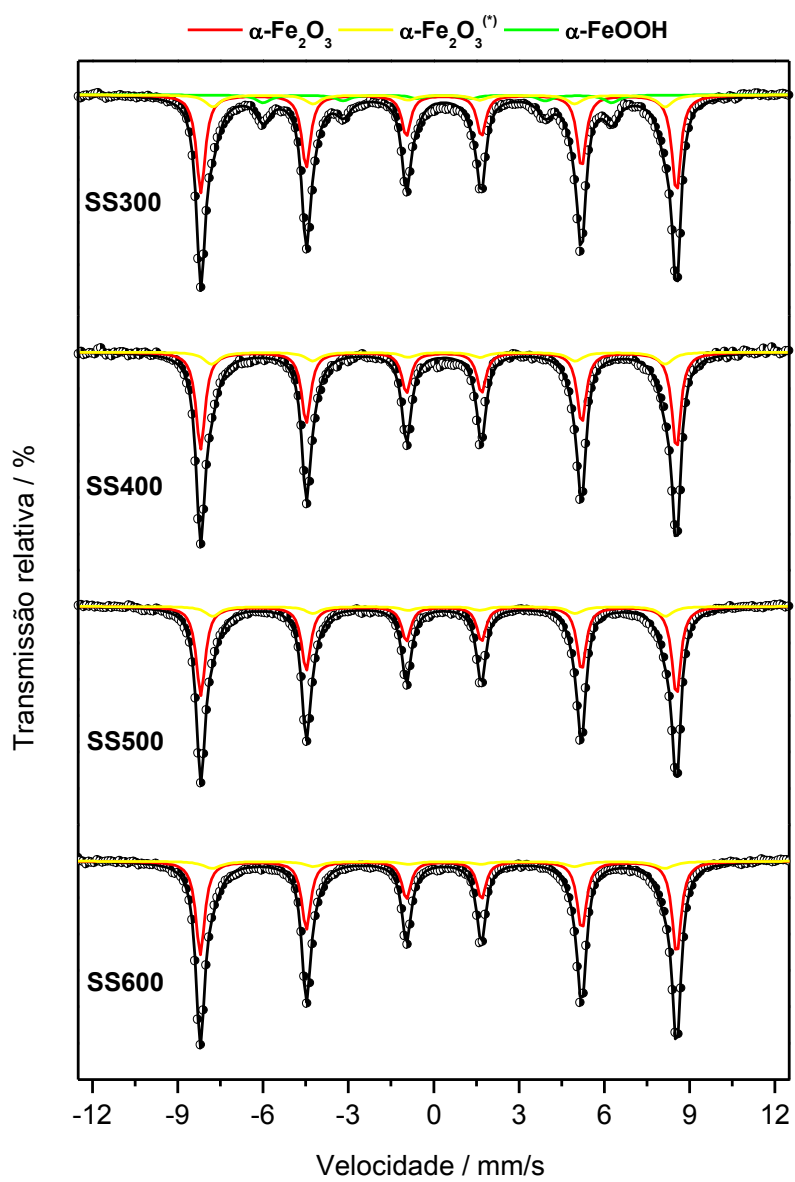


Figura 4.2 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras SS300, SS400, SS500 e SS600.

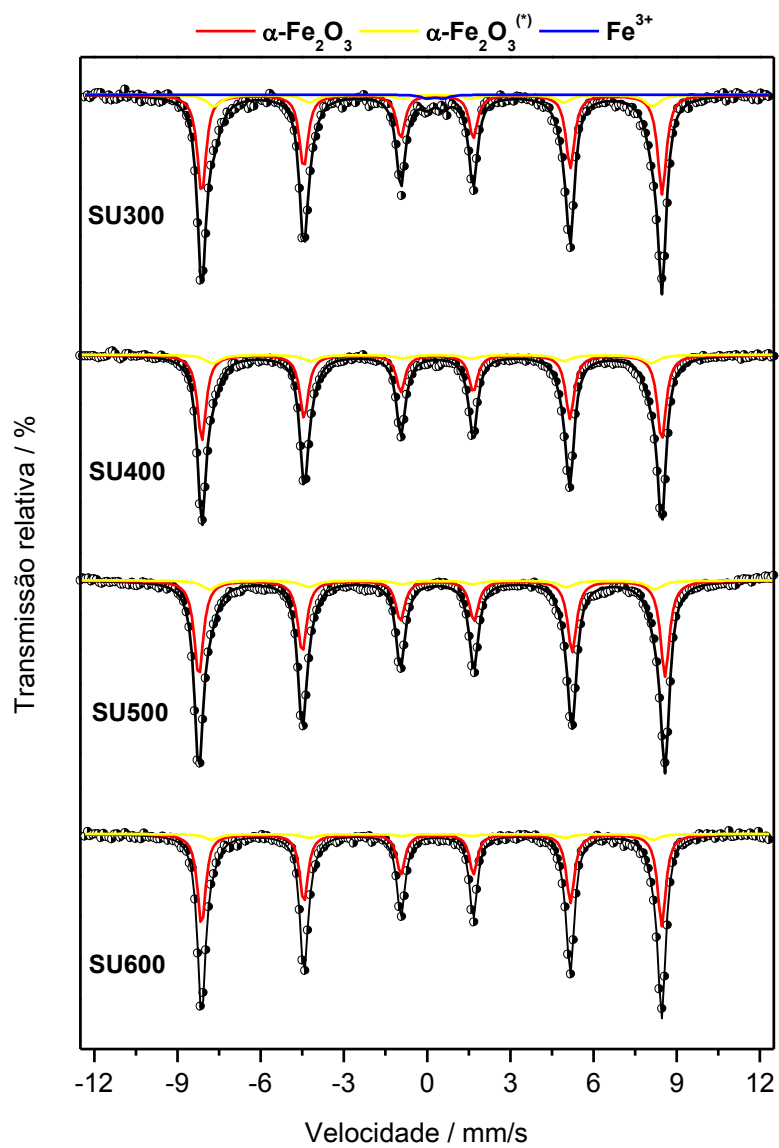


Figura 4.3 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.

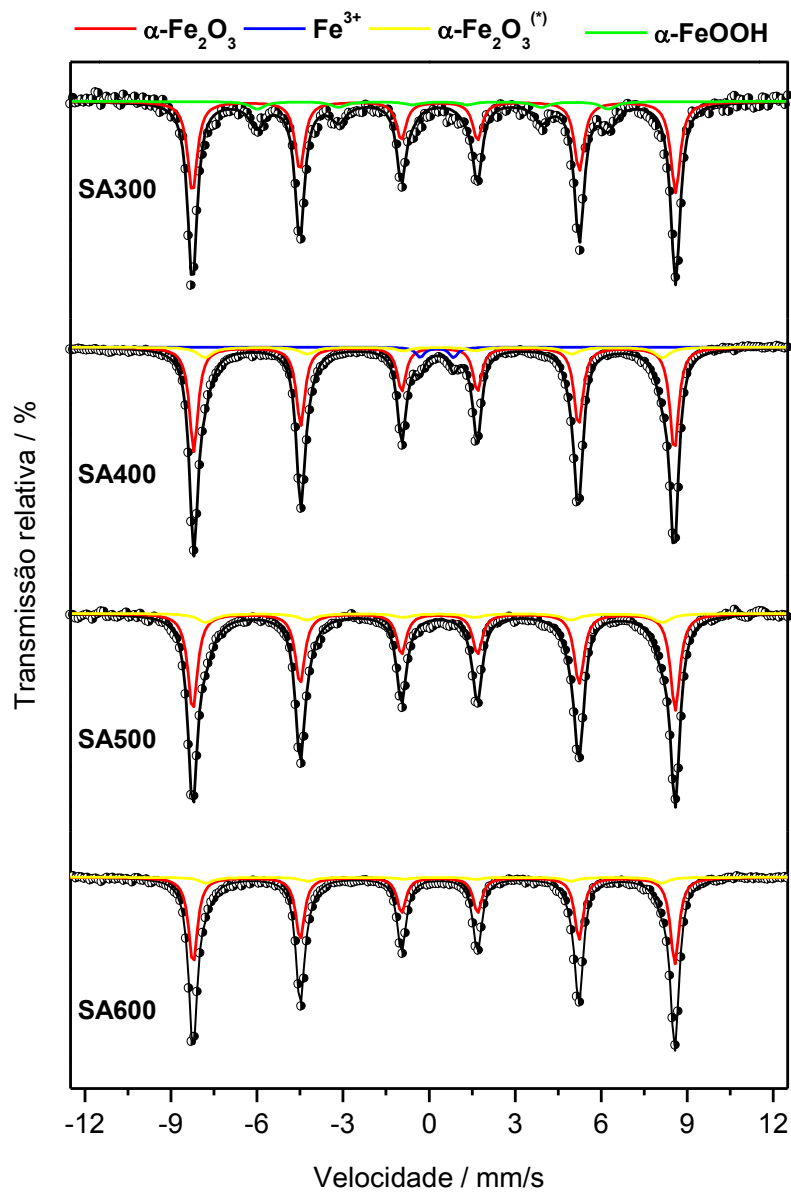


Figura 4.4 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras SA300, SA400, SA500 e SA600.

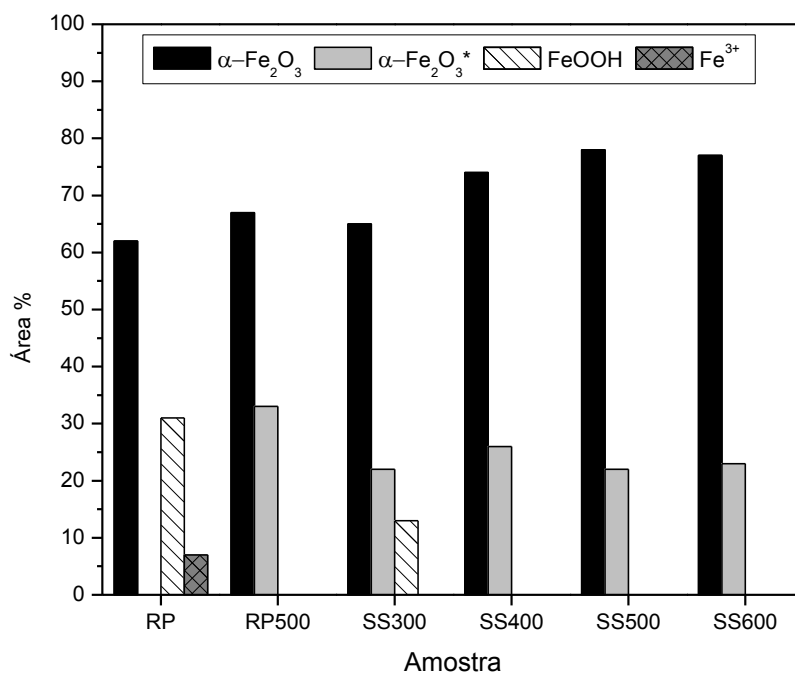


Figura 4.5 Distribuição das áreas das fases de ferro das amostras RP, RP500, SS300, SS400, SS500 e SS600.

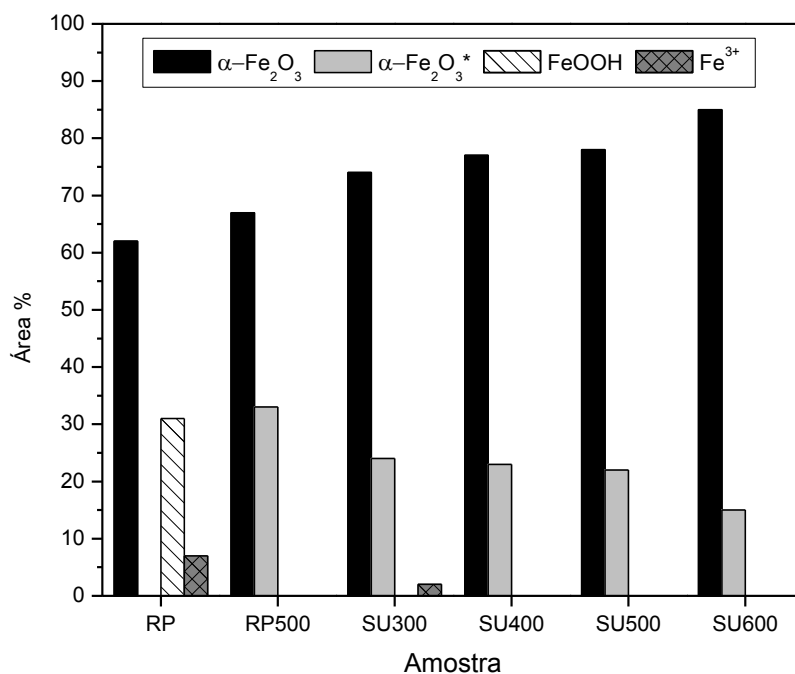


Figura 4.6 Distribuição das áreas das fases de ferro das amostras RP, RP500, SU300, SU400, SU500 e SU600.

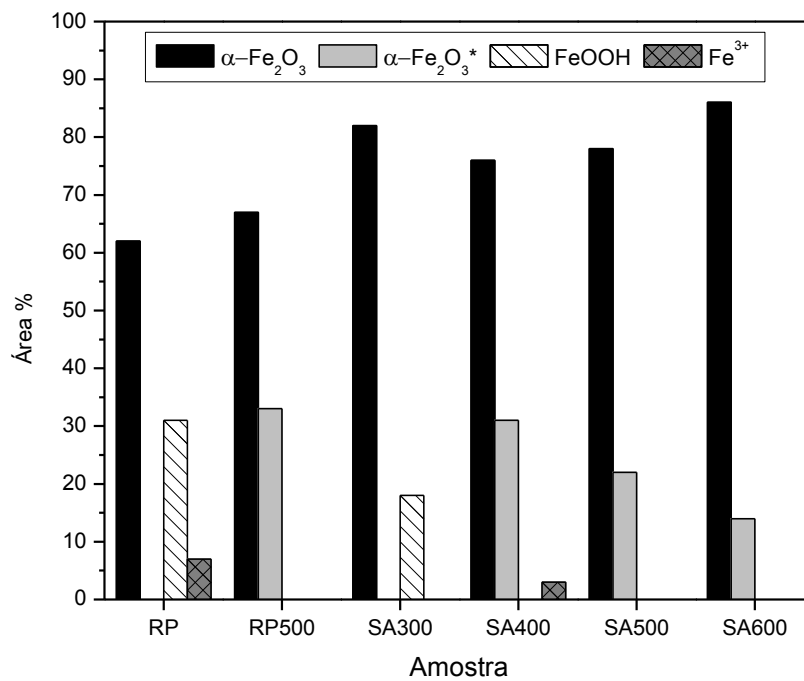


Figura 4.7 Distribuição das áreas das fases de ferro das amostras RP, RP500, SA300, SA400, SA500 e SA600.

Tabela 4.1 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras RP e RP500

Amostras	Fases	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	B_{HF} / T ($\pm 0,5$)	Área / %
RP	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,18	51,8	62
	($\alpha\text{-FeOOH}$)	0,36	-0,27	37,4	31
	(Fe^{3+})	0,53	1,22	-	7
RP500	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,19	51,7	67
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*	0,37	-0,20	49,5	33

δ = deslocamento isomérico, ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar, B_{hf} = campo hiperfino. (*) hematita com baixo grau de cristalinidade.

Tabela 4.2 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras SS300, SS400, SS500 e SS600

Amostras	Fases	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	B_{HF} / T ($\pm 0,5$)	Área / %
SS300	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,18	51,8	65
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*	0,36	-0,17	49,2	22
	($\alpha\text{-FeOOH}$)	0,36	-0,24	37,1	13
SS400	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,19	51,8	74
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*	0,36	-0,21	49,5	26
SS500	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,18	51,8	78
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*	0,37	-0,18	49,3	22
SS600	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,19	51,9	77
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)*	0,36	-0,20	49,2	23

δ = deslocamento isomérico, ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar, B_{hf} = campo hiperfino. (*) hematita com baixo grau de cristalinidade.

Tabela 4.3 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600

Amostras	Fases	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	B_{HF} / T ($\pm 0,5$)	Área / %
SU300	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,19	51,5	74
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [*]	0,38	-0,11	49,1	24
	(Fe^{3+})	0,38	0,56	-	2
SU400	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,18	51,5	77
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [*]	0,36	-0,19	49,1	23
SU500	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,19	51,9	78
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [*]	0,37	-0,18	49,7	22
SU600	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,20	51,4	85
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [*]	0,38	-0,17	49,2	15

δ = deslocamento isomérico, ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar, B_{hf} = campo hiperfino. (*) hematita com baixo grau de cristalinidade.

Tabela 4.4 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras SA300, SA400, SA500 e SA600

Amostras	Fases	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	B_{hf} / T ($\pm 0,5$)	Área / %
SA300	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,19	51,8	82
	($\alpha\text{-FeOOH}$)	0,35	-0,25	37,9	18
SA400	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,18	51,9	76
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [*]	0,35	-0,19	49,4	31
	(Fe^{3+})	0,36	1,16	-	3
SA500	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,19	51,9	78
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [*]	0,33	-0,21	49,2	22
SA600	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,19	51,9	86
	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [*]	0,36	-0,21	49,2	14

δ = deslocamento isomérico, ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar, B_{hf} = campo hiperfino. (*) hematita com baixo grau de cristalinidade.

4.1.2 Difração de Raios X

A análise por difração de raios X foi realizada com o objetivo de se identificar as fases minerais presentes nos materiais em estudo. Os dados obtidos na difração de raios X foram analisados pelo programa *Crystallographic Search-Match*, no qual a identificação das fases foi realizada observando-se os padrões de difração característicos de cada fase mineral e a intensidade relativa e comparando com os valores de uma base de dados.

A Figura 4.8 apresenta o difratograma de raios X para as amostras RP e RP500. O difratograma do rejeito puro (RP) indica que esse material é composto em maior parte por hematita e quartzo, apresentando também goethita e, em pequena quantidade, caulinita.

Já no difratograma do rejeito calcinado a 500°C (RP500), observa-se o desaparecimento dos picos referentes à goethita, o que é esperado devido à desidratação dessa fase formando a hematita.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os difratogramas dos catalisadores produzidos. Os difratogramas dos materiais são bem similares ao difratograma do rejeito puro calcinado. Todos apresentam com maior intensidade os picos referentes à hematita e ao quartzo. Para os materiais SS300 e SA300, observa-se também a presença de picos com baixa intensidade referentes à goethita. Além disso, verificou-se que o aumento da temperatura de calcinação acarreta na diminuição da intensidade dos picos referentes à caulinita, consequência da quebra da sua estrutura cristalina, que se torna amorfa, o que pode ser melhor observado na análise por espectroscopia na região do infravermelho⁷². Esses dados corroboram os dados obtidos pela espectroscopia Mössbauer.

Apesar dos materiais terem sido produzidos por processos diferentes de sulfatação, não foram observadas pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer e DRX mudanças significativas entre os materiais obtidos pelos diferentes processos e nem entre o rejeito calcinado, o que indica que o processo de sulfatação não interferiu na integridade da estrutura dos materiais.

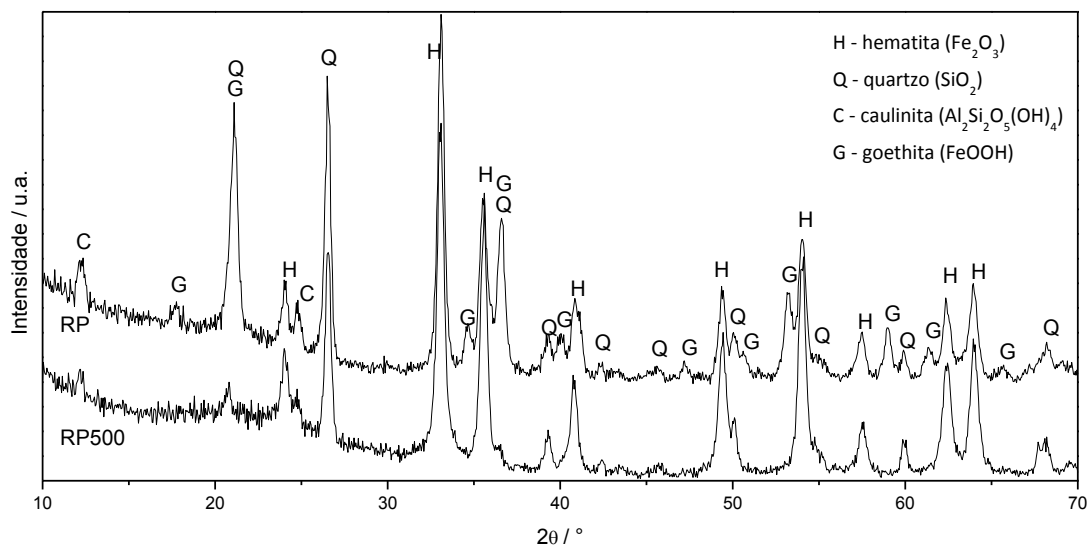


Figura 4.8 Difratogramas de raios X das amostras RP e RP500.

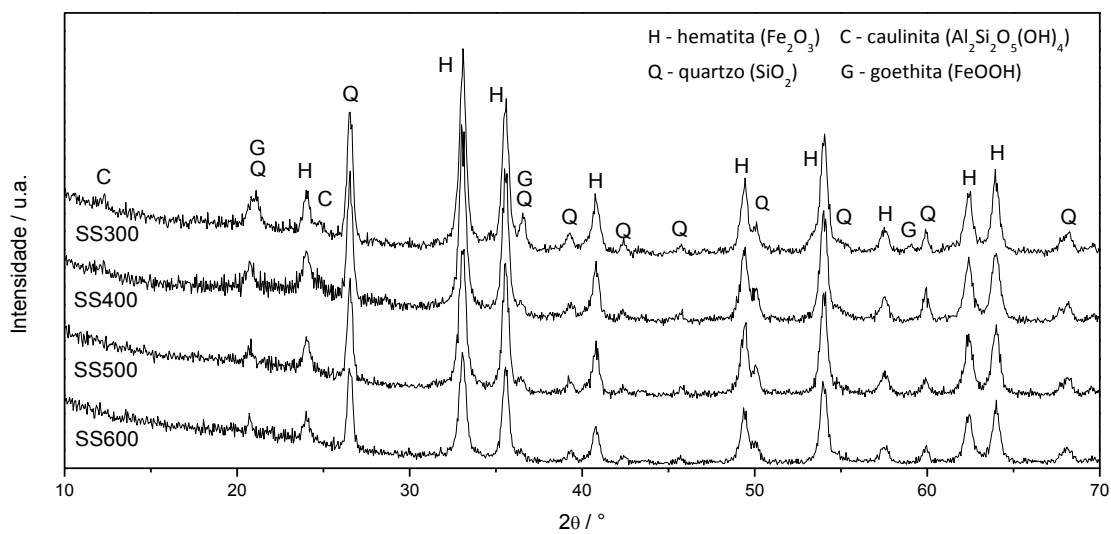


Figura 4.9 Difratogramas de raios X das amostras SS300, SS400, SS500, SS600.

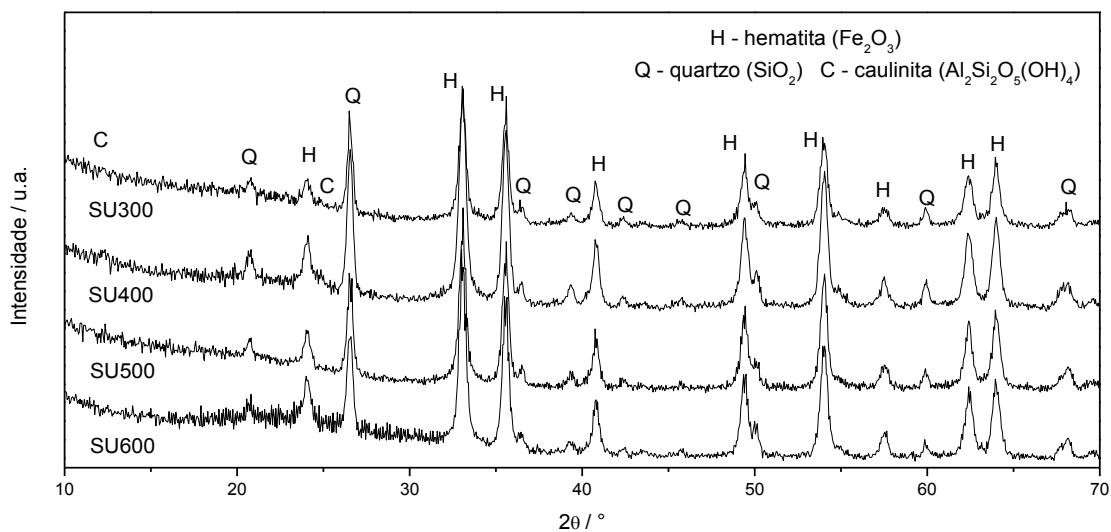


Figura 4.10 Difratoigramas de raios X das amostras SU300, SU400, SU500, SU600.

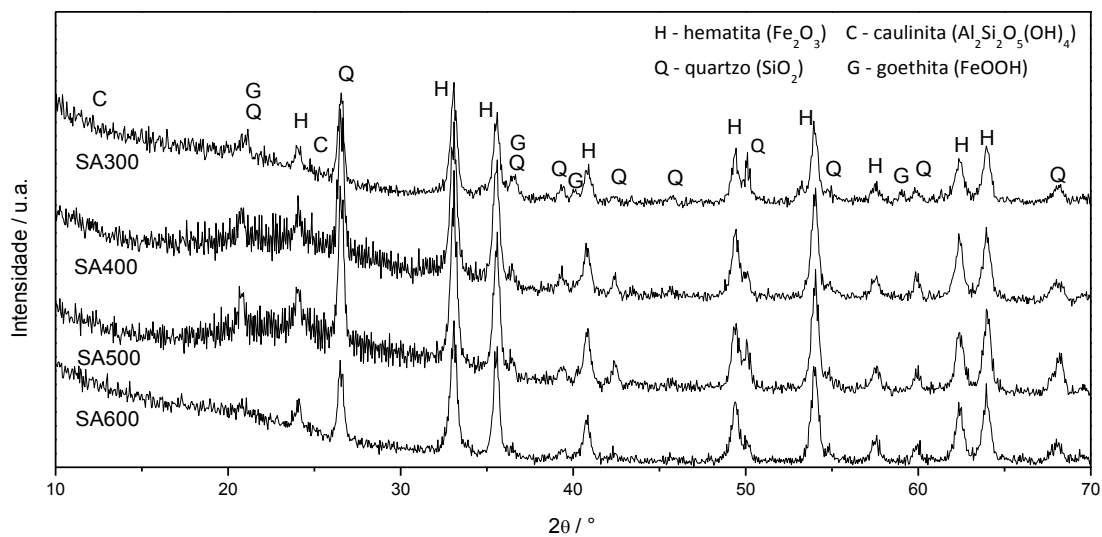


Figura 4.11 Difratoigramas de raios X das amostras SA300, SA400, SA500, SA600.

4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 4.12 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras do rejeito puro (RP) e do rejeito calcinado a 500°C (RP500).

No espectro do rejeito puro são observadas 3 bandas em 3692, 3652 e 3620 cm^{-1} , características do estiramento Al-OH da caulinita, enquanto a banda em 902 cm^{-1} é característica da deformação da hidroxila em Al-OH⁷⁰. A banda larga em 3100 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo OH, possivelmente relacionada à água ligada à goethita⁷³. A banda em 1650 cm^{-1} é característica da deformação H-O-H e indica a presença de moléculas de água livres^{74,75}. As bandas em 1088, 1030 e 1007 cm^{-1} correspondem ao estiramento Si-O, enquanto que as bandas em 795, 778 e 693 cm^{-1} correspondem a deformação Si-O do quartzo⁷⁴. A Tabela 4.5 apresenta um resumo das principais bandas presentes no espectro IV e as espécies correspondentes.

No espectro do rejeito calcinado são encontradas as mesmas bandas observadas para o rejeito puro, exceto pela banda em 3100 cm^{-1} que praticamente desaparece devido à desidratação da goethita pela calcinação. Observa-se também uma diminuição da intensidade das bandas relacionadas à caulinita.

As bandas vibracionais características das ligações Fe-O dos óxidos de ferro são observadas em comprimentos de onda de 430 a 680 cm^{-1} , portanto não puderam ser observadas no espectro obtido³⁵.

As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostram os espectros obtidos para os catalisadores produzidos. Os espectros dos materiais calcinados a 300, 400 e 500°C apresentam as mesmas bandas observadas para o rejeito calcinado, sendo que verificou-se que o aumento da temperatura de calcinação acarreta na diminuição da intensidade das bandas características da caulinita. Nos espectros dos materiais calcinados a 600°C, observa-se o desaparecimento das bandas em 3692, 3652, 3620 e 902 cm^{-1} , características da caulinita, e a região do espectro em que se encontram três bandas em 1088, 1030 e 1007 cm^{-1} passa a apresentar uma banda única. Todas essas mudanças estão relacionadas à

decomposição da caulinita, que acontece em uma temperatura de aproximadamente 530°C^{70,73}.

Como os materiais foram sulfatados, era esperada a presença das bandas relacionadas às vibrações simétricas e assimétricas de S=O e S-O, que deveriam ser observadas em 1212, 1126 e 1031 cm⁻¹³⁵. As bandas referentes às vibrações do quartzo e da caulinita estão nessa mesma região, o que dificulta a visualização das bandas do sulfato. Comparando-se o espectro do rejeito puro e dos catalisadores produzidos, as mudanças observadas estão relacionadas somente às temperaturas de calcinação, o que indica que a concentração de sulfato nos materiais é baixa e por isso as bandas relacionadas às suas vibrações não aparecem ou são camufladas pela presença de bandas mais intensas na mesma região.

Tabela 4.5 Principais bandas presentes nos espectros IV das amostras

Número de Onda (cm⁻¹)	Espécie correspondente
3692, 3652, 3620	Estiramento Al-OH Caulinita
3100	Estiramento OH Goethita
1650	Deformação H-O-H Água
1088, 1030, 1007	Estiramento Si-O Quartzo/Caulinita
902	Deformação Al-OH Caulinita
795, 778, 693	Deformação Si-O Quartzo

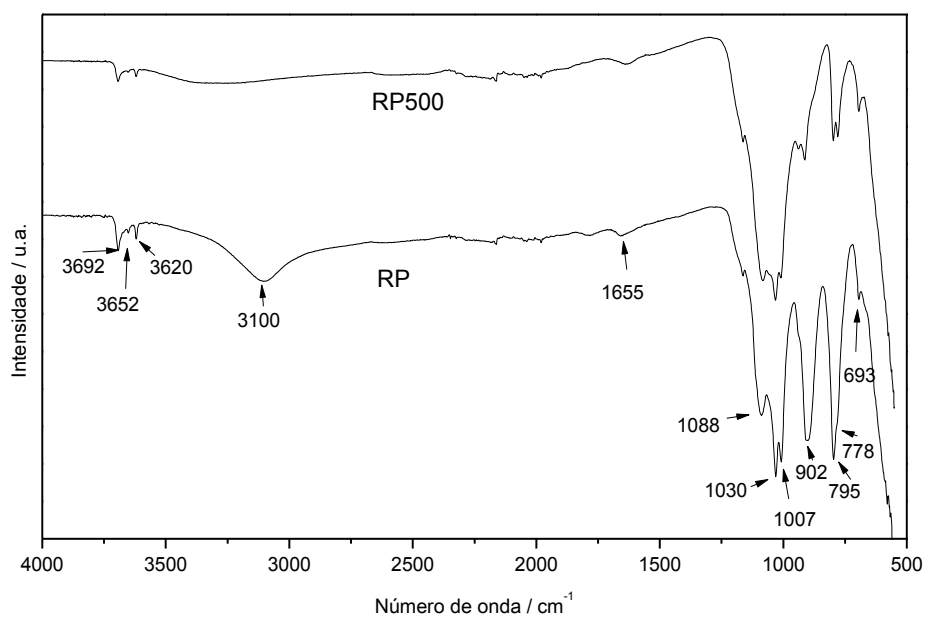


Figura 4.12 Espectros na região do infravermelho das amostras RP e RP500.

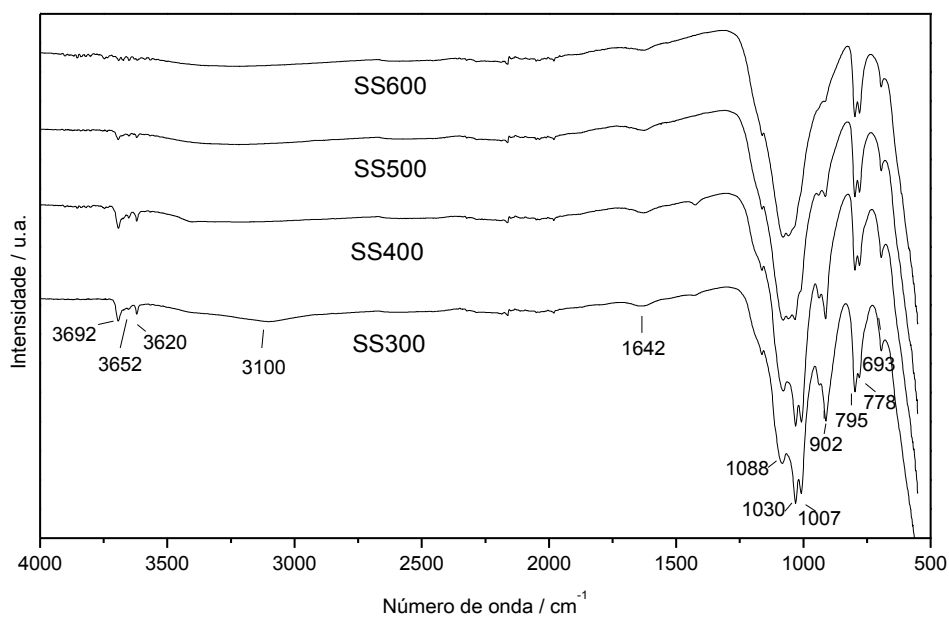


Figura 4.13 Espectros na região do infravermelho das amostras SS300, SS400, SS500 e SS600.

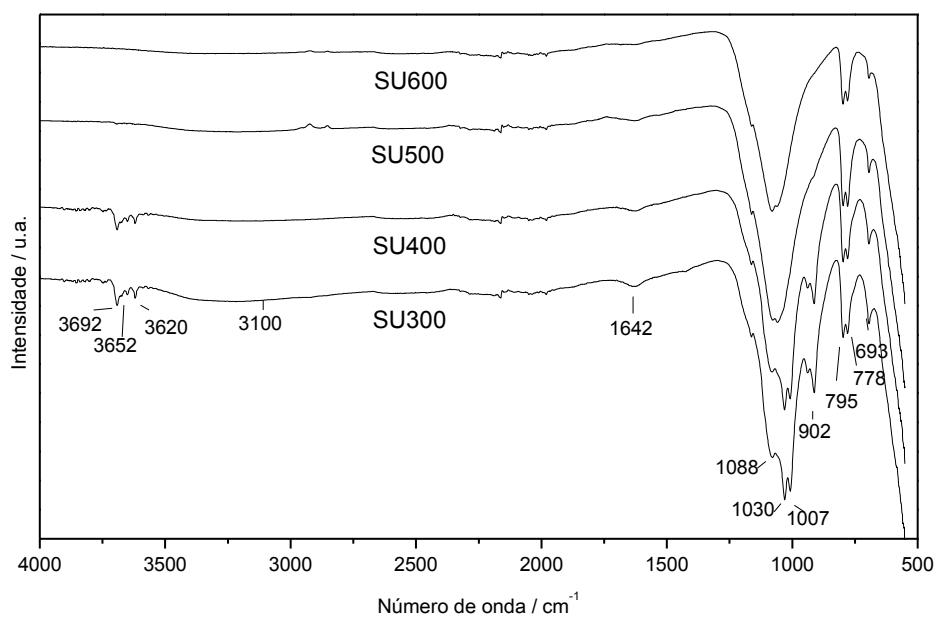


Figura 4.14 Espectros na região do infravermelho das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.

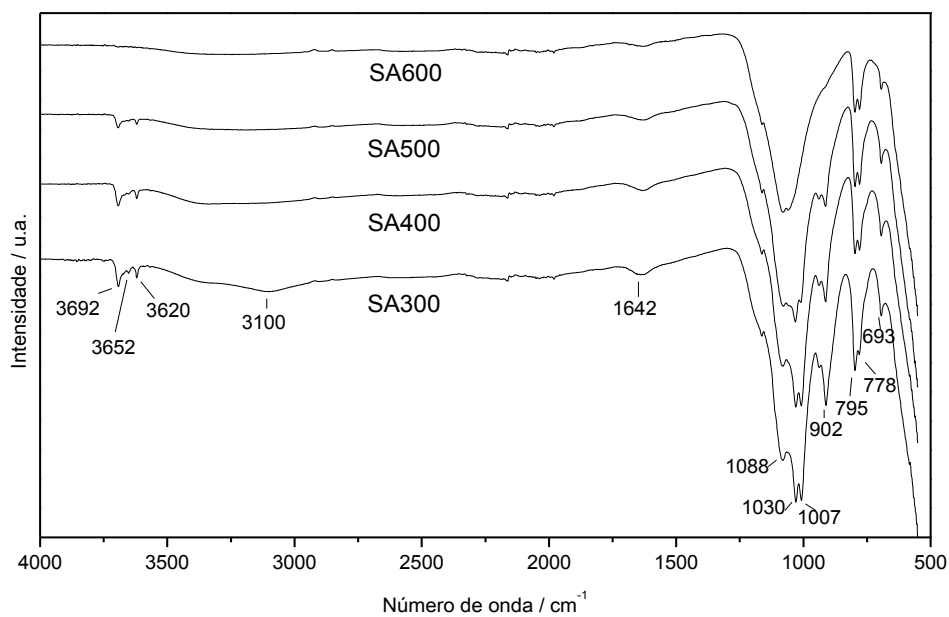


Figura 4.15 Espectros na região do infravermelho das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.

4.1.4 Espectroscopia Raman

Na Figura 4.16 são mostrados os espectros Raman obtidos para o rejeito puro (RP) e para o rejeito calcinado a 500°C (RP500). Em ambos os espectros observa-se, com maiores intensidades, bandas em 228, 245, 292, 413, 498, 611, 660 cm^{-1} , características dos modos de vibração da hematita^{76,77}. No espectro do rejeito puro observa-se também, com menores intensidades, bandas em 387 e 552 cm^{-1} , que são características dos modos vibracionais da goethita⁷⁸.

Os espectros dos catalisadores produzidos são mostrados nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19. Os espectros são muito semelhantes ao espectro do rejeito calcinado, com a presença das bandas características da hematita. Nos espectros dos materiais SS300 e SA300 são observadas também as bandas características da goethita, porém com intensidade bem baixa. Para alguns materiais, também é observada uma banda em 464 cm^{-1} , característica do quartzo⁷⁹. Esses dados corroboram os resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer e difração de raios X.

Esperava-se a presença de uma banda em aproximadamente 1000 cm^{-1} nos materiais produzidos, característica dos modos de vibração do grupo sulfato. A ausência dessa banda pode estar relacionada à baixa intensidade específica do sinal nos espectros Raman dos sulfatos ou à baixa estabilidade dos sulfatos superficiais ao feixe de laser⁴³.

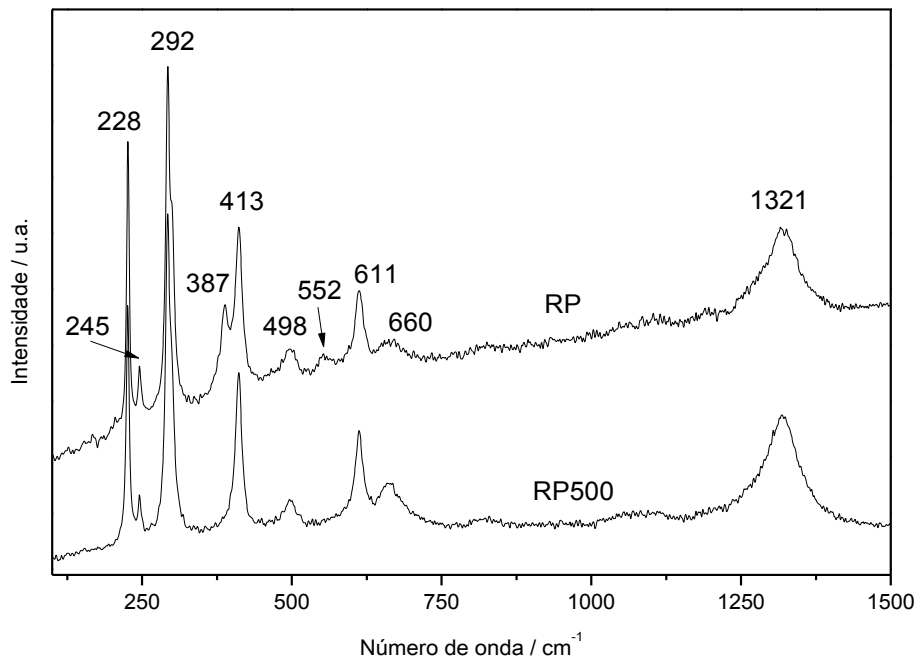


Figura 4.16 Espectros Raman das amostras RP e RP500.

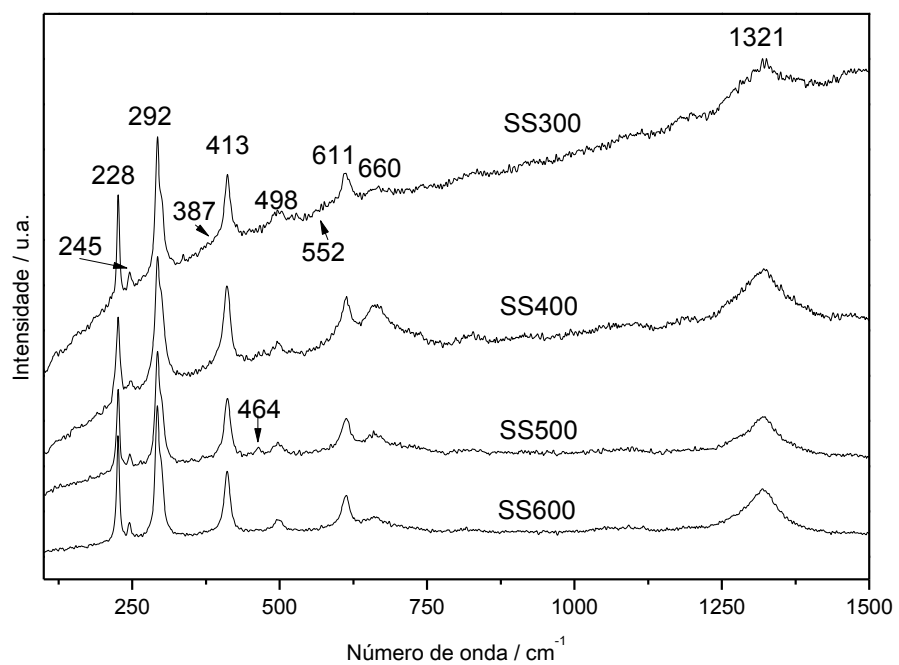


Figura 4.17 Espectros Raman das amostras SS300, SS400, SS500 e SS600.

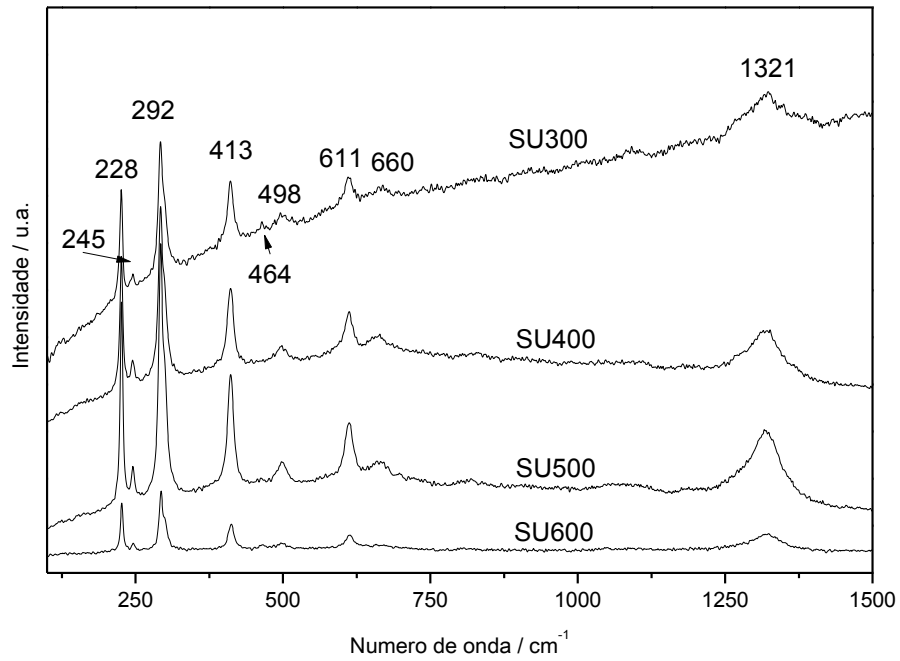


Figura 4.18 Espectros Raman das amostras SU300, SU400, SU500 e SU600.

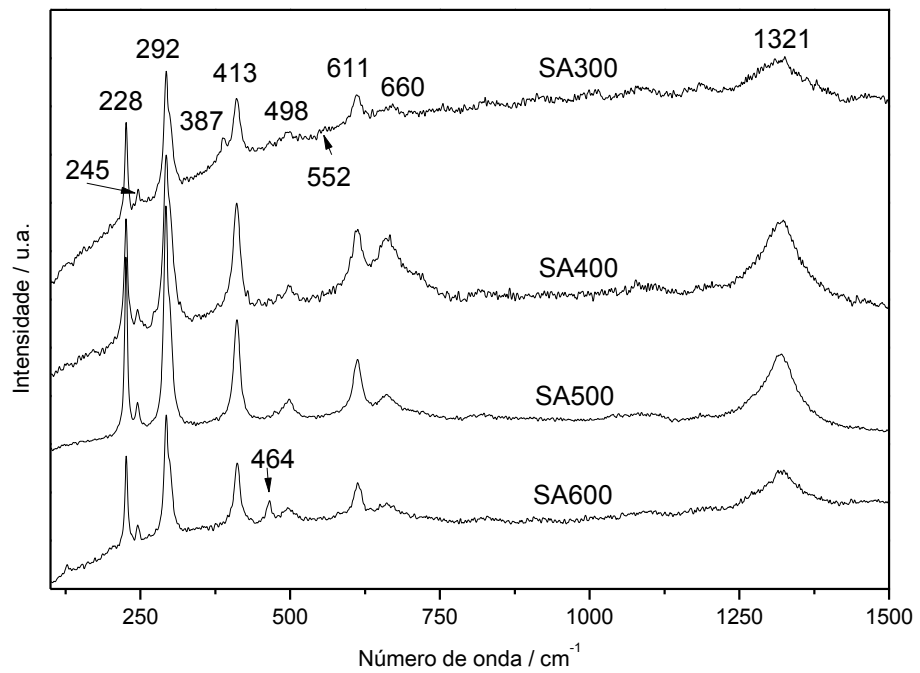


Figura 4.19 Espectros Raman das amostras SA300, SA400, SA500 e SA600.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas do material sintetizado. A Figura 4.20 mostra as imagens obtidas para o rejeito puro (RP) e o rejeito calcinado a 500°C (RP500). Observa-se que os materiais são bem heterogêneos e apresentam partículas de tamanhos variados. O mapeamento dos elementos presentes nas amostras indicou a presença de ferro, oxigênio, sílica e alumínio, sendo que nas imagens são mostrados o mapeamento do ferro, em vermelho, e do silício, em verde.

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 mostram as imagens obtidas para os catalisadores produzidos. Não são observadas mudanças estruturais em relação aos materiais não sulfatados. Contudo, o mapeamento dos elementos presentes nas amostras indicou a presença de ferro, oxigênio, sílica, alumínio, além de enxofre. Observou-se que o mapeamento do enxofre coincide com o mapeamento do ferro, o que pode indicar que os grupos sulfatos se encontram na superfície dos óxidos de ferro.

Nas imagens dos catalisadores, o mapeamento do ferro é mostrado em vermelho e o mapeamento do enxofre é mostrado em amarelo.

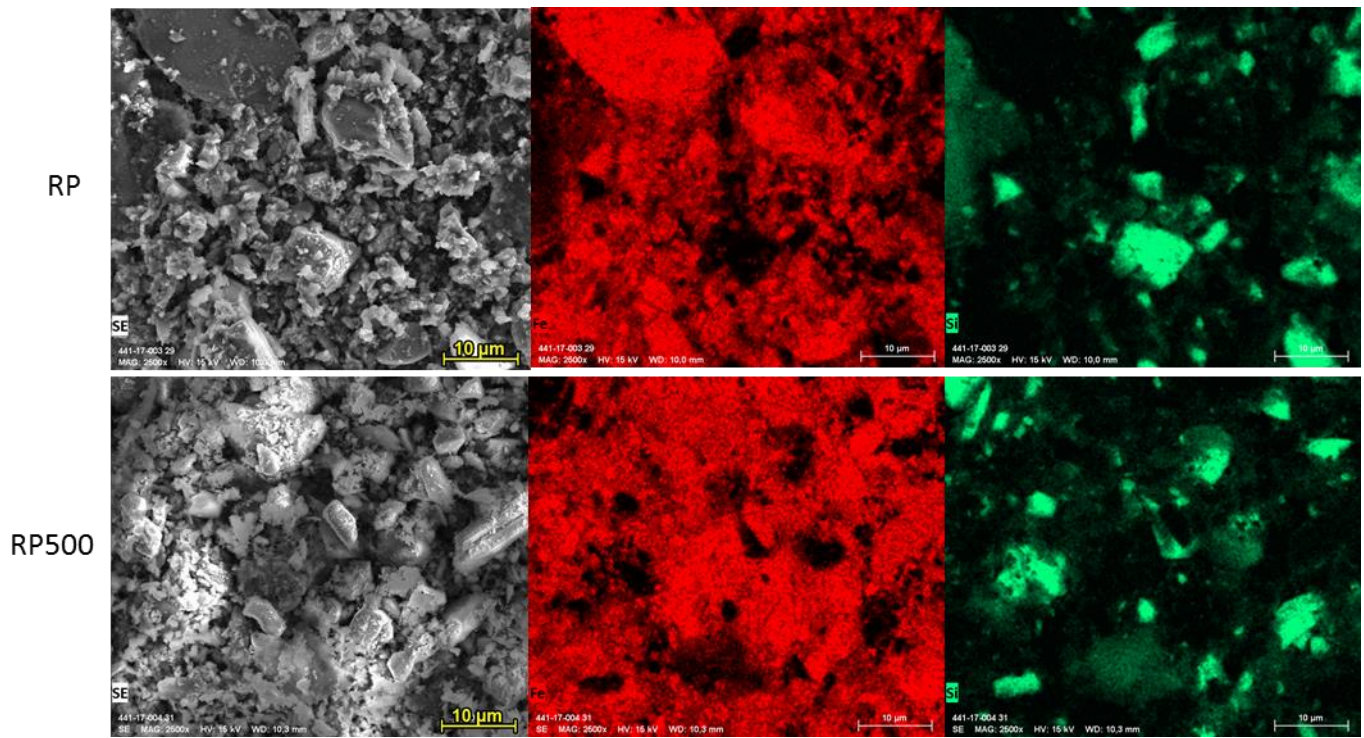


Figura 4.20 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e do mapeamento de ferro (vermelho) e sílica (verde) dos materiais RP e RP500.

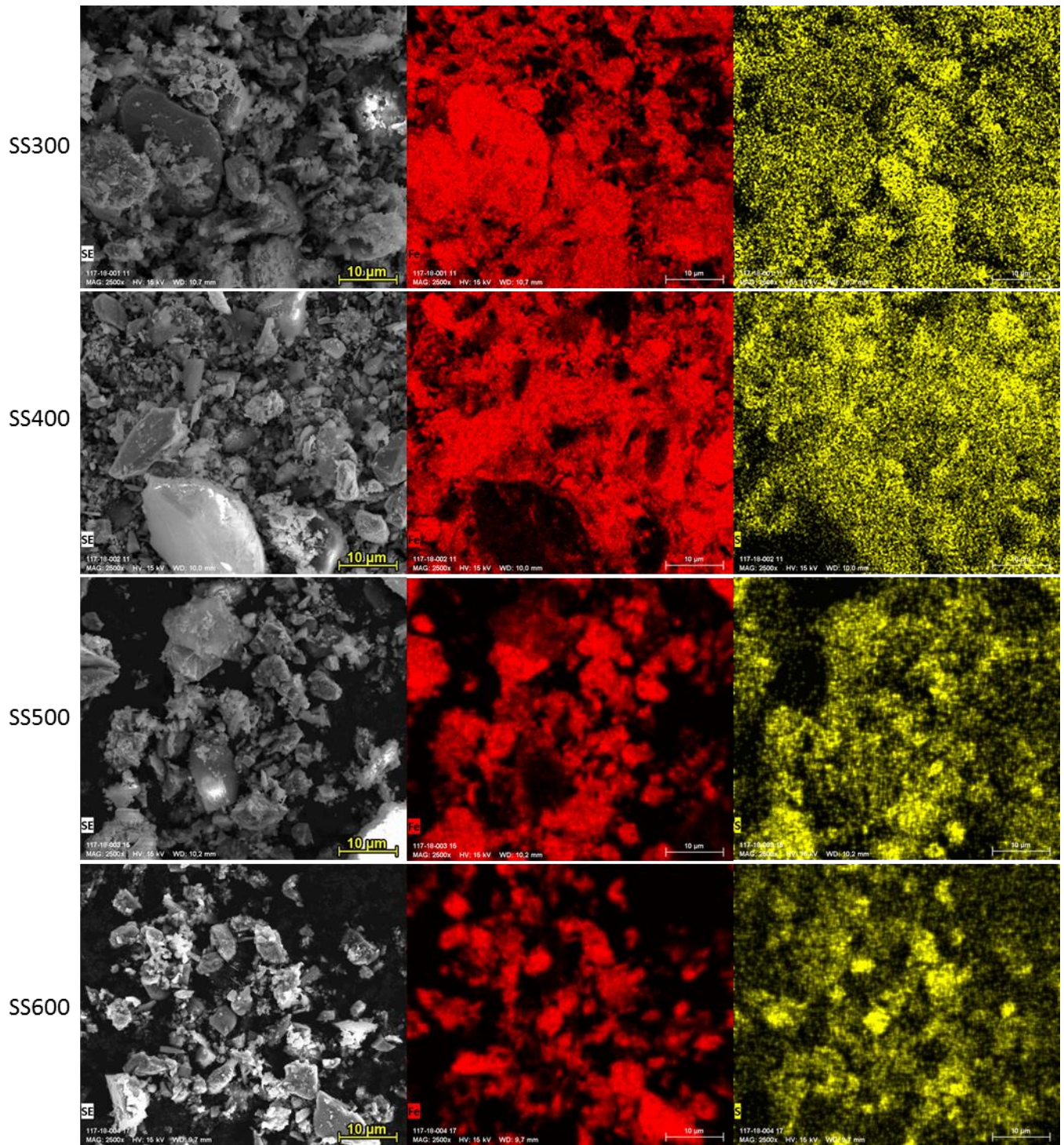


Figura 4.21 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e do mapeamento de ferro (vermelho) e enxofre (amarelo) dos materiais SS300, SS400, SS500 e SS600.

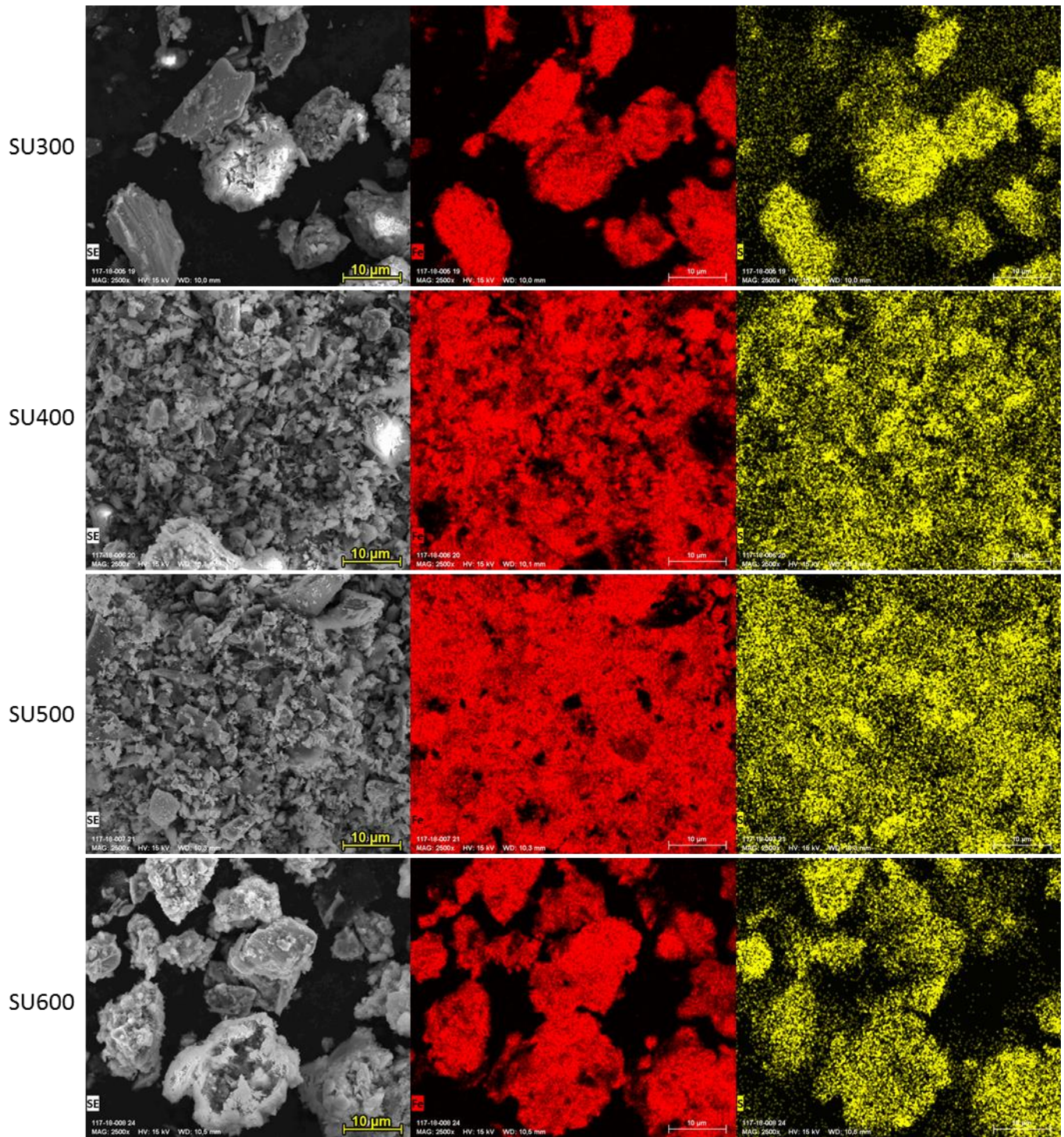


Figura 4.22 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e do mapeamento de ferro (vermelho) e enxofre (amarelo) dos materiais SU300, SU400, SU500 e SU600.

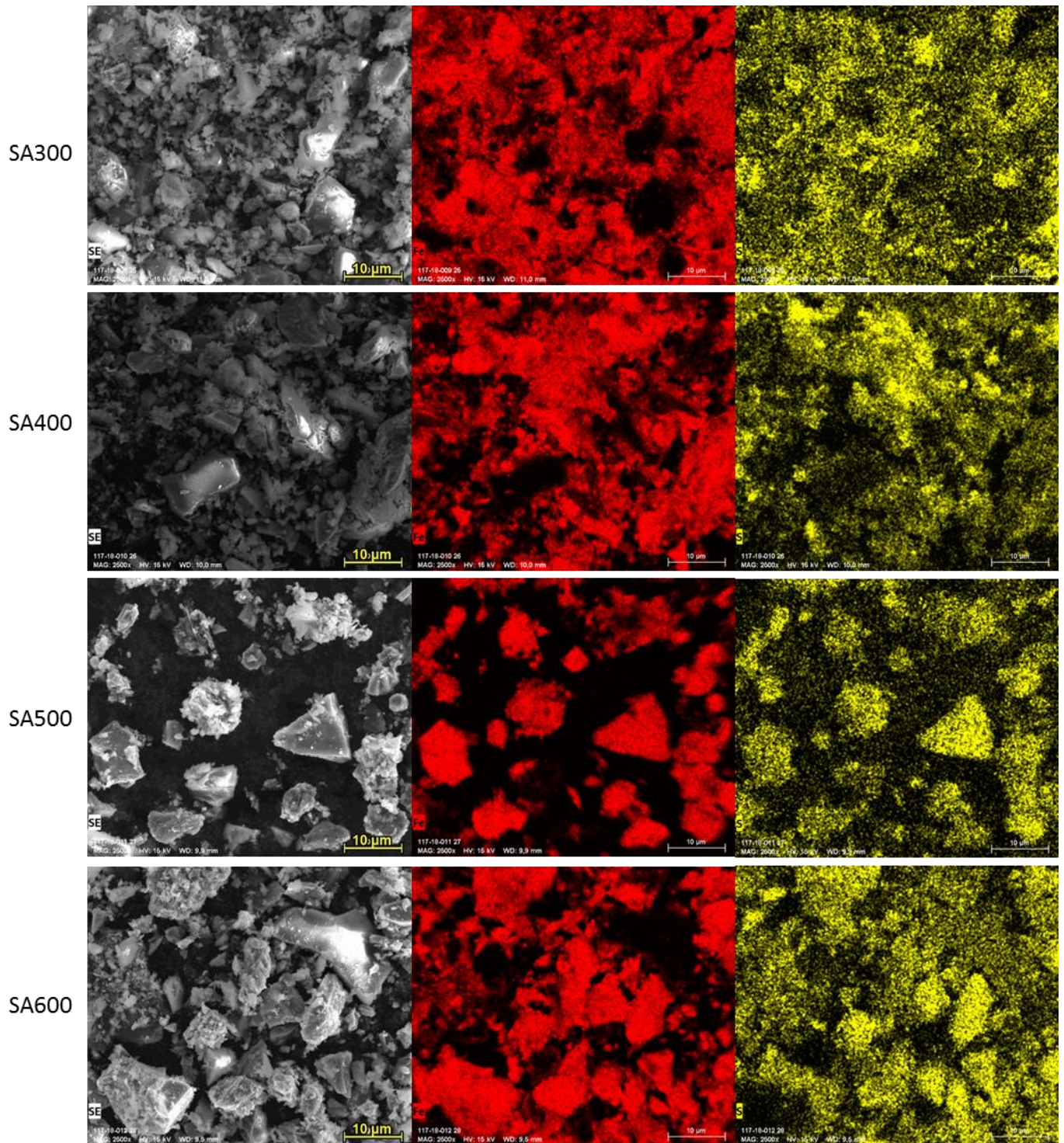


Figura 4.23 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e do mapeamento de ferro (vermelho) e enxofre (amarelo) dos materiais SA300, SA400, SA500 e SA600.

4.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho de piridina adsorvida

A técnica de infravermelho de piridina adsorvida foi utilizada para diferenciar e identificar a presença de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis nos materiais produzidos. A piridina adsorvida em sítios de Brönsted fornece uma banda em aproximadamente 1540 cm^{-1} , referente à formação do íon piridínio, enquanto que os sítios de Lewis em interação com a piridina fornecem uma banda em aproximadamente 1445 cm^{-1} . A banda encontrada em 1490 cm^{-1} pode ser relacionada à piridina adsorvida simultaneamente em sítios de Brönsted e de Lewis^{80,81}.

As Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 mostram os espectros obtidos para os materiais estudados. No espectro do rejeito puro calcinado a 500°C (RP500) não é observada nenhuma banda característica de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis. A banda presente na região de 1620 cm^{-1} é referente ao estiramento de hidroxilas do material. Para os catalisadores produzidos, são observadas duas bandas em comparação com o rejeito, uma banda mais intensa em 1490 cm^{-1} , relacionada à acidez de Brönsted e de Lewis, e uma banda em aproximadamente 1540 cm^{-1} , que pode ser relacionada à presença de sítios ácidos de Brönsted. Não é observada a banda característica de sítios ácidos de Lewis, que deveria aparecer em 1445 cm^{-1} , o que indica que a acidez dos materiais está relacionada à presença de sítios ácidos de Brönsted.

Para os materiais calcinados na temperatura de 600°C , observa-se uma grande diminuição da intensidade das bandas de adsorção da piridina (para o material SU600 essas bandas desaparecem), o que condiz com o fato de que nesses materiais a concentração de sulfato é muito menor devido à degradação do mesmo no processo de calcinação.

Comelli *et al.*, em seus estudos catalíticos de zircônias sulfatadas, mostraram que, após uma temperatura de calcinação de 500°C , a concentração de sulfato diminui constantemente com o aumento da temperatura, o que gera uma diminuição na densidade dos sítios ácidos nos materiais⁸². Isso acontece pois a decomposição do sulfato se inicia em uma temperatura de aproximadamente 530°C ⁴³.

Observa-se nos espectros dos materiais SS300 e SS400 uma banda em aproximadamente 1420 cm^{-1} . Essa banda também está presente no material sem adsorção de piridina e pode ser atribuída ao estiramento N-H de amônia que não foi eliminada no processo de calcinação.

Os resultados obtidos indicam que o grupo sulfato é responsável pelo aumento da acidez dos materiais produzidos e que os diferentes processos de sulfatação realizados nesse trabalho foram eficientes para a inserção de sítios ácidos de Brønsted nos materiais.

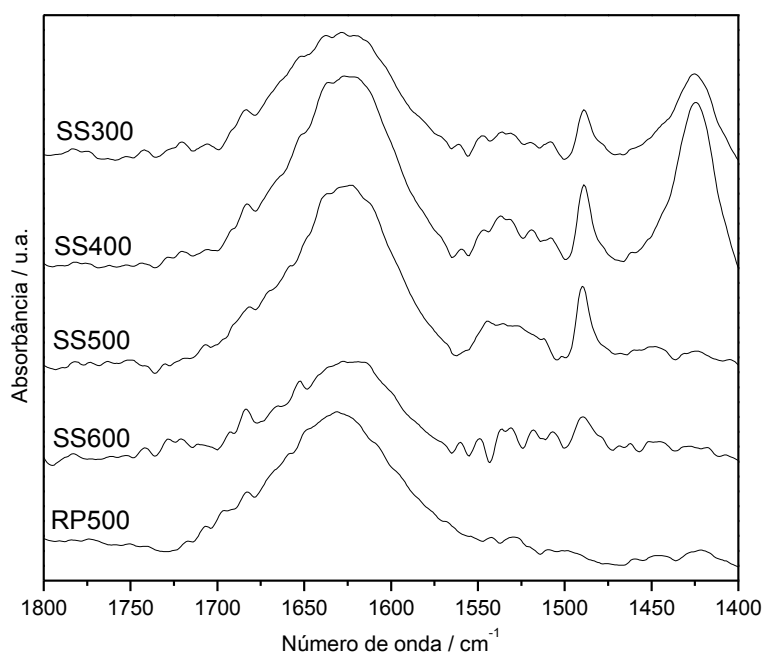


Figura 4.24 Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida para as amostras SS300, SS400, SS500, SS600 e RP500.

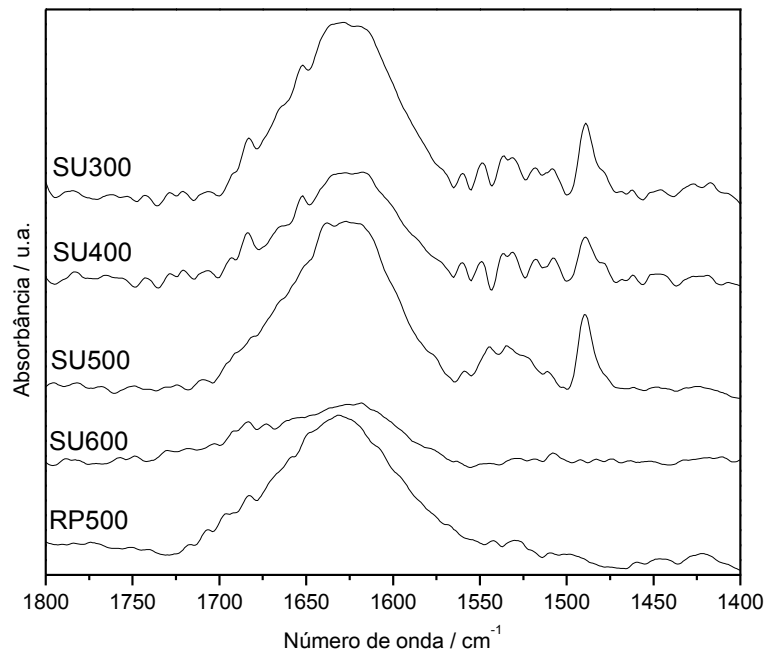


Figura 4.25 Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida para as amostras SU300, SU400, SU500, SU600 e RP500.

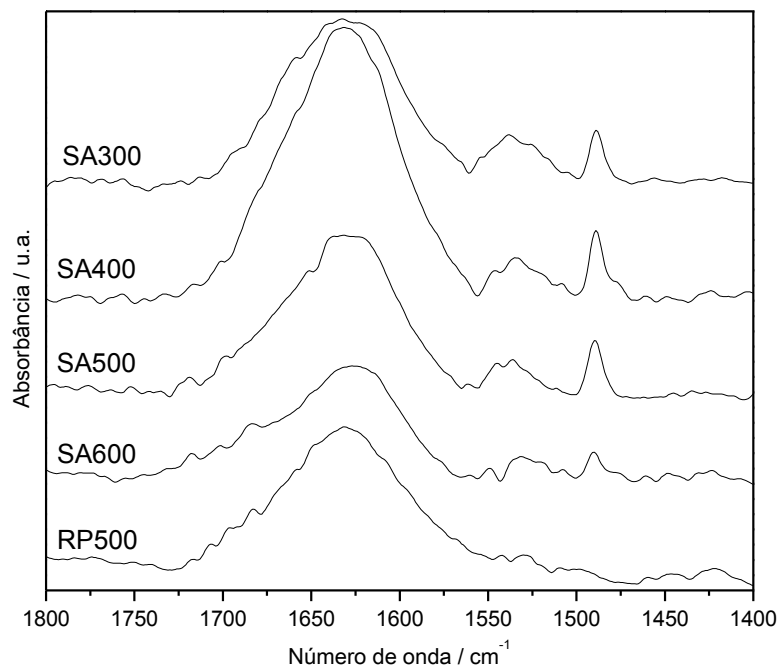


Figura 4.26 Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida para as amostras SA300, SA400, SA500, SA600 e RP500.

4.1.7 Titulação Potenciométrica

Foram realizadas medidas da acidez superficial dos catalisadores produzidos por titulação potenciométrica com n-butilamina. A n-butilamina é uma base forte e pode ser adsorvida em sítios ácidos de diferentes tipos e com diferentes forças. Nas medidas de titulação, o potencial inicial do eletrodo indica a força dos sítios ácidos e a derivada da curva de titulação indica o número total de sítios ácidos. A força dos sítios ácidos pode ser atribuída de acordo com as seguintes faixas: $E > 100$ mV, sítios ácidos muito fortes; $0 < E < 100$ mV, sítios ácidos fortes; $-100 < E < 0$ mV, sítios ácidos fracos; $E < -100$ mV, sítios ácidos muito fracos^{64,83}.

As curvas de titulação potenciométrica são mostradas nas Figuras 4.27 a 4.30 e os valores de força e densidade dos sítios ácidos para os diferentes materiais são apresentados na Tabela 4.6. Observa-se que todos os catalisadores produzidos, com exceção do SU600, possuem sítios ácidos muito fortes ($E > 100$ mV). Para os materiais produzidos pela síntese úmida e pela síntese ácida, observa-se uma grande queda no valor da força ácida dos materiais calcinados a 600°C com relação aos demais, o que pode estar relacionado ao fato de que os materiais calcinados nessa temperatura possuem menor quantidade de sulfato devido à decomposição na calcinação⁸².

Os materiais produzidos pela síntese ácida apresentaram os maiores valores de força ácida e de número de sítios ácidos, enquanto que os materiais produzidos pela síntese úmida apresentaram os menores valores.

O número total de sítios ácidos obtidos pela titulação potenciométrica para os materiais produzidos é bem baixo quando comparado na literatura com valores obtidos para materiais semelhantes. O valor obtido para a densidade de sítios ácidos do óxido de ferro sulfatado produzido por Kaur *et al.* foi de $14,4 \text{ mmol.g}^{-1}$ ⁵³. Nuithitikul *et al.* obtiveram valores de números de sítios ácidos que variaram de $0,96$ a $1,20 \text{ mmol.g}^{-1}$ para os óxidos de ferro/estanho sulfatados produzidos⁴⁹. Porém, nesses estudos o material não passou pelo processo de lavagem na síntese, como no presente trabalho, e acredita-se que a etapa da lavagem é muito importante para remover grupos ácidos que não estão ligados e possam lixiviar nas reações.

Tabela 4.6 Valores de força e densidade dos sítios ácidos para os materiais estudados

Catalisador	Potencial / mV	Sítios ácidos / mmol.g⁻¹
RP	65	0
RP500	125	0
SS300	153	0,0370
SS400	177	0,0013
SS500	155	0,0248
SS600	155	0,0013
SU300	116	0,0989
SU400	124	0,0064
SU500	145	0
SU600	59	0
SA300	215	0,0918
SA400	257	0,0946
SA500	194	0,1210
SA600	167	0,0205

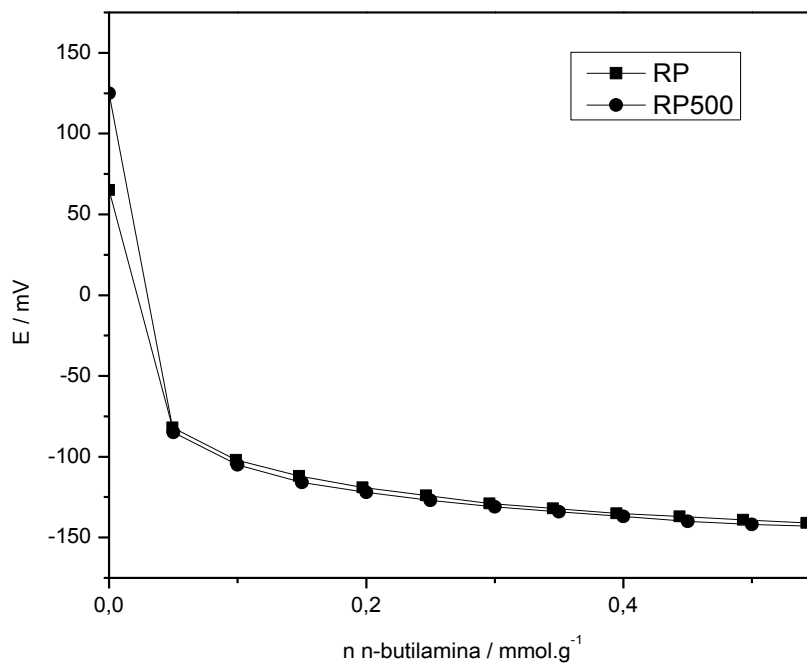


Figura 4.27 Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos materiais RP e RP500.

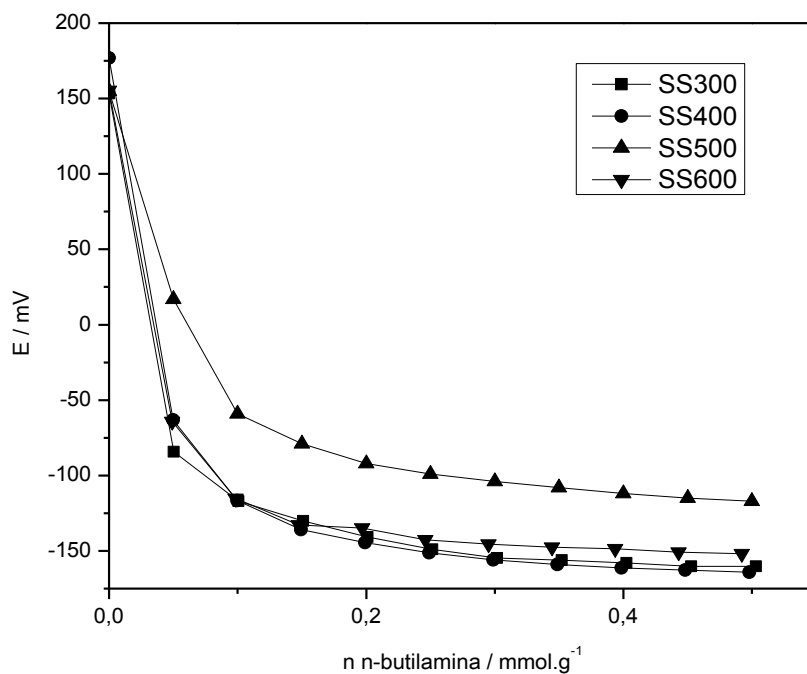


Figura 4.28 Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos materiais SS300, SS400, SS500 e SS600.

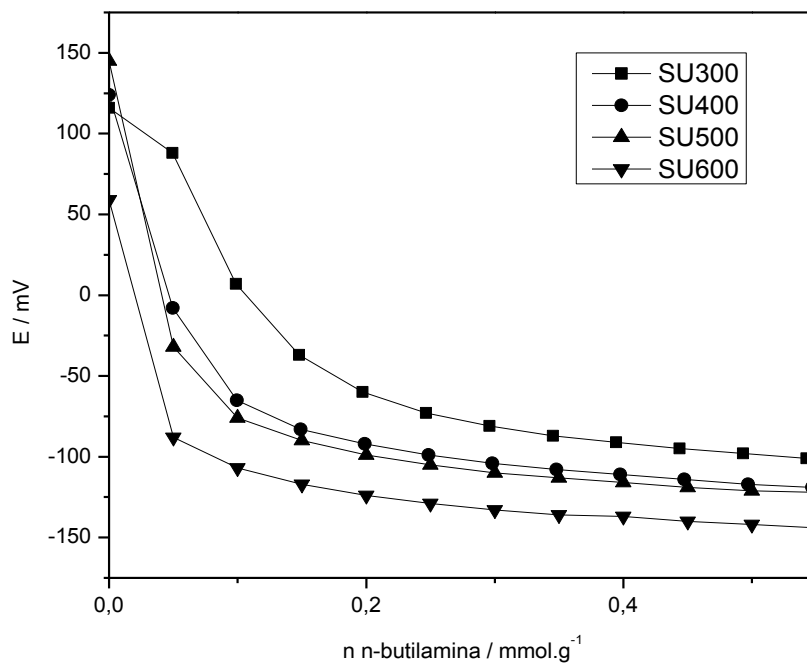


Figura 4.29 Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos materiais SU300, SU400, SU500 e SU600.

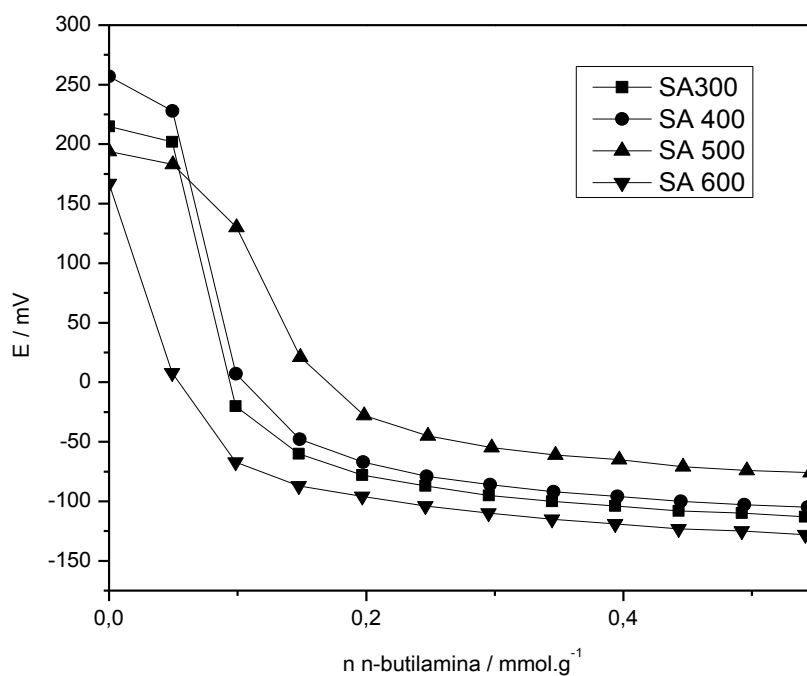


Figura 4.30 Curvas de titulação potenciométrica com n-butilamina dos materiais SA300, SA400, SA500 e SA600.

4.1.8 Estimativa do teor de sulfato por turbidimetria

Uma estimativa do teor de sulfato foi feita para os catalisadores SS500, SU500 e SA500. Esses materiais foram escolhidos pois são os que apresentam potencial para terem maior atividade, como será explicado no próximo tópico.

Para essa análise, a água obtida no processo de lavagem dos materiais foi analisada por turbidimetria com cloreto de bário. A reação do cloreto de bário com o sulfato presente na amostra forma o sulfato de bário, que fica em suspensão turvando a solução. Portanto, é possível determinar a quantidade de sulfato em uma solução aquosa pela medida da turbidez quando adicionada uma solução de cloreto de bário⁸⁴. Os valores obtidos foram comparados com os valores de uma curva de calibração feita com soluções com diferentes concentrações de sulfato, e assim foi determinado o teor de sulfato na água de lavagem. Para se obter a concentração final aproximada de sulfato no catalisador, o valor obtido da quantidade de sulfato da água de lavagem foi subtraído da quantidade inicial de sulfato utilizada na síntese.

Os resultados obtidos para o teor de sulfato para os materiais SS500, SU500 e SA500 são mostrados na Tabela 4.7. Observa-se que o material SA500 foi o que apresentou maior teor de sulfato, seguido pelo SU500 e por último o SS500.

Os resultados são bem maiores do que os encontrados pela titulação potenciométrica, portanto acredita-se que nem todo sulfato ligado ao material leve à geração de sítios ácidos fortes, e também pode ter acontecido uma perda significativa de sulfato em outras fases da síntese além da lavagem. Além disso, na titulação potenciométrica foi analisada a quantidade de sítios ácidos fortes, e possivelmente os sítios mais expostos, enquanto essa análise é uma estimativa da quantidade total de sítios ácidos.

Tabela 4.7 Teor de sulfato calculado para os catalisadores SS500, SU500 e SA500

Catalisador	Sulfato adicionado inicialmente / mmol.g⁻¹	Sulfato na água de lavagem / mmol.g⁻¹	Sulfato final / mmol.g⁻¹
SS500	1,74	0,97	0,77
SU500	1,74	0,89	0,85
SA500	1,86	0,88	0,98

4.1.9 Análise dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização realizadas não mostraram mudanças estruturais significativas entre os materiais produzidos pelos diferentes processos e nem entre o rejeito não tratado. As diferenças observadas estão relacionadas somente ao processo de calcinação. Isso indica que o processo de sulfatação foi superficial e não afetou a estrutura dos materiais.

O mapeamento dos elementos presentes nas amostras pela técnica de MEV/EDS evidenciou a presença de enxofre nos catalisadores produzidos. As técnicas de titulação potenciométrica e espectroscopia na região do infravermelho de adsorção de piridina indicaram um grande aumento na acidez dos materiais produzidos devido à presença dos grupos sulfato.

De maneira geral, os resultados obtidos nas técnicas de caracterização e os dados encontrados na literatura indicam que os materiais calcinados na temperatura de 500°C apresentam uma tendência a terem maiores atividades catalíticas em reações de esterificação.

Como pôde ser observado pelas técnicas de caracterização, nos materiais calcinados a 500°C os óxidos de ferro se encontram na fase desejada, a hematita, pois nessa temperatura toda goethita foi desidratada, e ainda não acontece a degradação do sulfato, que se inicia a aproximadamente 530°C⁴³.

Kaur *et al.* produziram óxidos de ferro sulfatados e calcinaram os materiais em temperaturas que variaram de 300 a 600°C. O material que apresentou maior atividade catalítica na esterificação do ácido butanoico foi o calcinado a 500°C⁵³. Nuithitikul *et al.* também estudaram o efeito da temperatura de calcinação nos óxidos de ferro/estanho sulfatados produzidos, e obtiveram melhores valores de atividade na esterificação do óleo de palma para os materiais calcinados a 450°C⁴⁹. No geral, nos trabalhos encontrados na literatura que utilizam óxido de ferro sulfatado e materiais semelhantes como catalisadores, o material é calcinado à temperatura de 500°C^{6,43-45,85}.

Apesar de não terem sido observadas diferenças estruturais nos materiais produzidos pelas diferentes sínteses, os resultados obtidos pela titulação potenciométrica mostram que os materiais produzidos pela síntese com solução de ácido sulfúrico apresentam sítios ácidos muito mais fortes e uma quantidade bem maior de sítios ácidos quando comparados com os materiais produzidos pelas outras sínteses, o que indica que são materiais que têm potencial para apresentarem maior atividade catalítica.

4.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

4.2.1 Construção da curva analítica

O biodiesel foi produzido pela reação de esterificação do ácido oleico com metanol e utilizando como catalisadores os materiais sintetizados. A identificação e quantificação do oleato de metila formado nas reações foi feita por RMN de ^1H . Para isso, foi construída uma curva analítica com diferentes proporções de oleato de metila e ácido oleico, variando de 0 a 100% a concentração do oleato de metila.

A Figura 4.31 apresenta as estruturas do ácido oleico e do oleato de metila. Ambas as estruturas apresentam um grupo CH_2 vizinho à carbonila indicado na figura como B1, e esses hidrogênios apresentam um sinal em 2,3 ppm no espectro de RMN de ^1H , como mostrado na Figura 4.32. Já o sinal em 3,7 ppm, indicado como B2, é característico dos hidrogênios do grupo OCH_3 presente somente no oleato de metila. Portanto, para quantificação da conversão do ácido oleico em oleato de metila foi feita uma curva analítica (Figura 4.33) considerando-se a razão dos sinais B2/B1.

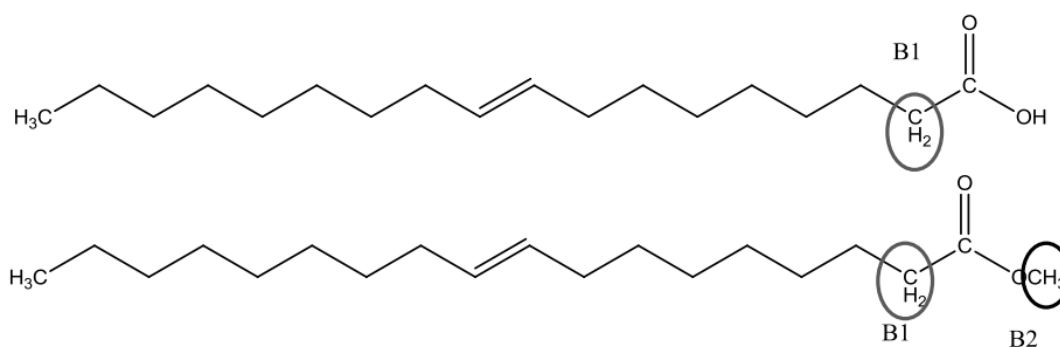


Figura 4.31 Estruturas do ácido oleico e do oleato de metila⁸⁶.

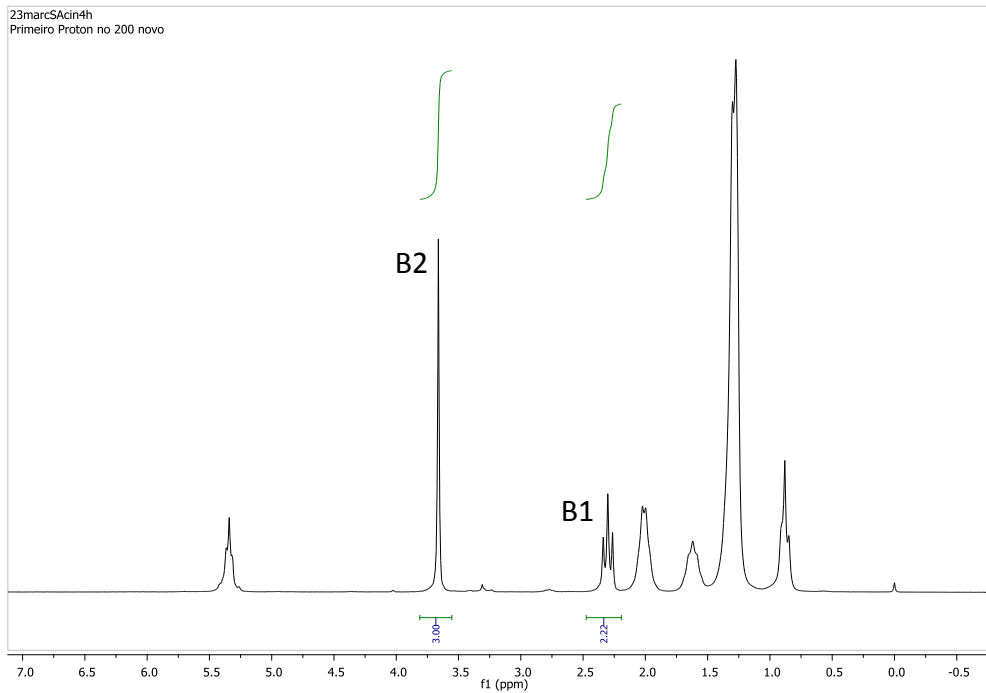


Figura 4.32 Espectro de RMN de ^1H de um dos produtos formados na reação de esterificação.

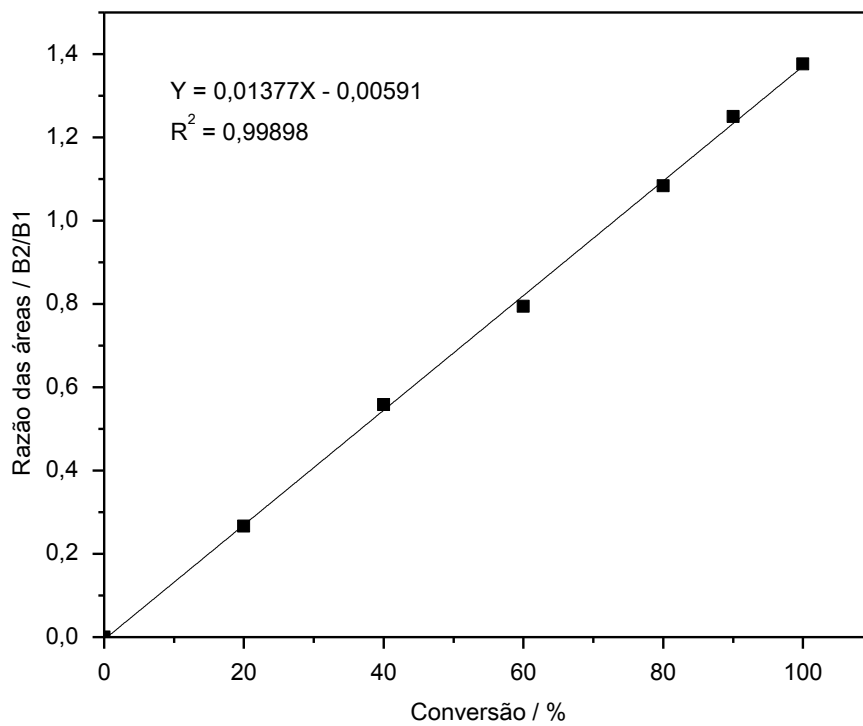


Figura 4.33 Curva analítica para quantificação da conversão do ácido oleico em biodiesel.

4.2.2 Reações de esterificação

Inicialmente, para verificar se os materiais produzidos apresentavam atividade catalítica, todos os sólidos foram testados na reação de esterificação do ácido oleico nas seguintes condições: razão molar ácido oleico:metanol de 1:45, 10% de catalisador, temperatura de 120°C e tempo de reação de 8 horas. Essas condições foram estabelecidas com base em testes preliminares que foram realizados. A reação também foi realizada na ausência de catalisador (branco) para garantir que a porcentagem de conversão alcançada fosse somente devido ao uso dos catalisadores. Os resultados de conversão obtidos estão apresentados no gráfico da Figura 4.34.

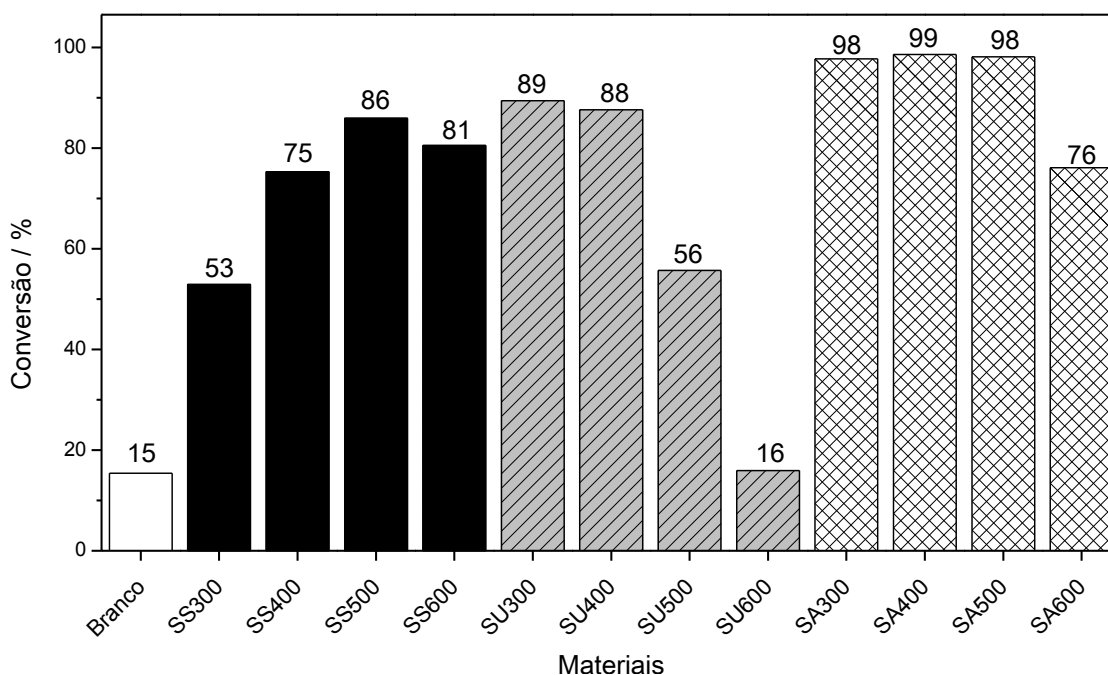


Figura 4.34 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel para os materiais produzidos nas condições de 1:45 (ácido oleico:metanol), 10% de catalisador, 120°C e 8 h.

Observa-se que o menor valor de conversão (15%) foi obtido para a reação realizada na ausência do catalisador (branco), o que indica que os catalisadores

são eficientes já que levaram a valores de conversão bem maiores do que o valor obtido para a reação não catalisada.

O material da série SS (catalisadores produzidos pela síntese seca com sulfato de amônio) que levou ao melhor resultado de conversão nessas condições foi o SS500 (86%), já na série SU (catalisadores produzidos através da síntese úmida com sulfato de amônio) os melhores resultados foram obtidos na presença dos materiais SU300 e SU400 (89 e 88%, respectivamente), enquanto que na série SA (catalisadores produzidos pela síntese com ácido sulfúrico) os melhores resultados foram dos materiais SA300, SA400 e SA500 (98, 99 e 98%, respectivamente).

Como esperado, os materiais calcinados a temperatura de 600°C apresentaram reações com menores valores de conversão, pois acima de 500°C se inicia a decomposição dos grupos sulfato⁴³. Os materiais calcinados às temperaturas de 300 e 400°C das séries SU e SA apresentaram bons resultados de conversão, porém o biodiesel produzido por esses catalisadores apresentou uma coloração amarelada/amarronzada mais forte que os demais, o que indica a lixiviação do material, o que não é desejado. Portanto, os materiais calcinados à temperatura de 500°C foram escolhidos para serem utilizados nas reações de otimização dos parâmetros que influenciam na reação de esterificação do ácido oleico. Além disso, como foi explicado em 4.1.9, as técnicas de caracterização e os dados da literatura indicam que os materiais calcinados a 500°C apresentam maior atividade catalítica.

4.2.3 Reações de esterificação com os melhores materiais

Os materiais calcinados a temperatura de 500°C foram testados na reação de esterificação do ácido oleico utilizando-se novas condições. Uma amostra do rejeito puro calcinada a 500°C também foi utilizada nas reações de esterificação para que fosse verificada a influência do processo de sulfatação na atividade catalítica dos materiais após o tratamento térmico. A princípio, foram realizados testes utilizando-se as seguintes condições: razão molar ácido oleico:metanol de 1:60, 10% de catalisador, temperatura de 120°C e tempo de reação de 8 horas.

A reação também foi realizada na ausência de catalisador. Os resultados de conversão obtidos estão apresentados no gráfico da Figura 4.35.

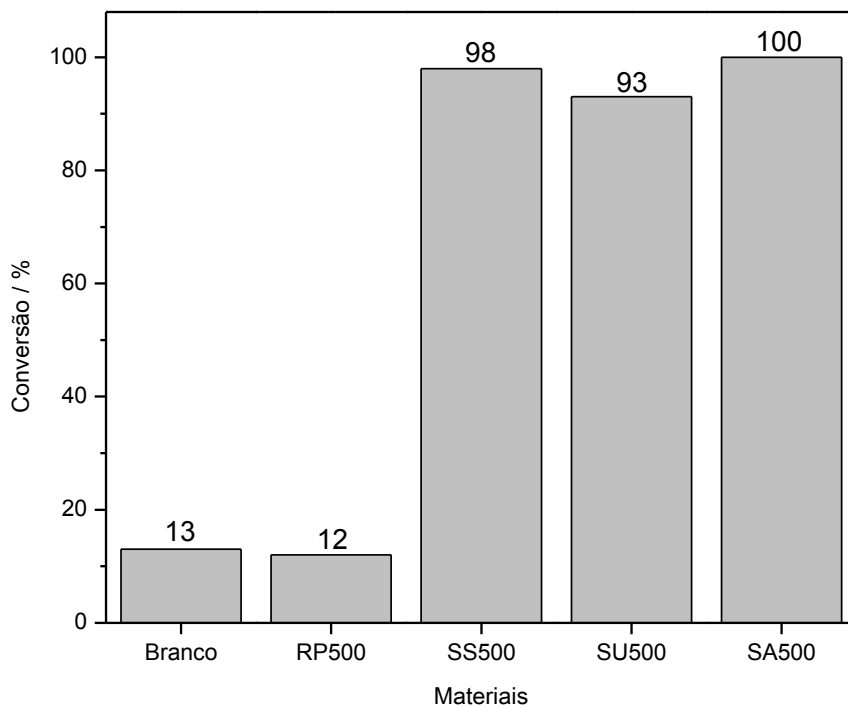


Figura 4.35 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel nas condições de 1:60 (ácido oleico:metanol), 10% de catalisador, 120°C e 8 h utilizando-se como catalisadores os materiais RP500, SS500, SU500 e SA500.

Todos os catalisadores produzidos apresentaram uma alta porcentagem de conversão nessas condições. Para o material não sulfatado (RP500), a porcentagem de conversão foi próxima da reação utilizada na ausência de catalisador (Branco), o que indica que a atividade dos materiais está diretamente relacionada ao processo de sulfatação dos mesmos.

A taxa de conversão do ácido oleico em oleato de metila depende diretamente das condições da reação, como a temperatura e tempo reacional, a razão molar ácido oleico:metanol e a concentração do catalisador. O estudo dessas variáveis nas reações de esterificação é de grande importância do ponto de vista econômico, pois pode-se determinar as condições mínimas possíveis para se obter um rendimento reacional máximo. Portanto, para garantir os

melhores resultados nas condições mais brandas possíveis, foram feitos testes de otimização variando-se as condições da reação.

A princípio, as reações foram realizadas variando-se a temperatura. Por se tratar de uma reação endotérmica, espera-se um maior rendimento com o aumento da temperatura⁸⁷. As reações foram realizadas utilizando-se uma razão molar ácido oleico:metanol de 1:60, 10% de catalisador, e tempo de reação de 8 horas. As temperaturas testadas foram 80, 100 e 120°C. Os resultados de conversão obtidos para os catalisadores testados nas diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.36.

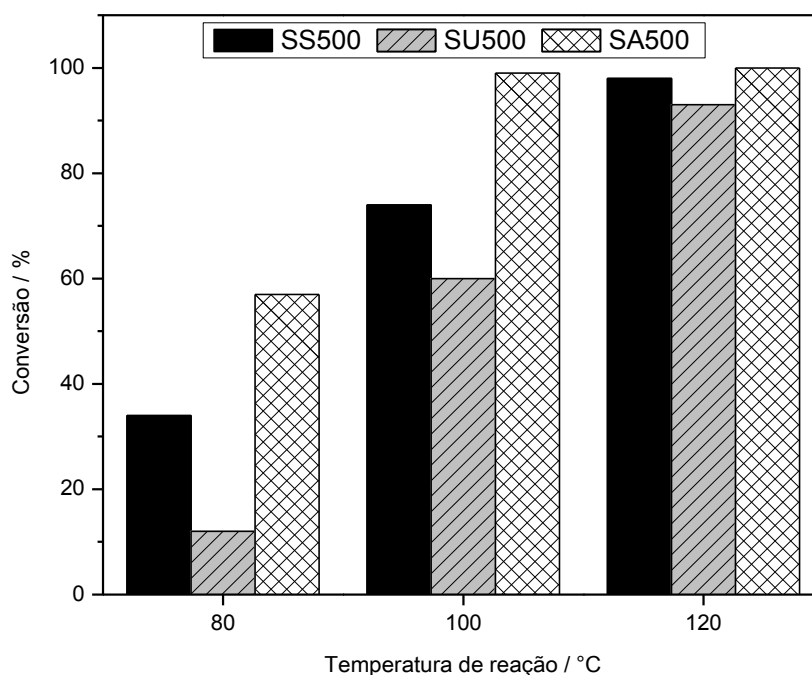


Figura 4.36 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel utilizando-se como catalisadores os materiais SS500, SU500 e SA500 nas condições de 1:60 (ácido oleico:metanol), 10% de catalisador e 8 h e temperaturas variando em 80, 100 e 120°C.

Para todos os catalisadores, o aumento na temperatura levou a um aumento na conversão do ácido oleico em oleato de metila. O material SS500 apresentou valores de conversão de 34, 74 e 98% nas temperaturas de 80, 100 e 120°C, respectivamente. O material SU500 apresentou valores de conversão de 12, 60

e 93% nessas mesmas temperaturas. Portanto, para SS500 e SU500 os melhores resultados nas condições testadas foram obtidos utilizando-se a temperatura de 120°C. Para o catalisador SA500, o valor de conversão na temperatura de 100°C foi de 99%, portanto já é alcançado o máximo de conversão nessa temperatura, não sendo necessário o uso de temperaturas mais altas. Porém, como as reações são realizadas no mesmo sistema, preferiu-se utilizar também a temperatura de 120°C para o material SA500 para facilitar os experimentos.

Nascimento *et al.* observaram que a temperatura foi importante para aumentar a conversão na presença dos catalisadores produzidos, constituídos por caulinitas tratadas com ácido sulfúrico. Para uma de suas amostras, o valor de conversão aumentou de 8,1% a 100°C para uma conversão de 95,3% a 160°C⁸⁸.

Em seguida, a influência da razão molar ácido oleico:metanol foi testada. A estequiometria da reação de esterificação requer uma proporção molar de 1:1 de ácido oleico em relação ao metanol, porém utiliza-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. As reações foram realizadas utilizando-se 10% de catalisador, temperatura de 120°C e tempo de reação de 8 horas. As razões molares ácido oleico:metanol utilizadas foram de 1:15, 1:30, 1:45 e 1:60. Os resultados de conversão obtidos para os catalisadores testados nas diferentes razões molares ácido oleico:metanol são mostrados na Figura 4.37.

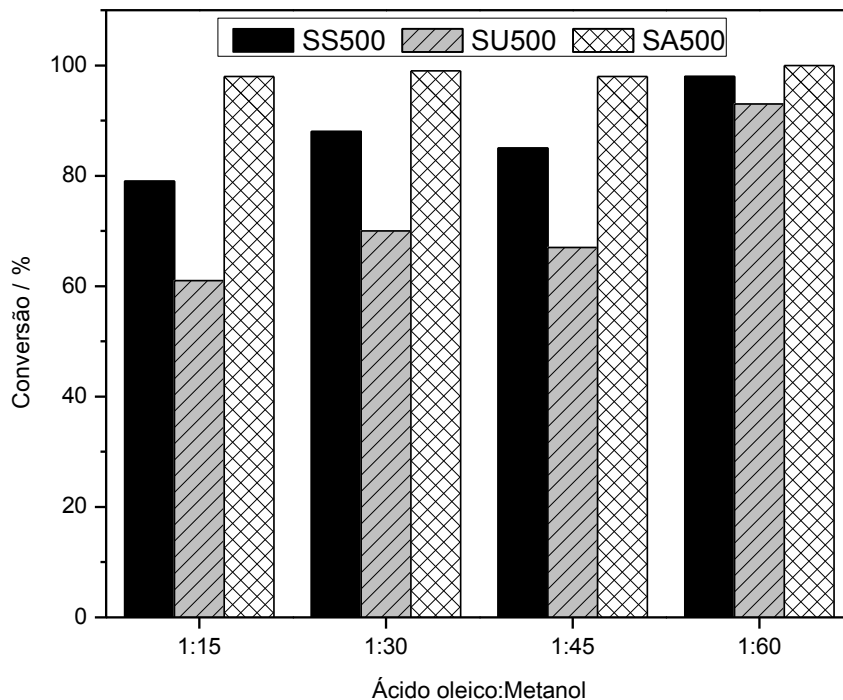


Figura 4.37 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel utilizando-se como catalisadores os materiais SS500, SU500 e SA500 nas condições de 10% de catalisador, temperatura de 120°C, 8 h e razão molar ácido oleico:metanol variando de 1:15, 1:30, 1:45 e 1:60.

Para os catalisadores SS500 e SU500 observou-se o aumento da porcentagem de conversão com o aumento da razão molar ácido oleico:metanol, sendo que as reações realizadas com 1:60 de ácido oleico:metanol apresentaram os melhores resultados. Para o material SA500, a razão molar de 1:15 já foi suficiente para se alcançar um valor máximo de conversão. Portanto, nas próximas reações de otimização foram utilizadas frações molares de ácido oleico:metanol de 1:60 para os materiais SS500 e SU500 e 1:15 para o material SA500.

Lam *et al.* avaliaram a influência da razão molar óleo:metanol variando as razões de 1:5 a 1:30. O valor de conversão na reação catalisada pelo óxido de estanho sulfatado produzido aumentou abruptamente de 69,0% para 91,5%, à medida que a relação óleo:metanol aumentou de 1:5 para 1:30⁴⁸.

Para testar a influência da massa de catalisador utilizada, as reações foram realizadas utilizando-se uma razão molar ácido oleico:metanol de 1:60 para os catalisadores SS500 e SU500 e 1:15 para o SA500, temperatura de 120°C e tempo de reação de 8 horas. As porcentagens em massa dos catalisadores utilizadas foram 5%, 7,5% e 10%. Os resultados de conversão obtidos são mostrados na Figura 4.38.

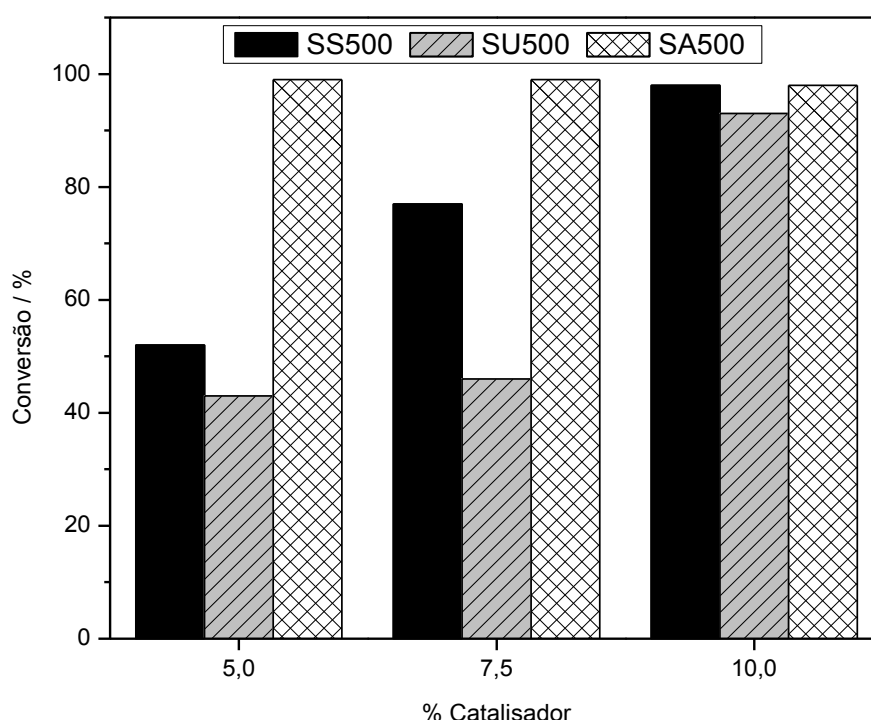


Figura 4.38 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel utilizando-se como catalisadores os materiais SS500, SU500 e SA500 nas condições: fração molar ácido oleico:metanol de 1:60 (SS500 e SU500) e 1:15 (SA500), temperatura de 120°C e 8 h e massa do catalisador variando em 5; 7,5 e 10%.

Para os catalisadores SS500 e SU500, observou-se um aumento significativo da conversão com o aumento da porcentagem de catalisador, sendo que as reações realizadas com 10% de catalisador apresentaram os melhores resultados. Para o material SA500, a reação realizada com 5% de catalisador já apresentou um máximo de conversão. Com o aumento da porcentagem de catalisador, aumenta-se a quantidade de sítios ácidos disponíveis para que a

reação aconteça, portanto observa-se um aumento na conversão do ácido oleico em oleato de metila.

Vieira *et al.* realizaram estudos em que a porcentagem de catalisador utilizada foi variada de 5 a 20% (em relação a massa do óleo utilizado). Para todos os catalisadores, houve um aumento no valor de conversão com o aumento da quantidade de catalisador. O maior valor de conversão (100%) foi obtido utilizando 20% do catalisador de óxido de lantânio sulfatado⁸⁹.

Finalmente, foi avaliada a influência do tempo de reação. Para os materiais SS500 e SU500, as condições utilizadas foram: razão molar ácido oleico:metanol de 1:60, 10% de catalisador e temperatura de 120°C. Para o material SA500 foi utilizada uma razão molar ácido oleico:metanol de 1:15, 5% de catalisador e temperatura de 120°C. Os tempos de reação testados foram de 1, 2, 4, 6 e 8 horas. Os resultados de conversão obtidos para os catalisadores testados nos diferentes tempos são mostrados na Figura 4.39.

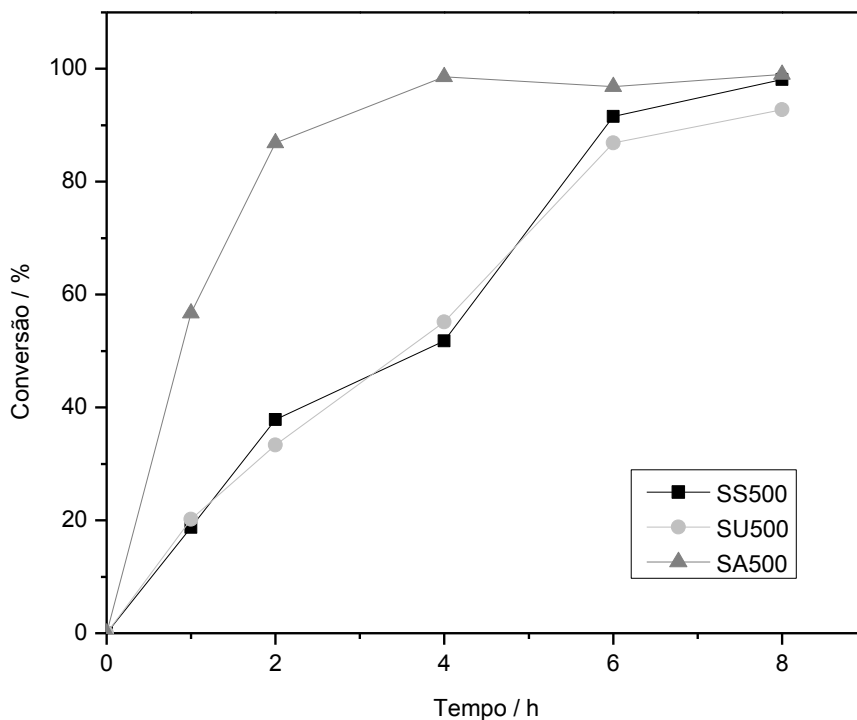


Figura 4.39 Valores de conversão do ácido oleico em biodiesel nas condições: fração molar ácido oleico:metanol de 1:60, 10% de catalisador e temperatura de 120°C para os materiais SS500 e SU500 e fração molar ácido oleico:metanol de 1:15, 5% de catalisador e temperatura de 120°C para o material SA500. O tempo variou de 1 a 8 horas.

Para os catalisadores SS500 e SU500, foi necessário um tempo de 8 horas para alcançar os melhores valores de conversão. Já para o material SA500, observou-se uma cinética muito mais rápida, sendo que um tempo de reação de 4 horas foi suficiente para se alcançar um valor máximo de conversão.

Kaur *et al.*, em seus estudos com óxidos de ferro sulfatado, alcançaram um valor máximo de conversão de 83,4% em um tempo de reação de 6 horas na esterificação do ácido nonanoico³⁵.

A Tabela 4.8 resume as melhores condições encontradas para os catalisadores testados. Como pode ser observado, o catalisador SA500 apresenta ótimo rendimento em condições muito mais brandas do que os catalisadores SS500 e SU500.

Tabela 4.8 Melhores condições reacionais observadas para os catalisadores SS500, SU500 e SA500

Catalisador	Fração molar ácido oleico: metanol	Temperatura / °C	Massa catalisador / %	Tempo / h	Conversão / %
SS500	1:60	120	10	8	98
SU500	1:60	120	10	8	93
SA500	1:15	120	5	4	100

A Tabela 4.9 resume alguns resultados observados na literatura de reações de esterificação utilizando catalisadores heterogêneos ácidos e suas condições reacionais. Geralmente, o uso de catalisadores heterogêneos requer condições reacionais mais drásticas em relação aos catalisadores homogêneos³⁸.

Comparando-se as condições reacionais e os valores de conversão obtidos para os catalisadores produzidos no presente trabalho e para os catalisadores encontrados na literatura, pode-se concluir que o material SA500 é um catalisador promissor e eficiente para reações de esterificação com ácido oleico, pois apresenta ótimos resultados de conversão em condições comparáveis com resultados da literatura. Os catalisadores SS500 e SU500, apesar de também terem apresentado bons resultados de conversão, exigiram condições reacionais bem drásticas, sendo assim menos eficientes.

Tabela 4.9 Condições reacionais para reações de esterificação utilizando diferentes catalisadores heterogêneos ácidos

Catalisador	Condições	Conversão / %	Referência
Óxido de ferro sulfatado	Razão molar de ácido oleico para metanol de 1:4, 100°C, 10% de catalisador e 2 horas.	63,56	Huang <i>et al.</i> ⁵²
Óxido de ferro sulfatado	Razão molar de ácido nonanoico para metanol de 1:10, temperatura de refluxo, 4 g.L ⁻¹ de catalisador e 6 horas.	83,4	Kaur <i>et al.</i> ³⁵
Óxido de estrôncio/ferro sulfatado	Razão molar de ácido oleico para metanol de 1:4, 100°C, 10% de catalisador e 2 horas.	97,86	Huang <i>et al.</i> ⁵²
Sulfato de ferro suportado em sílica	Razão molar de ácido oleico para metanol de 1:10, 95°C, 8,1% de catalisador e 4 horas.	96,9	Đokić <i>et al.</i> ⁵¹
Zircônia sulfatada	Razão molar de ácido oleico para metanol de 1:4, 100°C, 10% de catalisador e 2 horas.	98,56	Huang <i>et al.</i> ⁵²
Caulinita tratada com ácido sulfúrico	Razão molar de ácido oleico para metanol de 1:60, 160°C, 5% de catalisador e 4 horas.	98,9	Nascimento <i>et al.</i> ⁸⁸

4.2.4 Teste de lixiviação

A estabilidade do catalisador é muito importante para aplicações industriais, portanto a análise da lixiviação da fase ativa é importante para avaliar o desempenho do catalisador.

Os testes foram realizados seguindo as condições reacionais indicadas na Tabela 4.8. A Figura 4.40 mostra os resultados de conversão das reações de esterificações realizadas com as frações metanoicas contendo os materiais lixiviados dos catalisadores SS500, SU500 e SA500.

Os dados de conversão mostram que o material que mais perde fase ativa é o SA500, com uma contribuição homogênea de 29%, seguido pelo SU500 e depois pelo SS500, com contribuições homogêneas de 27 e 21%, respectivamente.

As buscas na literatura indicam que os óxidos metálicos sulfatados têm uma grande facilidade em serem desativados devido à lixiviação dos grupos sulfato. Possivelmente essa desativação ocorre com frequência devido à facilidade com que as espécies de enxofre superficiais podem ser modificadas pela presença de água livre em reações em soluções aquosas, formando H_2SO_4 , HSO_4^- e SO_4^{2-} , levando a perda desses sítios ativos da superfície do catalisador⁴².

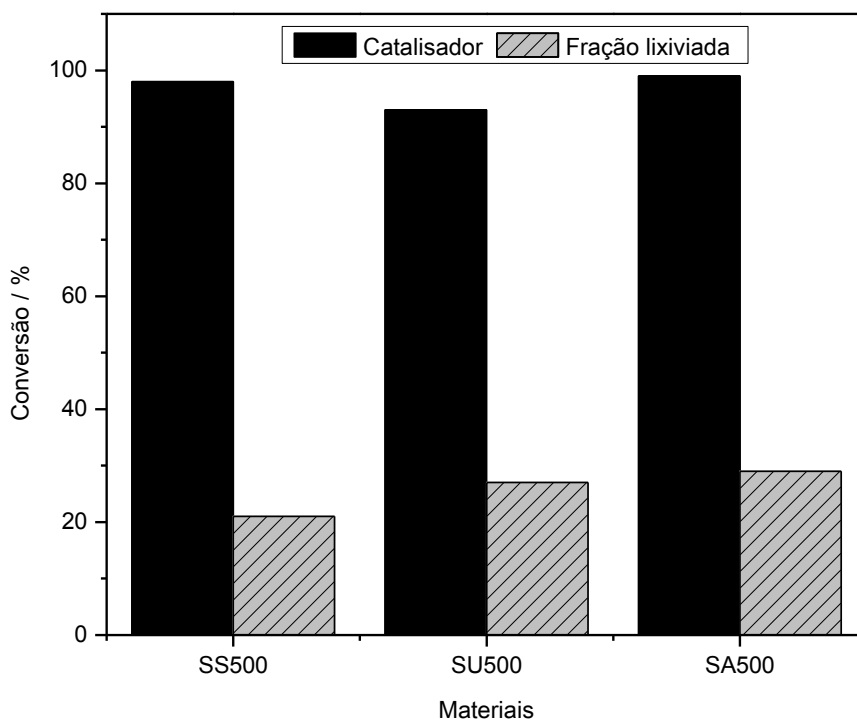


Figura 4.40 Valores de conversão de ácido oleico em biodiesel para os catalisadores SS500, SU500 e SA500 e para as frações lixiviadas obtidas para esses catalisadores. Condições: 1:60 ácido oleico:metanol, 10% de catalisador, 120°C e 8 h para os materiais SS500 e SU500 e 1:15 ácido oleico:metanol, 5% de catalisador, 120°C e 4 h para o material SA500.

4.2.5 Testes de reuso

Uma característica importante para os catalisadores heterogêneos é que possam ser reutilizados em novas reações. Portanto, foram feitos testes de reuso para os materiais produzidos. A princípio, foi feito um teste de reuso direto, no qual o catalisador utilizado em uma primeira reação foi diretamente adicionado a novas quantidades de reagentes para uma nova reação, sem ser lavado nem seco. Os testes de reuso foram realizados nas melhores condições reacionais obtidas para cada catalisador, de acordo com a Tabela 4.8.

Os resultados obtidos para as conversões do ácido oleico em biodiesel para o teste de reuso são mostrados na Figura 4.41. Observou-se uma grande desativação dos materiais SS500 e SU500, que apresentaram valores de conversão na reação de reuso de 26 e 18%, respectivamente. O material SA500 apresentou um valor de conversão para a reação de reuso de 60%, sendo então o catalisador menos desativado.

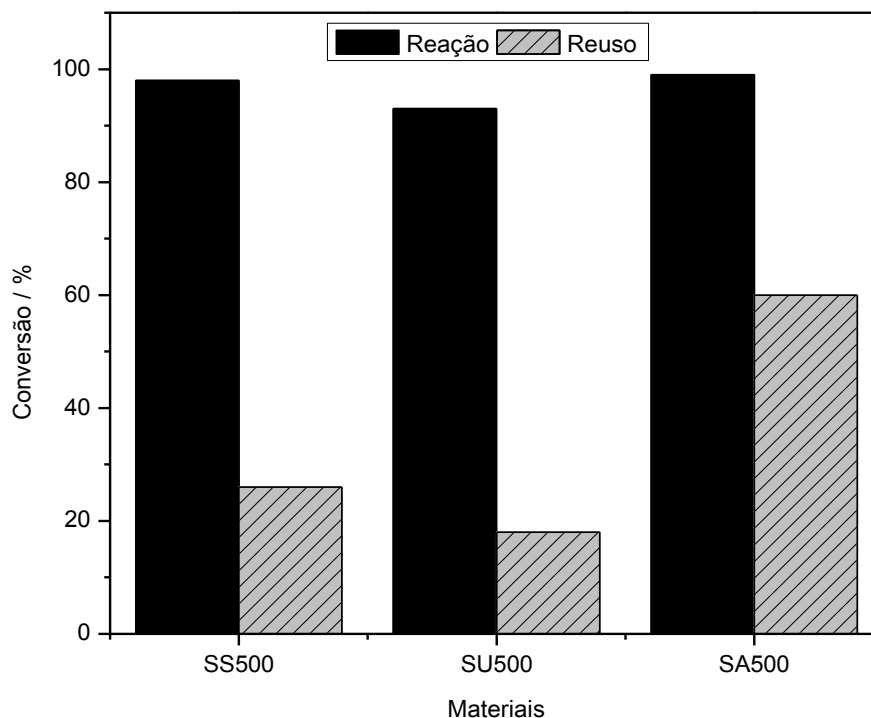


Figura 4.41 Valores de conversão de ácido oleico em biodiesel para a primeira reação e o reuso dos catalisadores. Condições: 1:60 ácido oleico:metanol, 10% de catalisador, 120°C e 8 h para os materiais SS500 e SU500 e 1:15 ácido oleico:metanol, 5% de catalisador, 120°C e 4 h para o material SA500.

A desativação dos catalisadores pode ser atribuída à impregnação de éster nos sítios ativos ou a mudanças na estrutura do catalisador durante a reação, principalmente devido à lixiviação da fase ativa.

Para verificar se a desativação é devida a matéria orgânica acumulada no material, foi feito um novo teste de reuso com o catalisador SA500 no qual o catalisador, após cada reação, foi lavado com hexano para retirada da matéria orgânica, seco em estufa e utilizado em uma nova reação. O material escolhido foi o SA500 pois apresentou o melhor resultado de conversão na reação de reuso direto, além de ser o material que apresenta maior atividade em condições mais amenas.

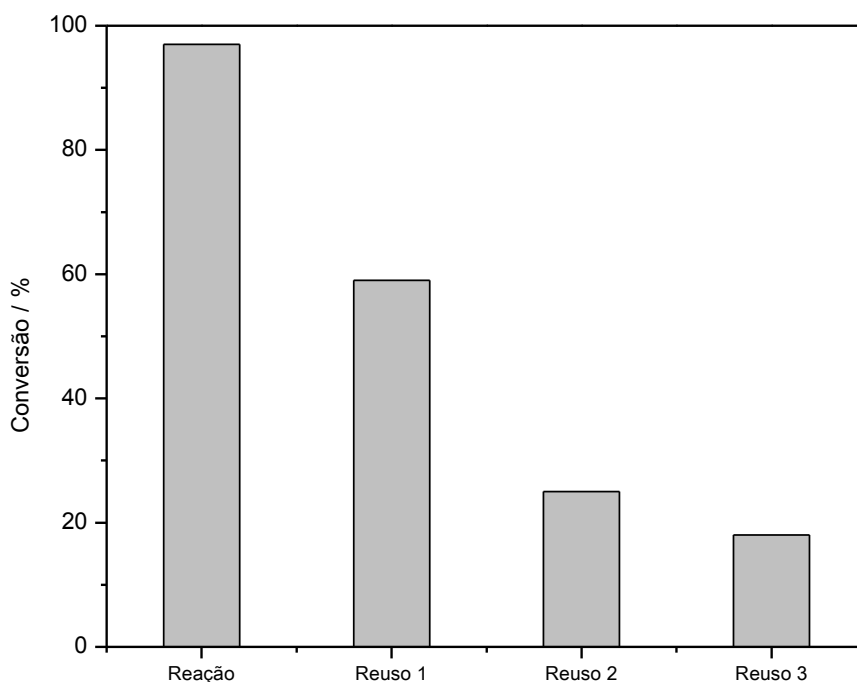


Figura 4.42 Valores de conversão de ácido oleico em biodiesel para a primeira reação e para três reação de reuso do catalisador SA500, lavado com hexano após cada reação. Condições: 1:15 ácido oleico:metanol, 5% de catalisador, 120°C e 4 h.

Os resultados obtidos para a primeira reação e para três reações de reuso são mostrados na Figura 4.42. Para a primeira reação de reuso, o valor de conversão obtido foi de 59%, aproximadamente o mesmo para o teste de reuso direto. Os valores da segunda e terceira reação de reuso foram 25 e 18%, respectivamente. Esses resultados indicam que a desativação dos catalisadores possivelmente não está relacionada a aglomeração da fase orgânica na superfície do catalisador, e sim a mudanças estruturais no material, possivelmente devido à lixiviação dos grupos sulfato.

Kaur *et al.* analisaram a reutilização de um catalisador de ferro sulfatado na reação de esterificação do ácido butanoico com glicerol. No procedimento realizado, o catalisador foi lavado com metanol e seco por uma noite a 100°C antes da reutilização. O valor de conversão do primeiro reuso foi muito próximo

do valor para o catalisador fresco (82,8%), porém, nas próximas reações de reuso, verificou-se que a eficiência diminuiu após cada reutilização do catalisador, sendo que no terceiro reuso o valor de conversão caiu para 60%⁵³.

Vieira *et al.* realizaram testes de reuso para catalisadores baseados em óxidos de lantânio sulfatados e zeólitas impregnadas com óxidos de lantânio sulfatados em reações de esterificação do ácido oleico com metanol. Em seus testes, todos os catalisadores desativaram após o primeiro uso, sendo observados valores de conversão para as primeiras reações de reuso abaixo de 50% para a zeólita impregnada e abaixo de 30% para o óxido de lantânio sulfatado⁸⁹.

A desativação dos catalisadores constituídos por metais sulfatados é um problema comum que foi observado em vários trabalhos da literatura, e está relacionada à facilidade da lixiviação do sulfato. Para evitar a lixiviação do catalisador, é necessário entender os mecanismos de desativação do material para tentar minimizá-los. Portanto, uma das perspectivas futuras para esse trabalho é uma avaliação mais profunda de como as reações de esterificação afetam a fase ativa do material, na tentativa de diminuir a lixiviação e, portanto, aumentar os valores de conversão das reações de reuso.

4.3 COMPARAÇÕES ENTRE OS MATERIAIS PRODUZIDOS

Os testes catalíticos mostram claramente que os melhores resultados foram obtidos para os materiais produzidos pela síntese ácida com ácido sulfúrico, seguido pelos materiais produzidos pela síntese seca com sulfato de amônio e, por último, os materiais produzidos pela síntese úmida com solução de sulfato de amônio.

Não foram observadas diferenças estruturais significativas nos materiais pelas técnicas de caracterização utilizadas pois acredita-se que em todos os catalisadores a concentração de sulfato superficial seja baixa. Porém, pela titulação potenciométrica, foi observado que os materiais produzidos pela síntese ácida apresentam sítios ácidos mais fortes e um número maior de sítios

ácidos. Como não houveram evidências de mudanças estruturais em relação aos catalisadores produzidos e o rejeito puro, acredita-se que a grande diferença na atividade do catalisador SA500 em relação aos demais seja devido à uma maior concentração de grupos sulfatos na superfície do catalisador.

O material SA500 foi produzido por uma síntese com solução de ácido sulfúrico, e acredita-se que, devido ao meio fortemente ácido, houve um forte ataque na superfície do material, levando à lixiviação de uma parte do ferro da estrutura do rejeito. Quando o material é seco, o ferro é impregnado junto com os grupos sulfatos na superfície do material. No processo de calcinação, o ferro impregnado forma uma fase de hematita sulfatada bem dispersa na superfície do material. Essa grande dispersão está relacionada ao fato de ela ter passado por uma fase de solubilização, seguida pela impregnação e calcinação.

O material SS500 foi produzido por uma síntese seca com sulfato de amônio, portanto não aconteceu o processo de lixiviação e impregnação do ferro. Porém, a energia do processo de maceração pode ter favorecido reações superficiais entre o sulfato de amônio e o ferro superficial do rejeito, levando à formação das fases ativas.

Já o material SU500 foi produzido por uma síntese úmida com solução de sulfato de amônio, e possivelmente não aconteceu lixiviação de ferro pois o meio é pouco ácido. Além disso, a reação entre o ferro na superfície do rejeito e os grupos sulfatos não deve ser tão efetiva porque não ocorreu o processo de ativação. Acredita-se então que durante a secagem uma camada de sulfato foi impregnada na superfície do material, e durante o tratamento térmico aconteceu a sulfatação, porém numa escala menor do que a observada para os materiais produzidos pelos outros processos.

A Figura 4.43 mostra um esquema simplificado das diferenças nas sínteses dos materiais produzidos.

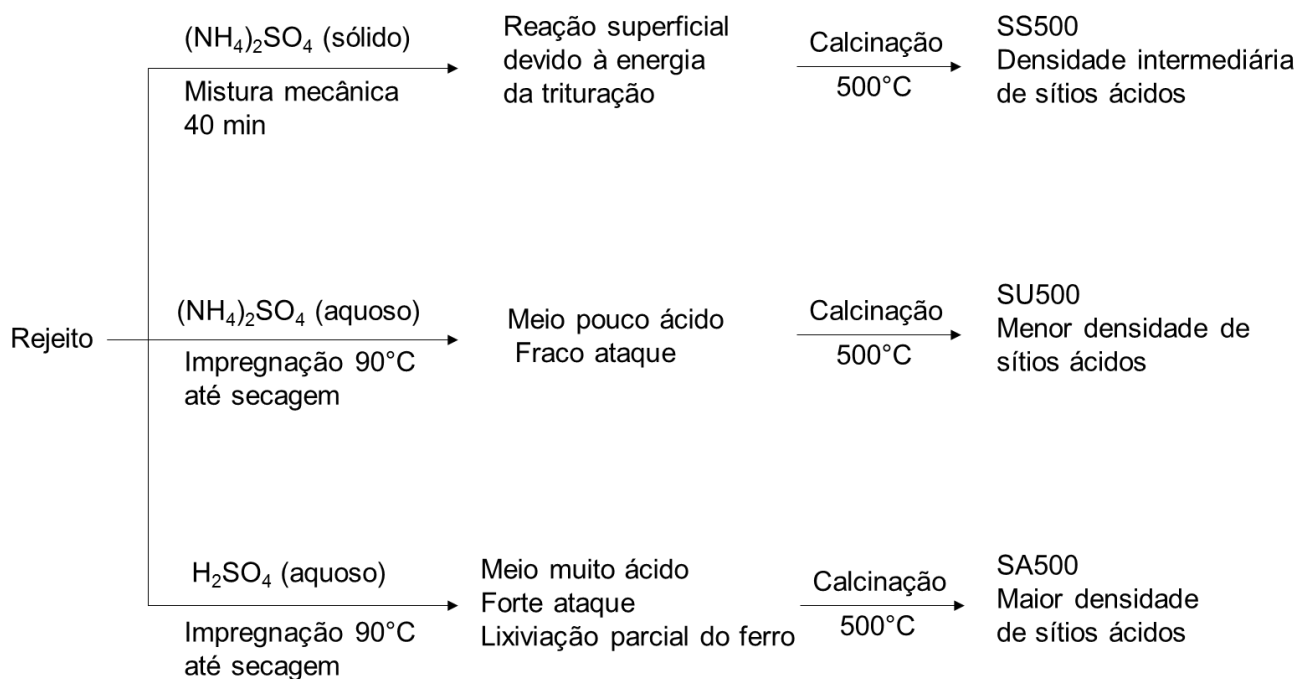


Figura 4.43 Esquema representativo das sínteses dos materiais SS500, SU500 e SA500.

Para o material SA500, que apresentou os melhores resultados de atividade, foi feito um esquema representando como acredita-se que tenha sido o mecanismo da síntese, mostrado na Figura 4.44. A princípio, o rejeito rico em hematita é exposto a uma solução de ácido sulfúrico na temperatura de aproximadamente 90°C . O ácido ataca a superfície da hematita, lixiviando uma parte do ferro da hematita, tendo assim em solução íons ferro e sulfato. Quando o material é aquecido até secar, forma-se uma camada de sulfato de ferro impregnado na superfície do material, que é incorporada ao catalisador após a calcinação a 500°C , formando assim uma hematita sulfatada altamente dispersa na superfície do material. Acredita-se que o processo de sulfatação pode ter levado à formação de dois diferentes tipos de sítios ácidos de Brønsted, como destacado na figura.

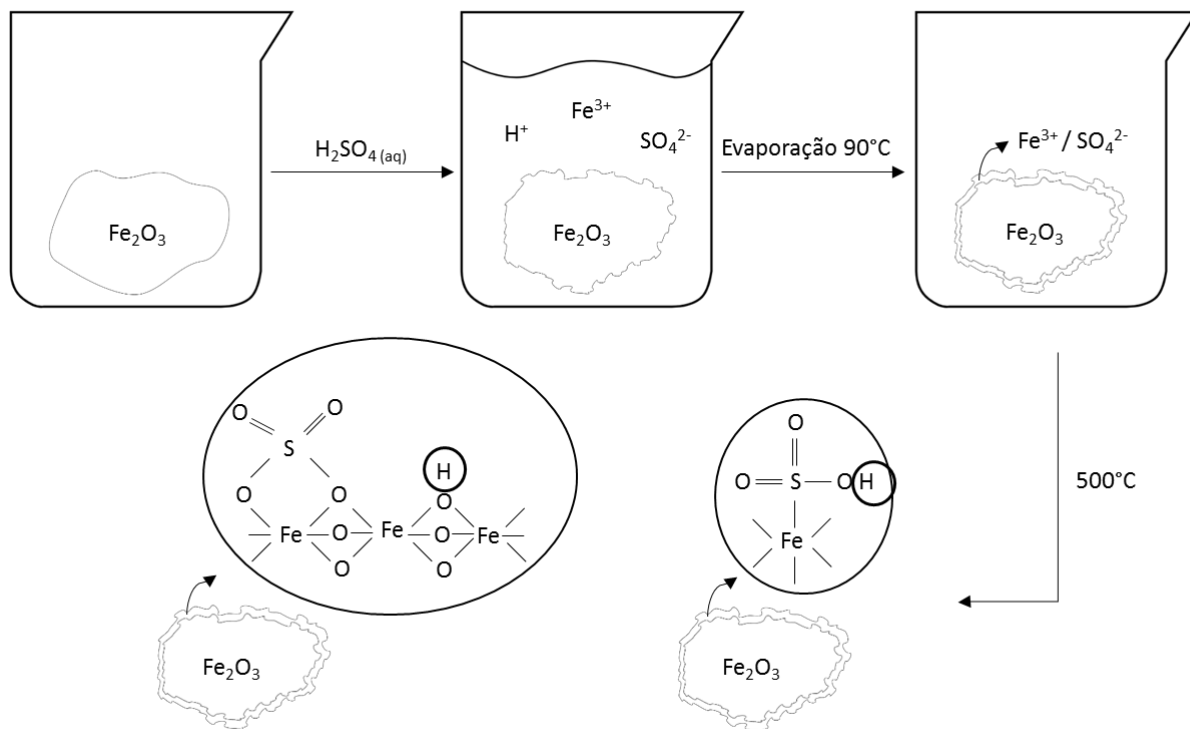


Figura 4.44 Esquema representativo da síntese do catalisador SA500, com destaque para os sítios ácidos de Brønsted formados.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidos catalisadores heterogêneos ácidos para síntese de biodiesel via reação de esterificação do ácido oleico com metanol. A lama do rejeito da barragem de Fundão foi utilizada como fonte de óxido de ferro.

Os resultados obtidos nas técnicas de caracterização realizadas não mostraram mudanças estruturais significativas entre os materiais produzidos pelos diferentes processos e nem entre o rejeito não tratado, o que indica que, como desejado, o processo de sulfatação foi superficial e não afetou a estrutura dos materiais. Apesar de não terem sido observadas mudanças estruturais nos materiais produzidos pelas diferentes sínteses, os dados da titulação potenciométrica indicaram que os materiais produzidos pela síntese ácida apresentaram valores bem mais altos de força e densidade dos sítios ácidos em relação aos materiais produzidos pelos outros processos. Esses dados foram corroborados pelos resultados dos testes de conversão, nos quais os materiais produzidos pela síntese ácida apresentaram valores bem mais altos de conversão.

Para os materiais produzidos por um mesmo processo, os resultados obtidos indicaram que a temperatura de calcinação influencia na atividade catalítica dos materiais, e 500°C é a temperatura ideal para calcinação desses materiais.

A partir dos testes de otimização, verificou-se que as condições reacionais influenciam muito nos valores de conversão nas reações de esterificação. Para os materiais SS500 e SU500, as melhores condições reacionais foram: 1:60 (fração molar ácido oleico:metanol), 10% de catalisador, 120°C e 8 h, obtendo-se valores de conversão de 98% para o SS500 e 93% para o SU500. Já o material SU500 apresentou como melhores condições reacionais: 1:15 (fração molar ácido oleico:metanol), 5% de catalisador, 120°C e 4 h, obtendo-se um valor de conversão de 100%. Os ótimos resultados obtidos pelo catalisador SA500 em condições bem mais brandas confirmam sua maior atividade, portanto pode-se concluir que a síntese ácida com ácido sulfúrico é o processo mais eficiente para produção desses materiais.

Nos testes de reuso, observou-se uma grande desativação de todos os materiais, possivelmente relacionada à lixiviação dos grupos sulfatos. Portanto, pretende-se realizar uma avaliação mais profunda de como as reações de esterificação afetam a fase ativa do material, na tentativa de diminuir a lixiviação e, portanto, aumentar os valores de conversão das reações de reuso.

No geral, com base nos dados experimentais obtidos para as atividades dos materiais, pode-se concluir que foram produzidos catalisadores heterogêneos ácidos de baixo custo a partir de um rejeito de mineração de ferro que se mostraram eficientes e promissores nas reações de esterificação do ácido oleico para produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

- (1) Singh, S.; Singh, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and sustainable energy reviews* **2010**, *14*, 200-216.
- (2) Chai, M.; Tu, Q.; Lu, M.; Yang, Y. J. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel processing technology* **2014**, *125*, 106-113.
- (3) Boey, P.-L.; Ganesan, S.; Maniam, G. P.; Khairuddean, M.; Lee, S.-E. A new heterogeneous acid catalyst system for esterification of free fatty acids into methyl esters. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *433*, 12-17.
- (4) Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy & Fuels* **2007**, *22*, 207-217.
- (5) McCue, A. J.; Anderson, J. A. Sulfur as a catalyst promoter or selectivity modifier in heterogeneous catalysis. *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 272-294.
- (6) Guner, F.; Sirkecioglu, A.; Yilmaz, S.; Erciyas, A.; Erdem-Senatalar, A. Esterification of oleic acid with glycerol in the presence of sulfated iron oxide catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1996**, *73*, 347-351.
- (7) Andrade, L. C. R. d. Caracterização de rejeitos de mineração de ferro, in natura e segregados, para aplicação como material de construção civil. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa, 2014.
- (8) Naik, S. N.; Goud, V. V.; Rout, P. K.; Dalai, A. K. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and sustainable energy reviews* **2010**, *14*, 578-597.
- (9) Suarez, P. A.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química nova* **2007**, *30*, 667-676.
- (10) ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel> (Acesso em: 04/04/2018).
- (11) Balat, M.; Balat, H. Progress in biodiesel processing. *Applied energy* **2010**, *87*, 1815-1835.
- (12) Neto, P. R. C.; Rossi, L. F.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química nova* **2000**, *23*, 531-537.

- (13) Srivastava, A.; Prasad, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, *4*, 111-133.
- (14) Ramos, L. P.; Kothe, V.; César-Oliveira, M.; Muniz-Wypych, A.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Rev. Virtual Quim* **2017**, *9*, 317-369.
- (15) Atadashi, I.; Aroua, M.; Aziz, A. A. Biodiesel separation and purification: a review. *Renewable Energy* **2011**, *36*, 437-443.
- (16) Issariyakul, T.; Dalai, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *31*, 446-471.
- (17) De Oliveira, F. C.; Coelho, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *75*, 168-179.
- (18) ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Biodiesel. . Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado> (Acesso em: 04/04/2018).
- (19) Borges, M. E.; Díaz, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 2839-2849.
- (20) Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1-15.
- (21) Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 1300-1311.
- (22) H. Freedman, B.; H. Pryde, E.; L. Mounts, T.: *Variable Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*, 1984; Vol. 61.
- (23) Meher, L. C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248-268.
- (24) Varão, L. H. R. Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis), Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- (25) Canakci, M.; Van Gerpen, J. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE* **1999**, *42*, 1203.

- (26) Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L.; Rezende, M. J.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. d. P.; Andrade, J. B. d. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 1313-1330.
- (27) Endalew, A. K.; Kiros, Y.; Zanzi, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). *Energy* **2011**, *36*, 2693-2700.
- (28) Gan, S.; Ng, H. K.; Ooi, C. W.; Motala, N. O.; Ismail, M. A. F. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 7338-7343.
- (29) Knothe, G.; van-Gerpen, J.; Pereira, L.; Krahl, J.: *Manual de biodiesel*, 2006.
- (30) Aranda, D. A.; Santos, R. T.; Tapanes, N. C.; Ramos, A. L. D.; Antunes, O. A. C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis letters* **2008**, *122*, 20-25.
- (31) Oliveira, J. F. G.; Lucena, I. L.; Saboya, R. M. A.; Rodrigues, M. L.; Torres, A. E. B.; Fernandes, F. A. N.; Cavalcante Jr, C. L.; Parente Jr, E. J. S. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. *Renewable Energy* **2010**, *35*, 2581-2584.
- (32) Santos, V. C. d. Investigação e uso de sólidos baseados em compostos inorgânicos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da catálise heterogênea de esterificação de ácidos graxos. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, 2014.
- (33) Cordeiro, C. S.; Silva, F.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química nova* **2011**, *34*, 477-486.
- (34) Vieira, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, 2011.
- (35) Kaur, K.; Jain, P.; Sobti, A.; Toor, A. P. Sulfated metal oxides: eco-friendly green catalysts for esterification of nonanoic acid with methanol. *Green Processing and Synthesis* **2016**, *5*, 93-100.
- (36) Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363*, 1-10.
- (37) Jiménez-Morales, I.; Santamaría-González, J.; Maireles-Torres, P.; Jiménez-López, A. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *379*, 61-68.

- (38) Zhang, J.; Chen, S.; Yang, R.; Yan, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel* **2010**, *89*, 2939-2944.
- (39) Ballotin, F. C.; Cibaka, T. E.; Ribeiro-Santos, T. A.; Santos, E. M.; Teixeira, A. P. d. C.; Lago, R. M. K₂MgSiO₄: A novel K⁺-trapped biodiesel heterogeneous catalyst produced from serpentinite Mg₃Si₂O₅(OH)₄. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *422*, 258-265.
- (40) Teixeira, A. P. C.; Santos, E. M.; Vieira, A. F.; Lago, R. M. Use of chrysotile to produce highly dispersed K-doped MgO catalyst for biodiesel synthesis. *Chemical engineering journal* **2013**, *232*, 104-110.
- (41) Santos, E. M.; de Carvalho Teixeira, A. P.; da Silva, F. G.; Cibaka, T. E.; Araújo, M. H.; Oliveira, W. X. C.; Medeiros, F.; Brasil, A. N.; de Oliveira, L. S.; Lago, R. M. New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake. *Fuel* **2015**, *150*, 408-414.
- (42) Vieira, S. S. Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas: efeito das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação. Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, 2014.
- (43) Magnacca, G.; Cerrato, G.; Morterra, C.; Signoretto, M.; Somma, F.; Pinna, F. Structural and surface characterization of pure and sulfated iron oxides. *Chemistry of materials* **2003**, *15*, 675-687.
- (44) Mohamed, M. M.; Abu-Zied, B. M. Acidic properties of sulfated iron oxide supported molybdenum catalysts: a differential scanning calorimetry, thermogravimetry and Fourier transform-infrared study. *Thermochimica acta* **2000**, *359*, 109-117.
- (45) Zhai, D.; Nie, Y.; Yue, Y.; He, H.; Hua, W.; Gao, Z. Esterification and transesterification on Fe₂O₃-doped sulfated tin oxide catalysts. *Catalysis Communications* **2011**, *12*, 593-596.
- (46) Pradhan, V.; Herrick, D. E.; Tierney, J. W.; Wender, I. Finely dispersed iron, iron-molybdenum, and sulfated iron oxides as catalysts for coprocessing reactions. *Energy & fuels* **1991**, *5*, 712-720.
- (47) Pradhan, V. R.; Tierney, J. W.; Wender, I.; Huffman, G. Catalysis in direct coal liquefaction by sulfated metal oxides. *Energy & fuels* **1991**, *5*, 497-507.
- (48) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: an optimization study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *93*, 134-139.
- (49) Nuithitikul, K.; Prasitturattanachai, W.; Limtrakul, J. Catalytic activity of sulfated iron-tin mixed oxide for esterification of free fatty acids in crude palm oil:

effects of iron precursor, calcination temperature and sulfate concentration. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2011**, 9.

(50) Noda, L. K.; de Almeida, R. M.; Probst, L. F. D.; Gonçalves, N. S. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol–gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 225, 39-46.

(51) Đokić, M.; Kesić, Ž.; Krstić, J.; Jovanović, D.; Skala, D. Decrease of free fatty acid content in vegetable oil using silica supported ferric sulfate catalyst. *Fuel* **2012**, 97, 595-602.

(52) Huang, C.-C.; Yang, C.-J.; Gao, P.-J.; Wang, N.-C.; Chen, C.-L.; Chang, J.-S. Characterization of an alkaline earth metal-doped solid superacid and its activity for the esterification of oleic acid with methanol. *Green Chemistry* **2015**, 17, 3609-3620.

(53) Kaur, K.; Wanchoo, R. K.; Toor, A. P. Sulfated iron oxide: A proficient catalyst for esterification of butanoic acid with glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, 54, 3285-3292.

(54) Suzuta, T.; Toba, M.; Abe, Y.; Yoshimura, Y. Iron oxide catalysts supported on porous silica for the production of biodiesel from crude Jatropha oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2012**, 89, 1981-1989.

(55) Oliveira, L. C.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova* **2013**, 36, 123-130.

(56) Teixeira, A. P. C.; Tristão, J. C.; Araujo, M. H.; Oliveira, L. C.; Moura, F. C.; Ardisson, J. D.; Amorim, C. C.; Lago, R. M. Iron: a versatile element to produce materials for environmental applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, 23, 1579-1593.

(57) Magalhaes, F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

(58) Rosmaninho, M. G. Sistemas redox reversíveis Fe⁰/óxido de ferro para a produção de hidrogênio. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

(59) Wolff, A. P. Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

(60) Encarte Especial Sobre a Bacia do Rio Doce-Rompimento da Barragem em Mariana MG. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br> (Acesso em: 04/04/2018).

- (61) Relatório: Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG. Disponível em: www.agenciaminas.mg.gov.br (Acesso em: 04/04/2018).
- (62) Freitas, C. M. d.; Silva, M. A. d.; Menezes, F. C. d. O desastre na barragem de mineração da Samarco: fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres. *Ciência e Cultura* **2016**, *68*, 25-30.
- (63) Lacaz, F. A. d. C.; Porto, M. F. d. S.; Pinheiro, T. M. M. Tragédias brasileiras contemporâneas: o caso do rompimento da barragem de rejeitos de Fundão/Samarco. **2017**.
- (64) Pizzio, L.; Vázquez, P.; Cáceres, C.; Blanco, M. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *256*, 125-139.
- (65) Stevens, J. G.; Khasanov, A. M.; Miller, J.; Pollak, H.; Li, Z.: *Mossbauer mineral handbook*; Mossbauer Effect Data Center North Carolina, 1998.
- (66) Vandenberghe, R. E.; Barrero, C.; Da Costa, G.; Van San, E.; De Grave, E. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy) hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interactions* **2000**, *126*, 247-259.
- (67) do Amaral Figueiredo, M.; Fabris, J. D.; Varajão, A. F. D. C.; da Costa Couceiro, P. R.; Loutfi, I. S.; de Souza Azevedo, I.; Garg, V. K. Óxidos de ferro de solos formados sobre gnaisses do Complexo Baçã, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *Pesquisa agropecuária brasileira* **2006**, *41*, 313-321.
- (68) Pérez, C.; Gobbi, D.; Marcos, J.; Paduani, C.; Ardisson, J. Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe (Characterization of clays found in soils of the Indian Territories in Rio Grande do Sul State by using the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy). *Cerâmica* **2004**, *50*, 122-127.
- (69) Curi, N.; da Motta, P. E. F.; Fabris, J. D.; de Oliveira, L. C. A. Espectroscopia Mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1467-1471.
- (70) CARNEIRO, B. S.; NEVES, R. d. F.; CASTRO, E. A. S. d.; SCHELLER, T.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **2003**.
- (71) Ferreira, M. M.; Varajão, A. F. D. C.; Carrera, A. M. M.; Sánchez, M. G. P.; Costa, G. M. d. Transformações mineralógicas e cristal químicas decorrentes dos ensaios termais em argilas caulínicas ferruginosas. **2012**.
- (72) Oliveira, M. d.; Barbosa, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2006**, *10*, 490-496.

- (73) Strezov, V.; Ziolkowski, A.; Evans, T.; Nelson, P. Assessment of evolution of loss on ignition matter during heating of iron ores. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, *100*, 901-907.
- (74) Louati, S.; Baklouti, S.; Samet, B. Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kaolinitic clay. *Advances in Materials Science and Engineering* **2016**, *2016*.
- (75) Augsburger, M.; Strasser, E.; Perino, E.; Mercader, R.; Pedregosa, J. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: silicate with a channel structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1998**, *59*, 175-180.
- (76) Chourpa, I.; Douziech-Eyrolles, L.; Ngaboni-Okassa, L.; Fouquenot, J.-F.; Cohen-Jonathan, S.; Soucé, M.; Marchais, H.; Dubois, P. Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy. *Analyst* **2005**, *130*, 1395-1403.
- (77) Šimkienė, I.; Treideris, M.; Niaura, G.; Szymczak, R.; Aleshkevych, P.; Rėza, A.; Kašalynas, I.; Bukauskas, V.; Babonas, G. J. Multifunctional iron and iron oxide nanoparticles in silica. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *130*, 1026-1032.
- (78) Ramanaidou, E.; Wells, M.; Lau, I.; Laukamp, C.: Characterization of iron ore by visible and infrared reflectance and, Raman spectroscopies. In *Iron ore*; Elsevier, 2015; pp 191-228.
- (79) Kingma, K. J.; Hemley, R. J. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist* **1994**, *79*, 269-273.
- (80) Corma, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 559-614.
- (81) Sellì, E.; Forni, L. Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *31*, 129-140.
- (82) Comelli, R. A.; Vera, C. R.; Parera, J. M. Influence of ZrO₂ crystalline structure and sulfate ion concentration on the catalytic activity of So₂- 4-ZrO₂. *Journal of Catalysis* **1995**, *151*, 96-101.
- (83) Alaya, M. N.; Rabah, M. Preparation, characterization and catalytic activity of WO₃ supported on sulfated tin oxide catalysts. *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, *10*, S705-S718.
- (84) Tabatabai, M. A rapid method for determination of sulfate in water samples. *Environmental Letters* **1974**, *7*, 237-243.

- (85) Kayo, A.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K. The effect of preparation method on the acidic and catalytic properties of iron oxide. *Journal of Catalysis* **1983**, *83*, 99-106.
- (86) Luciano, V. A. Síntese de oleatos empregando óxidos de cu e ni. Decomposição térmica visando a produção de combustíveis. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.
- (87) Ramesh, S.; Prakash, B. J.; Bhat, Y. Enhancing Brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. *Applied Clay Science* **2010**, *48*, 159-163.
- (88) do Nascimento, L. A. S.; Angélica, R. S.; Da Costa, C. E.; Zamian, J. R.; da Rocha Filho, G. N. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science* **2011**, *51*, 267-273.
- (89) Vieira, S. S.; Magriotis, Z. M.; Santos, N. A.; Saczk, A. A.; Hori, C. E.; Arroyo, P. A. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La³⁺) and HZSM-5 based catalysts. *Bioresource technology* **2013**, *133*, 248-255.