

LEANDRO HENRIQUE RIBEIRO VARÃO

SÍNTESE DE BIODIESEL METÍLICO VIA ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS COM LIGNINA
SULFONADA COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

UBERLÂNDIA

2017

LEANDRO HENRIQUE RIBEIRO VARÃO

SÍNTESE DE BIODIESEL METÍLICO VIA ESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS COM LIGNINA
SULFONADA COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Biocombustíveis UFVJM/UFU, da Universidade
Federal de Uberlândia, como exigência para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de
Biocombustíveis.

Área de concentração: Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Coorientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

UBERLÂNDIA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

V288s
2017

Varão, Leandro Henrique Ribeiro, 1987-

Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos / Leandro Henrique Ribeiro Varão. - 2017.

73 f. : il.

Orientador: Daniel Pasquini.

Coorientador: Luís Carlos de Moraes.

Dissertação (mestrado) -- Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.101>

Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Esterificação (Química) - Teses. 4. Sulfonação - Teses. I. Pasquini, Daniel. II. Moraes, Luís Carlos de. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. IV. Título.

CDU: 662.756



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 014/PPBIC.

DATA: 24/11/2017

DISCENTE: Leandro Henrique Ribeiro Varão

MATRÍCULA: 11512PGB005

TÍTULO DO TRABALHO: "Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos".

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis

LINHA DE PESQUISA: Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão de biomassas a biocombustíveis

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Técnicas de pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para a produção de biogás (metano e hidrogênio), bioetanol, celulose nanocristalina e outros bioproductos químicos de valor agregado.

Às nove horas do dia vinte e quatro de novembro de dois mil e desessete, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Rosana Maria N. de Assunção, da(o) Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, Patrícia Gontijo de Melo, da(o) Instituto Federal Triângulo Mineiro, e Daniel Pasquini, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

o mesmo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Rosana M. de Assunção
Prof(a). Dr(a). Rosana Maria N. de Assunção

Patrícia Gontijo de Melo
Prof(a). Dr(a). Patrícia Gontijo de Melo

Daniel Pasquini
Prof(a). Dr(a). Daniel Pasquini

Dedico este trabalho a minha família pelo apoio incondicional de sempre.

De maneira especial, à minha mãe, Célia, pelo incentivo ao estudo desde criança.

Aos meus irmãos, Diego e Paulo Henrique, com os quais tive o privilégio de estudar e que muito me valeram desde a graduação.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Daniel Pasquini, pela orientação, ensinamentos, conselhos, correções e discussões.

Ao meu coorientador Professor Dr. Luís Carlos de Moraes, pela grande contribuição nos processos de síntese das nanopartículas magnéticas de ferritas e de sulfonação da lignina; bem como pela sua disponibilidade para orientações, ensinamentos e discussões.

A minha namorada Laurienny, por todo o apoio e incentivo a mim dedicado ao longo do curso.

Aos colegas do Labrepol (Laboratório de Reciclagem de Polímeros), pela convivência, auxílio nos experimentos e na utilização dos equipamentos. Em especial: Hernán, Thiago, Ana Paula, Mariana, Natália, Júlia, Betina, Danilo, Cléo, Elaine, Júlia, Ingrid, Wilson e Michelle.

Ao Professor George Jackson de Moraes Rocha e ao CTBE (Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol) pela cessão da lignina utilizada neste trabalho.

As alunas que trabalham com o Professor Luís Carlos de Moraes: Bianca Tainá, Júlia, Talita e Thamires pelo auxílio e ensinamentos acerca do processo de síntese das nanopartículas magnéticas de ferritas.

A Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e ao Instituto de Química (IQ/UFU) por disponibilizar a estrutura física e tecnológica necessária à realização deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Multusuários do IQ/UFU, Roni e Magayver pelo auxílio nas análises.

A FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pela concessão de bolsa de estudos.

A CAPES, ao CNPq e a FINEP pelo auxílio financeiro.

Aos docentes e colegas do Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis (UFVJM/UFU), os quais contribuíram direta e/ou indiretamente à minha formação durante essa importante etapa.

Muito obrigado a todos.

Pegue o pombo!

Que amanhã seja um novo dia
Longe de qualquer guia ou vigia

O déspota estará deposto
Enfim teremos nosso gozo

Adeus marechais, maiorais, etc., e os tais.
Seremos todos iguais
Nem menos nem mais

Ninguém será a piada
Sem armas nem fadas

Haverá pão
Haverá mão
Haverá chão
Haverá irmão
E talvez entre nós nenhum “São”.

E assim seremos, não por opção, mas, por convicção.

(Acción Poética En Mi Habitación)

Do autor

RESUMO

A esterificação representa uma rota alternativa importante para a obtenção de biodiesel, pois possibilita o aproveitamento de matérias-primas lipídicas de baixo custo com alto teor de ácidos graxos livres (AGL). Sendo normalmente desenvolvida em fase homogênea na presença de catalisadores ácidos minerais, como o H_2SO_4 , os quais apresentam sérios inconvenientes que afetam a produção e aumentam os custos do biocombustível, como corrosividade, difícil remoção do meio reacional e impossibilidade de reuso do catalisador. Assim, o desenvolvimento de novas rotas que superem esses problemas torna-se importante para o processo. Neste sentido, insere-se a catálise heterogênea ácida. Neste trabalho, biodiesel metílico foi sintetizado via esterificação do ácido oleico utilizando como catalisadores heterogêneos nanopartículas magnéticas (NPMs) de ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) e manganês ($MnFe_2O_4$) funcionalizadas com lignina sulfonada (LS). A LS foi obtida a partir da sulfonação de lignina de bagaço de cana-de-açúcar empregando H_2SO_4 (98%) e anidrido acético. Foram empregadas duas proporções diferentes de reagentes, obtendo-se os sólidos LS5 e LS7,5 – posteriormente incorporados às NPMs. Nos ensaios de esterificação foram avaliados os catalisadores $CoFe_2O_4$ -LS5; $CoFe_2O_4$ -LS7,5; $MnFe_2O_4$ -LS5; e $MnFe_2O_4$ -LS7,5, considerando-se as seguintes variáveis de processo: razão molar metanol/ácido oleico 10:1; massa de catalisador a 5% em relação ao ácido graxo (m/m); tempos de 4 e 6 horas; e temperaturas de 80 e 100 °C. A Análise Elementar revelou que LS5 e LS7,5 possuem 2,68% de teor de enxofre em massa e as seguintes fórmulas moleculares mínimas: $C_9H_{10,52}O_{5,62}(SO_3H)_{0,18}$ e $C_9H_{10,52}O_{5,62}(SO_3H)_{0,17}$. A eficiência do processo de funcionalização das NPMs com LS foi determinada por Difratometria de raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA). Os resultados evidenciaram que esta etapa foi bem sucedida, pois os difratogramas exibiram nitidamente para $CoFe_2O_4$ -LS5 e $CoFe_2O_4$ -LS7,5 a presença do amplo halo amorfo típico da lignina em 2θ (10-30°), algo, contudo, pouco evidente para $MnFe_2O_4$ -LS5 e $MnFe_2O_4$ -LS7,5. Adicionalmente, os termogramas evidenciaram que todas as NPMs funcionalizadas exibem percentuais de LS incorporada superiores a 50%, sendo os melhores resultados observados para $CoFe_2O_4$ -LS5 (79,5%) e $CoFe_2O_4$ -LS7,5 (78,5%). Os dados de Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GC-MS) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) revelaram que as melhores condições reacionais considerando os fatores tempo de reação e temperatura foram 6 h e 100 °C. Ademais, $CoFe_2O_4$ -LS5 e $MnFe_2O_4$ -LS7,5 exibiram os melhores desempenhos na esterificação, observando-se conversões máximas do ácido oleico em ésteres de aproximadamente 80%. Tais resultados evidenciam que os sólidos sintetizados neste trabalho exibem potencial para utilização na produção de biodiesel via esterificação, especialmente empregando matérias-primas lipídicas de baixo custo com altos teores de AGL.

Palavras-chave: Lignina. Sulfonação. Nanopartículas Magnéticas. Esterificação. Biodiesel.

ABSTRACT

Esterification represents an important alternative route for biodiesel production, since it allows the use of low-cost lipid feedstocks with a high content of free fatty acids (FFA). Esterification is usually developed in homogeneous phase in the presence of mineral acid catalysts such as H_2SO_4 , which present serious drawbacks that affect biodiesel production and increase its costs such as corrosivity, difficult removal of the reaction medium and impossibility of catalyst reuse. Thus, developing new routes that overcome these problems becomes important to the process. In this sense, heterogeneous acid catalysis is inserted. In this research, methylic biodiesel was synthesized via esterification of oleic acid using as heterogeneous catalysts sulfonated lignin (SL) and cobalt ($CoFe_2O_4$) and manganese ($MnFe_2O_4$) ferrites magnetic nanoparticles (MNP) functionalized with SL. SL was obtained through sulfonation of sugarcane bagasse lignin employing H_2SO_4 (98%) and acetic anhydride. Two different proportions of reactants were adopted, obtaining the solids SL5 and SL7.5 – later incorporated into the MNPs. In the esterification reactions were evaluated the catalysts $CoFe_2O_4$ -SL5; $CoFe_2O_4$ -SL7.5; $MnFe_2O_4$ -SL5; and $MnFe_2O_4$ -SL7.5, considering as process variables: methanol/oleic acid molar ratio 10:1; catalyst mass of 5% relative to the fatty acid (w/w); reaction times of 4 and 6 hours; and temperatures of 80 and 100 °C. Elemental Analysis revealed that SL5 and SL7.5 has 2.68% sulfur content by mass and the following minimal molecular formulas: $C_9H_{10,52}O_{5,62}(SO_3H)_{0,18}$ and $C_9H_{10,52}O_{5,62}(SO_3H)_{0,17}$. The results evidenced that this stage was successful, since the diffractograms clearly exhibited the presence of the lignin typical broad amorphous halo at 2θ (10-30°) for $CoFe_2O_4$ -SL5 and $CoFe_2O_4$ -SL7.5, however something lower evident for $MnFe_2O_4$ -SL5 and $MnFe_2O_4$ -SL7.5. In addition, the thermograms showed that all functionalized NPMs exhibit percentages of incorporated SL greater than 50%, with the best results observed for $CoFe_2O_4$ -SL5 (79.5%) and $CoFe_2O_4$ -SL7.5 (78.5%). Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) revealed 6 h and 100 °C as the best reaction conditions considering time and temperature factors. In addition, $CoFe_2O_4$ -SL5 and $MnFe_2O_4$ -SL7.5 exhibited the best performances in the esterification experiments, presenting maximum conversions of oleic acid into fatty acid methyl esters of approximately 80%. The results evidence that the solid catalysts synthesized in the present work shows potential for use in the biodiesel production via esterification reaction, especially by using low-cost lipid feedstocks with high FFA content.

Keywords: Lignin. Sulfonation. Magnetic Nanoparticles. Esterification. Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1. Matérias-primas não comestíveis usadas para produção de biodiesel.....	09
Figura 1. Classificação dos processos de produção de biodiesel.	10
Figura 2. Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel.	11
Figura 3. Processo de seleção e etapas para produção do biodiesel.	13
Figura 4. Representação esquemática da reação de esterificação, sendo R^1 a cadeia carbônica do ácido graxo e R^2 a cadeia carbônica do álcool correspondente.	14
Figura 5. Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácido de Brönsted.	16
Figura 6. Mecanismo da reação de esterificação por catálise ácida heterogênea, no qual “L” representa o sítio ácido de Lewis e “ R_1 ”, o radical do ácido graxo.....	17
Figura 7. Representação esquemática para a sulfonação de compostos aromáticos utilizando agente sulfonante SO_3H^+	19
Figura 8. Precursores monoméricos, subestruturas fenólicas e representação estrutural da lignina.....	21
Figura 9. Possível representação para a sulfonação da lignina com H_2SO_4 (98%).	24
Figura 10. Reator Parr 4848 e seus componentes.....	33
Figura 11. Difratogramas obtidos para lignina pura, LS5 e LS7,5.....	36
Figura 12. Difratogramas obtidos para $CoFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ -LS5 e $CoFe_2O_4$ -LS7,5.....	37
Figura 13. Difratogramas obtidos para $MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ -LS5 e $MnFe_2O_4$ -LS7,5.	37
Figura 14. Microscopias obtidas para $CoFe_2O_4$ (A), $CoFe_2O_4$ -LS5 (B), $CoFe_2O_4$ -LS7,5 (C), $MnFe_2O_4$ (D), $MnFe_2O_4$ -LS5 (E) e $MnFe_2O_4$ -LS7,5 (F).	39
Figura 15. Curvas de TGA obtidas para lignina pura, LS5 e LS7,5.....	43
Figura 16. Curvas de TGA obtidas para $CoFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ -LS5, $CoFe_2O_4$ -LS7,5, $MnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ -LS5 e $MnFe_2O_4$ -LS7,5.	45
Figura 17. Comparação dos espectros de FTIR de ácido oleico e amostra de produto obtido via esterificação metílica utilizando o catalisador $MnFe_2O_4$ -LS7,5 (100 °C 6 h).....	48
Figura 18. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando $CoFe_2O_4$ -LS5 como catalisador, temperaturas de 80 e 100 °C e tempos reacionais de 4 e 6 h; além de <i>zoom</i> das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.....	49

Figura 19. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando CoFe ₂ O ₄ -LS7,5 como catalisador, temperaturas de 80 e 100 °C tempos reacionais de 4 e 6 h; além de <i>zoom</i> das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.....	50
Figura 20. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando MnFe ₂ O ₄ -LS5 como catalisador, temperaturas de 80 e 100 °C e tempos reacionais de 4 e 6 h; além de <i>zoom</i> das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.....	51
Figura 21. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando MnFe ₂ O ₄ -LS7,5 como catalisador, temperaturas de 80 e 100 °C e tempos reacionais de 4 e 6 h; além de <i>zoom</i> das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.....	52
Figura 22. Esquema para calcular a porcentagem do ácido oleico e do éster pelo FTIR.	53
Figura 23. Curva analítica para quantificação do ácido oleico.	56
Figura 24. Cromatograma obtido a partir de uma amostra contendo éster (biodiesel metílico) e ácido oleico.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos	12
Tabela 2. Proporção dos reagentes utilizados para produção da LS com diferentes teores de grupos sulfônicos.	30
Tabela 3. Tamanhos médios obtidos para as NPMs puras e funcionalizadas aplicando-se a Equação de Scherrer.....	38
Tabela 4. Tamanhos médios estimados por MEV para as NPMs antes e após a funcionalização com LS.....	40
Tabela 5. Síntese da Análise da Área Superficial, Volume e Tamanho de Poros dos materiais analisados.	40
Tabela 6. Composição elementar lignina pura, LS5 e LS7,5.	41
Tabela 7. Teores de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ por grama de material seco para as ligninas sulfonadas e NPMs funcionalizadas determinados por titulação ácido-base.	42
Tabela 8. Percentual de LS incorporado às NPMs funcionalizadas.	46
Tabela 9. Análise quantitativa a partir dos espectros de FTIR dos produtos da esterificação.54	
Tabela 10. Dados para curva analítica para quantificação do ácido oleico.....	55
Tabela 11. Concentração de ácido oleico nos produtos obtidos via esterificação.....	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGL – Ácidos Graxos Livres

B100 – Biodiesel puro

BET – Modelo de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Modelo de adsorção de Barrett, Joyner e Halenda

CHNS – Análise Elementar (Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre)

CoFe₂O₄ – Nanopartícula magnética de ferrita de cobalto

DRX – Difração de raios X

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

GC-MS – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas, do inglês *Gas Chromatography Mass Spectrometry*

ha – hectare

HAP – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

JCPDS – Comitê Internacional de Padrões de Difração por Pó, do inglês *Joint Committee on Powder Diffraction Standard*

KOH – Hidróxido de potássio

Labrepol – Laboratório de Reciclagem de Polímeros

LS – Lignina sulfonada

LS5 – Lignina sulfonada empregando 5,0 mL de ácido sulfúrico

LS7,5 – Lignina sulfonada empregando 7,5 mL de ácido sulfúrico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

m/m – massa/massa

MnFe₂O₄ – Nanopartícula magnética de ferrita de manganês

MP – Material Particulado

m/v – massa/volume

NaOH – Hidróxido de sódio

NP – Nanopartículas

NPM – Nanopartículas Magnéticas

P.A. – Padrão Analítico

THF – Tetrahidrofuran

v/v – volume/volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 Biodiesel	4
3.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel	5
3.2.1 Panorama mundial atual	6
3.2.3 Impacto da matéria-prima na produção do biodiesel	7
3.2.4 Matérias-primas não comestíveis	8
3.2.5 Limitações das matérias-primas alternativas aos óleos vegetais comestíveis	9
3.3 Tecnologias para produção de biodiesel	10
3.3.1 Transesterificação de triglicerídeos.....	11
3.3.2 Esterificação.....	13
3.3.2.1 Mecanismo de Esterificação	16
3.3.2.2 Catalisadores para a produção de biodiesel por Esterificação	17
3.4 Preparação de Catalisadores Heterogêneos por Sulfonação	19
3.5 Lignina.....	19
3.5.1 Sulfonação de lignina	23
3.6 Nanopartículas	24
3.6.1 Nanopartículas Magnéticas.....	25
3.6.1.1 Métodos de produção de Nanopartículas Magnéticas	26
3.6.1.2 Nanopartículas Magnéticas como catalisadores.....	27
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
4.1 Produção dos Catalisadores	28
4.1.1 Preparação das Nanopartículas Magnéticas.....	28
4.1.1.1 Nanopartículas de Cobalto (II).....	28
4.1.1.2 Nanopartículas de Manganês (II)	29
4.1.2 Preparação da LS.....	29
4.1.3 Modificação das NPMs com LS	31
4.2 Caracterização dos catalisadores.....	31

4.2.1 Difratometria de raios X (DRX)	31
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
4.2.3 Área Superficial, Volume e Tamanho dos Poros.....	32
4.2.4 Análise Elementar	32
4.2.5 Determinação do teor de grupos sulfônicos.....	32
4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....	33
4.3 Esterificação do ácido oleico em meio heterogêneo	33
4.3.1 Conversão do ácido oleico em ésteres metílicos.....	34
4.3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	34
4.3.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Caracterização dos Catalisadores	36
5.1.1 Difratometria de raios X (DRX)	36
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
5.1.3 Área Superficial, Volume e Tamanho dos poros	40
5.1.4 Análise Elementar	41
5.1.5 Determinação do teor de grupos sulfônicos.....	42
5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	43
5.1.6.1 Lignina pura e sulfonada	43
5.1.6.2 Ferritas puras e funcionalizadas com LS	45
5.2 Caracterização dos produtos da esterificação metílica.....	46
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
5.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)	55
6. CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

Desde o final do século XIX, a matriz energética mundial tem sido baseada em combustíveis de origem fóssil (BELLO; DANIEL, 2015). Contudo, as recentes mudanças tecnológicas, sociais e ambientais trouxeram à tona a necessidade de tanto a academia quanto a indústria desenvolverem novas tecnologias que possibilitem a obtenção de combustíveis alternativos – produzidos a partir de fontes renováveis e que sejam mais limpos, além de serem capazes de suprir a demanda e assegurar a sustentabilidade energética mundial (CHERUBINI; STRØMMAN, 2011; EVERA; PAZHANICHAMY, 2013; PEREIRA, 2013).

Nesta perspectiva, inserem-se os biocombustíveis, os quais são aplicáveis como combustíveis para o motor sem ou com leves modificações no mesmo e podem ser produzidos a partir da biomassa de diversas matérias-primas biológicas, como, cana-de-açúcar, óleos vegetais, resíduos florestais e da agropecuária, resíduos urbanos e industriais, e celulose. As quais são renováveis, sustentáveis, biodegradáveis, neutras de carbono para todo o ciclo de vida e ambientalmente amigáveis (NEVES, 2011; SALVI; PANWAR, 2012).

Os biocombustíveis nas formas sólida, líquida e gasosa têm sido extensivamente pesquisados, produzidos e utilizados ao longo dos últimos quinze anos (GUO; SONG; BUHAIN, 2015). As principais vantagens de suas utilizações são: **(I)** podem ser usados nos veículos atuais; **(II)** são amplamente adaptados aos postos de combustíveis existentes; **(III)** são facilmente disponíveis a partir de fontes comuns de biomassas; **(IV)** são facilmente biodegradáveis; **(V)** apresentam um ciclo de carbono na combustão; **(VI)** na utilização existem muitos benefícios para o meio ambiente, a economia e os consumidores (THANH et al., 2012).

Atualmente, o bioetanol e o biodiesel são os principais biocombustíveis produzidos no mundo, os quais são usados como substitutos, respectivamente, para a gasolina e o óleo diesel em muitos países (EVERA; PAZHANICHAMY, 2013; KARMEE, 2016). O biodiesel tem recebido grande atenção da academia e da indústria como um sucedâneo promissor ao óleo diesel em decorrência de suas propriedades físico-químicas similares, matéria-prima abundante, baixa toxicidade e fácil biodegradabilidade (FERNANDES et al., 2012; CHEN et al., 2014). Além disso, pode ser usado puro (B100) ou misturado ao diesel, caracterizando-o como uma opção para ao menos complementar os combustíveis fósseis convencionais (ARANSIOLA et al., 2014; SANTOS, 2014).

As vias mais utilizadas atualmente para síntese de biodiesel abrangem as reações de transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais ou gorduras animais e esterificação de ácidos graxos (HWANG et al., 2014; CHEN et al., 2015). A esterificação é tipicamente desenvolvida na presença de catalisadores ácidos homogêneos como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), os quais exibem bom desempenho e são rentáveis para a produção de biodiesel (CHEN et al., 2015; BABADI et al., 2016).

Contudo, o uso de espécies catalíticas dessa natureza sofre com muitas questões difíceis de serem resolvidas, dentre as quais, corrosão, poluição, etapa de neutralização complexa, etapa de separação cara e impossibilidade de reuso do catalisador (BORGES; DÍAZ, 2012; ZILLILLAH; TAN; LI, 2012; ZHANG; WONG; YUNG, 2014).

Diante disso, ultimamente, muita atenção tem sido dada ao uso de catalisadores sólidos (KUMAR; ALÉN, 2016). Sistemas catalíticos heterogêneos oferecem vantagens técnicas, econômicas e ambientais, podendo facilitar a separação do biodiesel da mistura reacional junto com a possibilidade de recuperação do catalisador para reuso, potencialmente levando a menores custos de produção (BEVILAQUA, 2011; DEGIRMENBASI et al., 2015; LOURINHO; BRITO, 2015).

Recentemente diversos catalisadores desta natureza têm sido desenvolvidos para uso em reações de esterificação de ácidos graxos em substituição aos catalisadores tradicionais (LIU et al., 2013; JEENPADIPHAT; TUNGASMITA, 2014). Neste sentido, no presente trabalho são empregadas nanopartículas magnéticas de ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) e manganês ($MnFe_2O_4$) funcionalizadas com lignina sulfonada (LS) como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel via esterificação.

As principais vantagens apresentadas por ambos os materiais residem no fato da lignina possibilitar a obtenção de um catalisador sólido estável, preparado a partir de fonte de baixo custo e disponível em larga escala (KUMAR; ALÉN, 2016); ao passo que as nanopartículas magnéticas oferecem vantagens como alta dispersibilidade em solventes, alta área superficial, bem como a possibilidade de recuperação do catalisador para reuso posterior (GILL; PRICE; JONES, 2007; FEYEN et al., 2010; WANG et al., 2015).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral sintetizar biodiesel metílico via esterificação do ácido oleico utilizando catalisadores heterogêneos obtidos a partir da funcionalização de nanopartículas magnéticas de ferritas com LS.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar nanopartículas magnéticas de ferritas (CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4);
- Sulfonar lignina de bagaço de cana-de-açúcar;
- Funcionalizar CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 com LS;
- Sintetizar biodiesel via esterificação do ácido oleico com metanol empregando os catalisadores produzidos;
- Avaliar as melhores condições reacionais considerando os fatores tempo de reação e temperatura.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de monoésteres alquílicos de cadeia linear ou ésteres de ácidos graxos, provenientes de fontes biológicas renováveis que contenham AGL e triglicerídeos, como óleos vegetais, gorduras de origem animal, algas ou óleos e gorduras residuais. Trata-se de um líquido amarelado que tem sido produzido comercialmente e é usado como um substituto para o óleo diesel (HWANG et al., 2014; GUO; SONG; BUHAIN, 2015; DHARMA et al., 2016).

Em contraste com diesel mineral, o biodiesel é um combustível seguro, não inflamável e não explosivo, e renovável. Adicionalmente, oferece as vantagens de ser biodegradável; emitir menos CO₂, enxofre, compostos aromáticos e não gerar partículas poluentes (tendo assim impactos negativos mínimos sobre a qualidade do ar); e ser melhor lubrificante (ARANSIOLA et al., 2014; HWANG et al., 2014; DEGIRMENBASI et al., 2015; SAIFUDDIN; SAMIUDDIN; KUMARAN, 2015); ser livre de substâncias carcinogênicas (KIM et al., 2013); reduzir significativamente a emissão de compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos não queimados (CHEN, et al., 2014); possuir maior viscosidade e maior ponto de fulgor e número de cetanos, e ser menos tóxico para organismos vivos (POMPELLI et al., 2011; BABAJIDE; PETRIK; AMEER, 2015).

Ademais, a sua utilização não demanda adaptações em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel) e infraestrutura de armazenamento (FERNANDES et al., 2012); trata-se de um produto versátil para uso como combustível; é uma fonte de energia renovável local, de modo a reduzir a importação de energia e possibilita melhorar a segurança de estoque de energia; quando misturado com combustíveis fósseis, a sua lubricidade superior aumenta a eficiência funcional do motor; é também um combustível de fácil utilização; além disso, proporciona uma estocagem mais segura em função de seu alto ponto de fulgor; e devido à presença de uma quantidade maior de oxigênio em sua composição, garante a completa combustão de hidrocarbonetos (BABAJIDE; PETRIK; AMEER, 2015).

3.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel

A produção do biodiesel começa a partir da escolha da matéria-prima a ser utilizada, uma vez que a mesma afeta os requerimentos de processo, os rendimentos e a qualidade do combustível produzido (STCP, 2006; KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

Há diferentes matérias-primas com potencial de utilização na produção de biodiesel (ATABANI et al., 2013). De maneira geral, todas as fontes de ácidos graxos podem ser direcionadas para a obtenção deste biocombustível (TALEBIAN-KIAKALAIH; AMIN; MAZAHERI, 2013). Todavia, atualmente, o mesmo é produzido especialmente a partir de óleos vegetais e gorduras animais (SARMA et al., 2014).

Óleos e gorduras são constituídos por uma mistura bastante complexa de diversos compostos químicos, dentre os quais os mais importantes são os ácidos graxos e seus derivados (tais como mono-, di- ou tri-acilglicerídeos) e fosfatídios ou fosfolipídios (ésteres mistos de glicerina com ácidos graxos e o ácido fosfórico). Contudo, os triacilglicerídeos são majoritários na constituição final, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa. Também estão presentes outros compostos em menor quantidade, como esteróis, ceras, antioxidantes e vitaminas (OLIVEIRA; SUAREZ; DOS SANTOS, 2008; SUAREZ et al., 2009).

As diferenças entre óleos e gorduras estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Nesse sentido, os óleos de origem vegetal são compostos majoritariamente por ácidos graxos insaturados e as gorduras animais por ácidos graxos de cadeia saturada (CUNHA, 2008; SILVA, 2011; DÍAZ, 2012).

A composição de óleos e gorduras afeta suas propriedades físico-químicas e a sua reatividade, e isso define a viabilidade técnica e econômica do seu uso como matéria-prima para a produção de um biocombustível e o uso do mesmo. Assim, a seleção da fonte lipídica apropriada para produção de um biodiesel apto a substituir parcial ou totalmente o diesel fóssil deve atender essencialmente a três aspectos: **(I)** viabilidade técnica e econômica para a produção e obtenção do óleo ou gordura em escala suficiente para atender à demanda pelo biocombustível; **(II)** viabilidade técnica e econômica para conversão da matéria-prima graxa em biocombustível; **(III)** e, garantias de que a qualidade do produto final pode ser usado em motores veiculares ou estacionários (SUAREZ et al., 2009).

3.2.1 Panorama mundial atual

Existe uma grande diversidade de espécies oleaginosas com potencial de utilização pela indústria de biodiesel. Segundo Salvi; Panwar (2012), há mais de 350 tipos de culturas identificadas, com milhares de subespécies. Entretanto, na atualidade, nem todas as fontes lipídicas disponíveis possibilitam o processo industrialmente (SILVA, 2011). Pois diversas alternativas de óleos comestíveis e não comestíveis, apesar de possuírem composições de ácidos graxos adequadas, são inviáveis para aplicação em larga escala em função de seus altos preços e/ou disponibilidade limitada (SALVI; PANWAR, 2012; FAROOQ; RAMLI; NAEEM, 2015).

Assim, atualmente, a produção mundial de biodiesel é baseada majoritariamente em fontes lipídicas comestíveis derivadas de oleaginosas, uma vez que há em todo o mundo uma produção consolidada de óleos vegetais (PEREIRA, 2013; RICO, 2015). Sendo que mais de 95% do montante total produzido deriva de glicerídeos naturais altamente refinados (CHOLAKOV et al., 2013; KHAN et al., 2014).

Nesta direção, as matérias-primas mais usadas no mundo são: **(I)** palma (em países asiáticos, como, Malásia e Indonésia), **(II)** colza (Europa) e **(III)** soja (Estados Unidos da América e América do Sul). Juntas soja e colza são responsáveis por aproximadamente 85% da produção global e por 75% de todo o biodiesel fabricado em solo europeu (LEE et al., 2014).

A principal vantagem da utilização de óleos vegetais comestíveis como matéria-prima reside no fato das plantações e infraestrutura serem bem estabelecidas na maioria dos países produtores de biodiesel, desse modo possibilita que a produção destes óleos seja expandida para satisfazer a demanda crescente pelos mesmos (RINCÓN, JARAMILLO, CARDONA, 2014).

O uso continuado de óleos vegetais comestíveis apresenta, no entanto, algumas questões preocupantes. As principais são:

- Os baixos rendimentos de algumas espécies oleaginosas (tipicamente de 3000 a 5000 L/ha ano) (LEE et al., 2014);
- O debate alimentos *versus* combustíveis, isto é, preocupações de natureza sociopolítica acerca do direcionamento destas culturas para a síntese de combustíveis em detrimento da indústria alimentícia, o que poderia tornar-se uma

ameaça para a segurança alimentar mundial ao substituir a crise energética por uma crise de alimentos – causando, por exemplo, inanição notadamente nos países em desenvolvimento pela utilização das terras aráveis disponíveis (ATABANI et al., 2013; CHOLAKOV et al., 2013; LEE et al., 2014; SARMA et al., 2014). Além disso, esta competição resulta na elevação dos preços tanto do biocombustível quanto do óleo vegetal (RICO, 2015);

- Sem substituir as culturas alimentares, no futuro, pode ser difícil gerir a necessidade de terras para o cultivo de espécies voltadas para bioenergia, pois o desenvolvimento do biodiesel a partir deste tipo de matérias-primas não é sustentável (CHOLAKOV et al., 2013; SARMA et al., 2014);
- O possível desmatamento devido à extensa plantação de matérias-primas para o biodiesel pode ter um impacto negativo no meio ambiente e na vida selvagem, já que pode levar à perda da biodiversidade ou mesmo criar sérios desequilíbrios ecológicos (ATABANI et al., 2013; SARMA et al., 2014).

3.2.3 Impacto da matéria-prima na produção do biodiesel

O principal obstáculo para a industrialização e comercialização do biodiesel na atualidade é seu custo de produção (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHERI, 2013). Embora seja considerado um combustível verde, o mesmo não é competitivo economicamente em relação ao diesel de petróleo porque o produto final é caro em função do alto custo da matéria-prima, proveniente fundamentalmente de óleos vegetais comestíveis. Assim, atualmente, sem apoio governamental mediante a concessão de incentivos fiscais o preço deste biocombustível é quase o dobro do apresentado pelo produto de origem fóssil (RAMÍREZ-ORTIZ; ROSALES; ZÚÑIGA, 2014; ZHANG; WONG; YUNG, 2014; KARMEE et al., 2015).

No panorama atual, a matéria-prima sozinha representa entre 60 e 90% do custo final do biocombustível produzido (KOCHEPKA et al., 2015). Adicionalmente, no caso do biodiesel obtido através de óleos comestíveis, o gasto com a fonte lipídica representa entre 70 e 80% do custo total de produção (HWANG et al., 2014). Por isso, muitos produtores reavaliam constantemente o seu estoque de matéria-prima em busca de alternativas mais baratas (SCHULTZ; HAAS; BANAVALI, 2010).

Neste contexto, o uso de insumos de baixo custo é considerado importante para o progresso da indústria do biodiesel (FAROOQ; RAMLI; NAEEM, 2015; LIN; TSAI, 2015). De modo complementar, a tendência atual é substituir os óleos comestíveis de alto custo por outras fontes a fim de reduzir os custos de produção, tornando esse biocombustível viável quando comparado com o preço do diesel de petróleo (RAMÍREZ-ORTIZ; ROSALES; ZÚÑIGA, 2014).

Portanto, introduzir fontes lipídicas não comestíveis de baixo custo é uma alternativa para reduzir os custos de produção do biodiesel. Neste sentido, inserem-se materiais graxos, como, óleos reciclados ou usados, subprodutos de óleos comestíveis, óleo de fritura usado, gordura animal de baixa qualidade (SALVI; PANWAR, 2012; KOCHEPKA et al., 2015); bem como óleos vegetais não comestíveis, microalgas ricas em lipídios, etc. (HWANG et al., 2014; KARMEE et al., 2015).

Nos anos recentes, o uso de matérias-primas de baixa qualidade e baixo custo, com altos teores de AGL, tem sido a prioridade de pesquisadores, resultando em uma ampla gama de estudos desenvolvidos (HEMMAT et al., 2013; ARANSIOLA et al., 2014). Neste sentido, inserem-se especialmente óleos vegetais usados, gorduras animais e óleos vegetais não comestíveis (RAMÍREZ-ORTIZ; ROSALES; ZÚÑIGA, 2014).

3.2.4 Matérias-primas não comestíveis

Segundo Pinzi et al. (2014), matérias-primas não comestíveis podem fornecer biocombustíveis de forma sustentável e com preços razoáveis. Neste sentido, os principais aspectos favoráveis são: **(I)** a conversão em biodiesel de gorduras de origem animal, como, sebo, gordura de frango, banha de porco e óleos de fritura usados fornecem vantagens econômicas em razão de suas cotações tipicamente baixas (BANKOVIĆ-ILIĆ; STAMENKOVIĆ; VELJKOVIĆ, 2012); **(II)** possibilitam eliminar a competição com o consumo de alimentos e permitem o cumprimento de exigências ecológicas e éticas para o biocombustível (ARANSIOLA et al., 2014) – uma vez que insumos, como, óleos não comestíveis, microalgas, gorduras animais e óleos usados emitem menos gases do efeito estufa (LEE et al., 2014).

3.2.5 Limitações das matérias-primas alternativas aos óleos vegetais comestíveis

Tipicamente, insumos mais baratos contém uma variedade de impurezas, junto com os mais altos níveis de AGL. Os AGL acarretam problemas durante a transesterificação alcalina, pois são convertidos em sabões, os quais consomem o catalisador. Desse modo, é necessário usar a espécie catalítica em excesso. Os AGL também causam problemas durante a etapa de separação do biodiesel, criando emulsões entre o biodiesel e o glicerol (SCHULTZ; HAAS; BANAVALI, 2010).

O Quadro 1 exibe algumas das principais desvantagens e desafios para pesquisa apresentados pelas matérias-primas não comestíveis mais promissoras para obtenção de biodiesel alternativo ao oriundo de óleos vegetais comestíveis. As quais, segundo Kochepka et al. (2015), devem ser coletivamente superadas para produzir altos rendimentos em ésteres e garantir alta qualidade no produto final.

Quadro 1. Matérias-primas não comestíveis usadas para produção de biodiesel.

Matéria-prima	Desvantagens	Desafios para pesquisa
Óleo de fritura usado	Altas heterogeneidades ^d ; pode ser contaminado por muitos tipos de impurezas decorrentes do processo de fritura ^b ; alto teor de AGL ^c ; baixa estabilidade oxidativa ^d	Otimizar e melhorar a transferência de massa usando catalisadores heterogêneos ácidos e catálise enzimática ^c
Gorduras animais	Alto teor de AGL para gorduras de baixo custo ^c ; biodiesel com alta viscosidade e pobres propriedades de fluxo a frio ^c	—
Óleos vegetais não comestíveis	Podem apresentar alto teor de AGL ^c ; competição por água e solo com culturas de óleos comestíveis ^c	Descobrir culturas vegetais que produzam triglicerídeos com composição de ácidos graxos adequada ^c
Microalgas	Tecnologia de produção ainda não é desenvolvida a ponto de viabilizar a produção em escala comercial ^a ; custo final do biodiesel ^c	Otimizar a colheita, remoção de água e extração lipídica ^c ; descobrir a quantidade adequada de CO ₂ , nutrientes e luz ^c ; desenvolver espécies de microalgas com alta produção lipídica ^c ; possibilidade de indução química ou auto-flocação de células de microalgas ^c

Fonte: ^aBalat (2011); ^bBanković-Ilić; Stamenković; Veljković (2012); ^cPinzi et al. (2014); ^dKochepka et al. (2015).

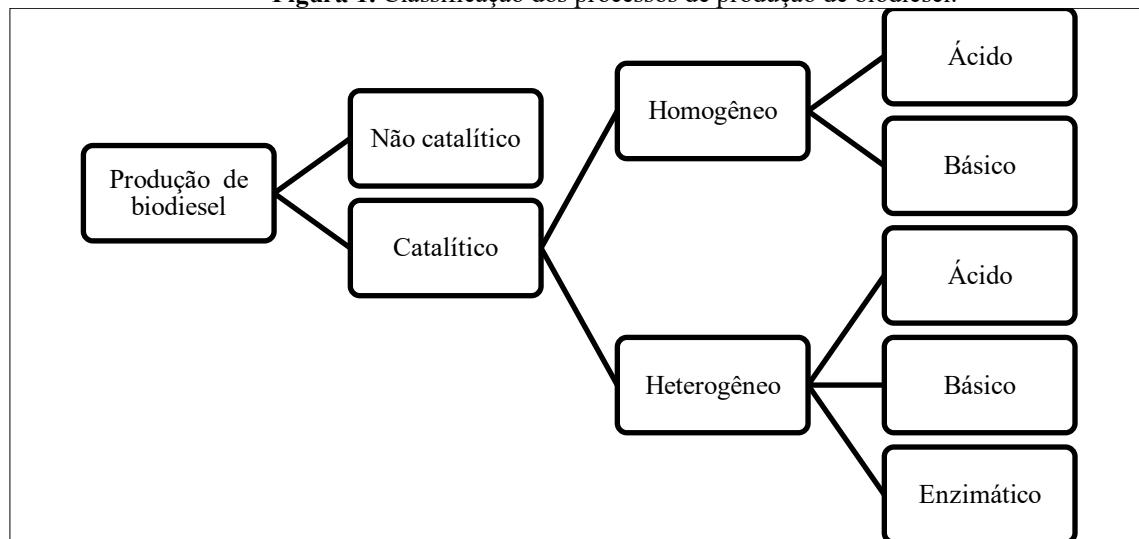
3.3 Tecnologias para produção de biodiesel

O uso direto de óleos vegetais, gorduras animais e suas blendas em motores do ciclo diesel é inadequado em razão de sua alta viscosidade, a qual é incompatível com esses motores e causa alguns problemas relacionados ao tipo e à qualidade do combustível, assim como às condições climáticas (THANH, et al., 2012; TALEBIAN-KIAKALAIH; AMIN; MAZAHERI, 2013; NARWAL; GUPTA, 2013).

Alguns dos danos provocados pelo uso direto destes produtos são: formação de goma devido à oxidação e polimerização durante a estocagem e combustão; depósitos de carbono, entupimento das linhas de combustível; espessamento do óleo lubrificante; cabeças de pistão sujas e aderindo anel; comprometimento da durabilidade do motor e aumento nos custos de sua manutenção; produção de acroleína durante a combustão, substância altamente tóxica e cancerígena formada pela decomposição térmica do glicerol (RAMOS et al., 2011; TALEBIAN-KIAKALAIH; AMIN; MAZAHERI, 2013; ARANSIOLA et al., 2014).

Tais problemas podem ser contornados mediante a adoção de diferentes metodologias de modificação, a partir das quais é possível quebrar as ligações triacilglicerol das gorduras e obter o biodiesel (ABBASZAADEH et al., 2012; NARWAL; GUPTA, 2013). De maneira geral, esses processos podem ser classificados como catalítico e não catalítico; sendo os catalíticos divididos em diferentes subgrupos: catalítico químico (catálise ácida ou alcalina) e biocatalítico (catálise enzimática) (Figura 1) (SU; GUO, 2014; SAIFUDDIN; SAMIUDDIN; KUMARAN, 2015).

Figura 1. Classificação dos processos de produção de biodiesel.



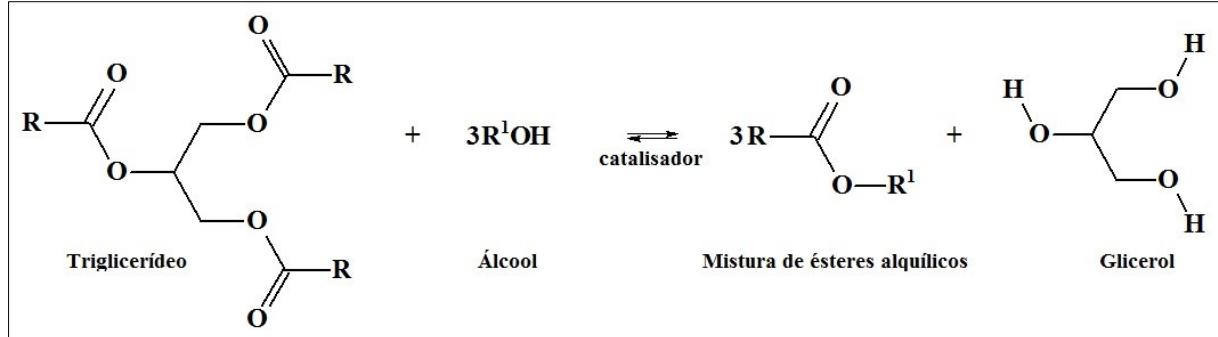
Fonte: Saifuddin; Samiuddin; Kumaran (2015).

Há várias tecnologias aceitas e bem estabelecidas para a produção de biodiesel e que possibilitam produzir um combustível de qualidade (ABBASZAADEH et al., 2012). Dentre as principais estão pirólise ou craqueamento térmico, diluição (mistura direta), microemulsão e trans/inter/esterificação. Sendo que a transesterificação é a rota mais eficiente do ponto de vista do custo e da eficiência e, portanto, a preferida pela indústria (NARWAL; GUPTA, 2013; CHRISTOPHER; KUMAR; ZAMBARE, 2014; KHAN et al., 2014).

3.3.1 Transesterificação de triglicerídeos

O processo mais comum para produção de biodiesel é a transesterificação, também chamada de alcoólise. Através dessa tecnologia, ésteres monoalquílicos são obtidos a partir da reação química entre triglicerídeos presentes em matérias lipídicas (óleos vegetais ou animais) e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador químico ou enzimático, resultando ainda em glicerol como subproduto único (Figura 2) (NARWAL; GUPTA, 2013; ARANSIOLA et al., 2014; LOURINHO; BRITO, 2015).

Figura 2. Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de Bajaj et al. (2010); Meneghetti; Meneghetti; Brito (2013).

A estequiometria geral da transesterificação requer uma proporção 3:1 (álcool:óleo). Todavia, em virtude da reversibilidade das reações envolvidas é necessário o emprego de um excesso de álcool ao meio reacional para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. Frequentemente, são utilizadas razões molares 6:1 ou superiores (THANH et al., 2012; TALEBIAN-KIAKALAIIEH; AMIN; MAZAHERI, 2013).

O processo global desta reação é composto por uma sequência de três etapas consecutivas e reversíveis, através das quais são formados os ésteres, além de diacilgliceróis e monoacilgliceróis como intermediários (Tabela 1) (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013; NARWAL; GUPTA, 2013). Na primeira etapa ocorre a conversão gradativa do

triglicerídeo a diglicerídeo, o qual é convertido a monoglicerídeo e este, por fim, é convertido em glicerol. Em cada uma das etapas é obtida uma molécula de metil éster para cada glicerídeo (ABBASZAADEH et al., 2012; THANH et al., 2012).

Tabela 1. Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos.

Etapas reacionais da transesterificação de triacilglicerídeos
Etapa 1: triacilglicerol + ROH \leftrightarrow diacilglicerol + RCOOR ¹
Etapa 2: diacilglicerol + ROH \leftrightarrow monoacilglicerol + RCOOR ²
Etapa 3: monoacilglicerol + ROH \leftrightarrow glicerol + RCOOR ³

Fonte: Adaptado de Bharathiraja et al. (2014).

Na atualidade, em âmbito comercial, a transesterificação é executada via catálise homogênea alcalina (LEE et al., 2014). Os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH) e potássio (KOH), e metóxido de sódio; contudo, embora sejam menos efetivos, os dois primeiros são mais usados em razão de sua ampla disponibilidade e de serem mais baratos (BOTELLA et al., 2014; SAIFUDDIN; SAMIUDDIN; KUMARAN, 2015). O álcool mais empregado é o metanol, em razão de seu baixo custo e de suas vantagens físicas e químicas (cadeia carbônica mais curta e maior polaridade) (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHERI, 2013; ARANSIOLA et al., 2014).

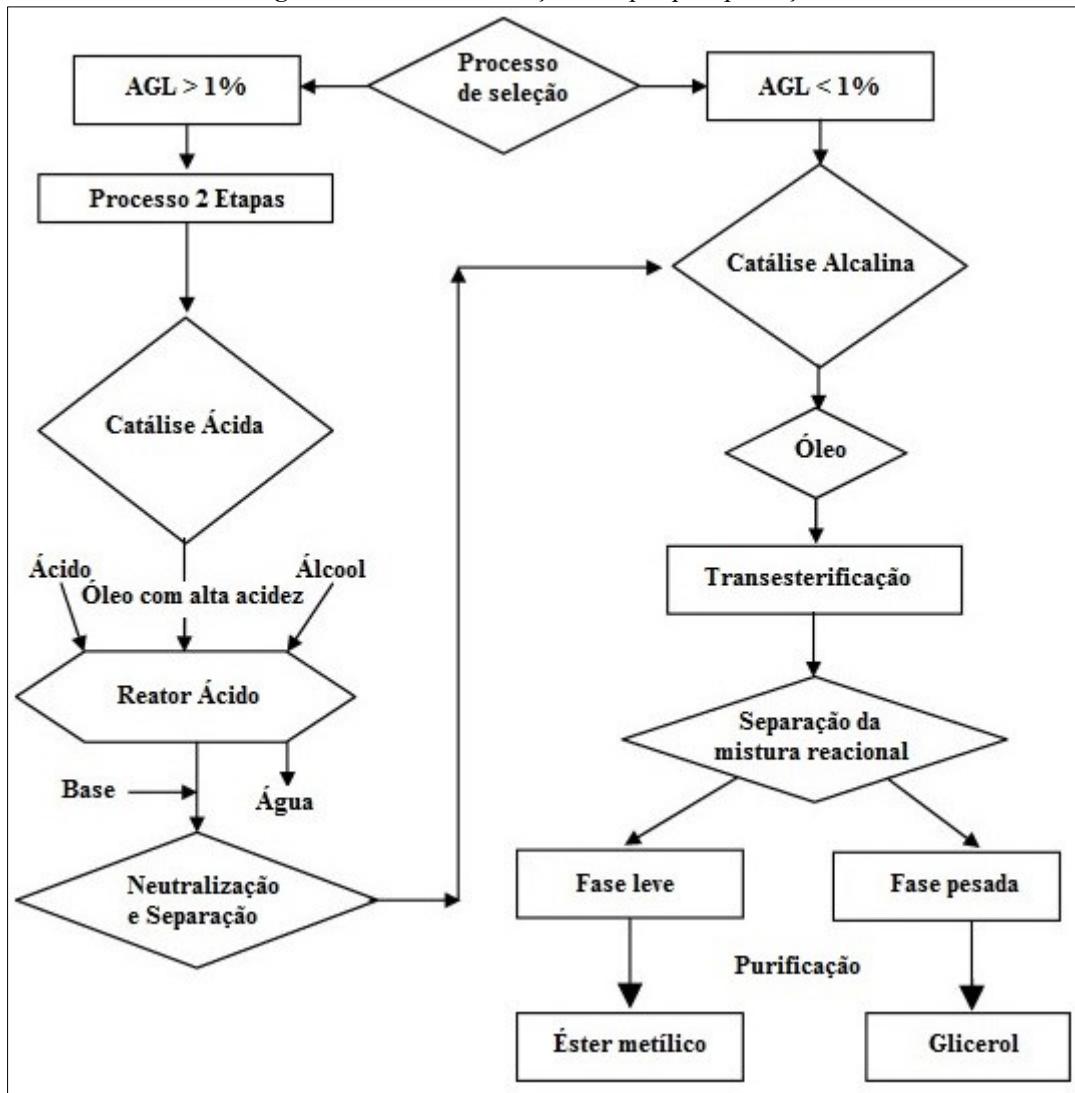
No entanto, a transesterificação homogênea alcalina é muito influenciada pelas características do óleo ou gordura empregada como matéria-prima, a qual deve ser de alta qualidade (baixo teor de AGL <1,0% e umidade <0,5%). Elevados níveis para esses parâmetros são prejudiciais ao processo de produção e a viabilidade técnica dos ésteres resultantes (THANH et al., 2012; KOCHEPKA et al., 2015).

Os AGL em teores elevados na matéria-prima reagem com a espécie catalítica e levam à formação de sabão e água, esta reação ocasiona o consumo do catalisador e dificulta o processo de separação dos produtos, aumentando os custos de produção. Adicionalmente, altas quantidades de água ocasionam a hidrólise do triglicerídeo, havendo a formação de mais AGL (GNANAPRAKASAM et al., 2013).

Para matérias-primas lipídicas com esse perfil uma estratégia é a adoção de um processo em duas etapas. A metodologia mais amplamente usada em âmbito industrial e laboratorial é a esterificação da matéria graxa via catálise ácida para diminuição de seu teor de AGL, seguida da transesterificação dos triglicerídeos remanescentes através da catálise alcalina convencional (CORDEIRO et al., 2011; CHAI et al., 2014). Outra possibilidade é a hidroesterificação, hidrólise dos triglicerídeos e a subsequente esterificação dos AGL gerados em uma única etapa (RAMOS et al., 2011; ABDALA et al., 2014).

As etapas envolvidas na produção do biodiesel de acordo com a qualidade da matéria-prima são apresentadas na Figura 3.

Figura 3. Processo de seleção e etapas para produção do biodiesel.



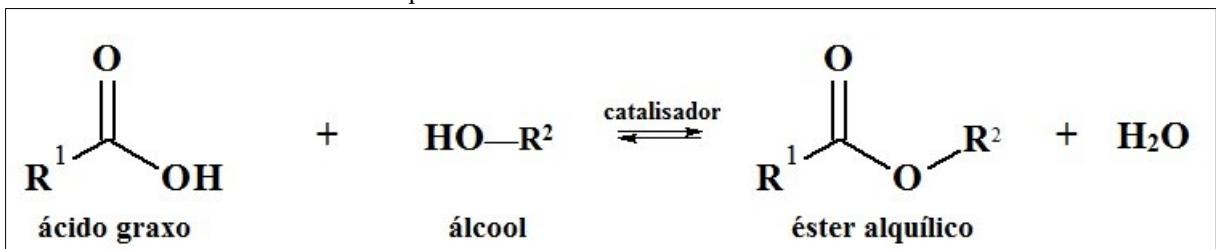
Fonte: Karmakar; Karmakar; Mukherjee (2010).

3.3.2 Esterificação

A reação de esterificação (Figura 4) é um processo reversível pelo qual se obtém ésteres através da substituição de um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) de um ácido (orgânico ou inorgânico, em geral, um ácido carboxílico de cadeia alquílica longa) por um radical alcoxila ($-\text{OR}$) de um álcool de baixa massa molar, havendo também a formação de água como subproduto (BRUM, 2010; TEIXEIRA, 2011). Devido ao seu caráter reversível, a esterificação ocorre lentamente em condições normais de temperatura e pressão, sendo

necessária a adição de uma espécie catalítica para favorecer a formação de éster e água (AZEREDO, 2014; OLIVEIRA et al., 2014).

Figura 4. Representação esquemática da reação de esterificação, sendo R^1 a cadeia carbônica do ácido graxo e R^2 a cadeia carbônica do álcool correspondente.



Fonte: Santos (2014).

Trata-se de uma reação em fase líquida bastante conhecida e de grande importância industrial em função da ampla aplicação dos ésteres orgânicos (BASSAN et al., 2013). Os monoésteres alquílicos produzidos por esterificação podem ser empregados na elaboração de diversos produtos, como, lubrificantes, polímeros, plastificantes, produtos de higiene pessoal, papéis, tecidos e alimentos (MACHADO, 2013; SANTOS, 2014). Recentemente, esta metodologia tem recebido grande atenção em razão da possibilidade de utilização de tais ésteres como biocombustível (BASSAN et al., 2013).

De maneira geral, a estequimetria da esterificação requer uma proporção 1:1 (álcool:ácido graxo). Entretanto, devido à reversibilidade da reação, é necessário deslocar o equilíbrio no sentido da conversão dos produtos mediante a adição de álcool em excesso ou a remoção de água. Em geral, são empregadas proporções molares acima de 6:1 (AZEREDO, 2014; SANTOS, 2014; VILLELA, 2014).

A produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos pode ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo (CORDEIRO et al., 2011). Contudo, o processo é comumente realizado mediante a utilização de ácidos minerais líquidos, como os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico (os quais proporcionam uma alta conversão em ésteres em um curto tempo); e ácidos orgânicos, como o ácido p-toluenosulfônico (BASSAN et al., 2013; JEENPADIPHAT; TUNGASMITA, 2014; CHEN et al., 2015). Tradicionalmente, o ácido sulfúrico é o mais empregado (SCHULTZ; HAAS; BANAVALI, 2010).

Metanol e etanol são os álcoois mais utilizados na produção de biodiesel por esterificação (MACHADO, 2013). Ambos atuam como reagentes e como solventes, e podem ser majoritariamente recuperados quando concluída a reação para reuso posterior no processo (SANTOS, 2014; CHAI et al., 2014). Porém, na atualidade, o metanol é o agente esterificante

mais usado. As principais razões para tal residem no fato do mesmo ser mais barato e mais disponível industrialmente; a sua recuperação do produto final ser mais fácil e a viscosidade dos ésteres obtidos ser menor que a daqueles obtidos a partir do emprego de outros álcoois (BORGES; DÍAZ, 2012; GNANAPRAKASAM et al., 2013; LIN; TSAI, 2015).

Em geral, a reação de esterificação é de primeira ordem. Assim, a taxa de conversão do ácido graxo em ésteres está diretamente ligada ao modo de condução da reação e às condições do processo, podendo, pois, ser afetada por diversos fatores, como, temperatura reacional, qualidade da matéria-prima (teor de AGL e presença/ausência de água), razão molar álcool:ácido graxo, tipo e concentração de catalisador (VIEIRA, 2011; MACHADO, 2013).

A esterificação é uma rota alternativa potencial para a produção de biodiesel e assume grande importância ao possibilitar o aproveitamento de matérias-primas com alta concentração de AGL, as quais podem ser de baixo custo e de baixa qualidade, apresentando menor custo agregado em relação aos insumos empregados no processo de transesterificação. Neste sentido, podem ser utilizados, por exemplo, resíduos e subprodutos de processamentos industriais de biomassa, como, óleos vegetais brutos, borras de refino e óleos utilizados em frituras; gorduras animais obtidas em abatedouros; e escuma de esgotos sanitários (RAMOS et al., 2011; TEIXEIRA, 2011; VIEIRA, 2011; ARANSIOLA et al., 2014).

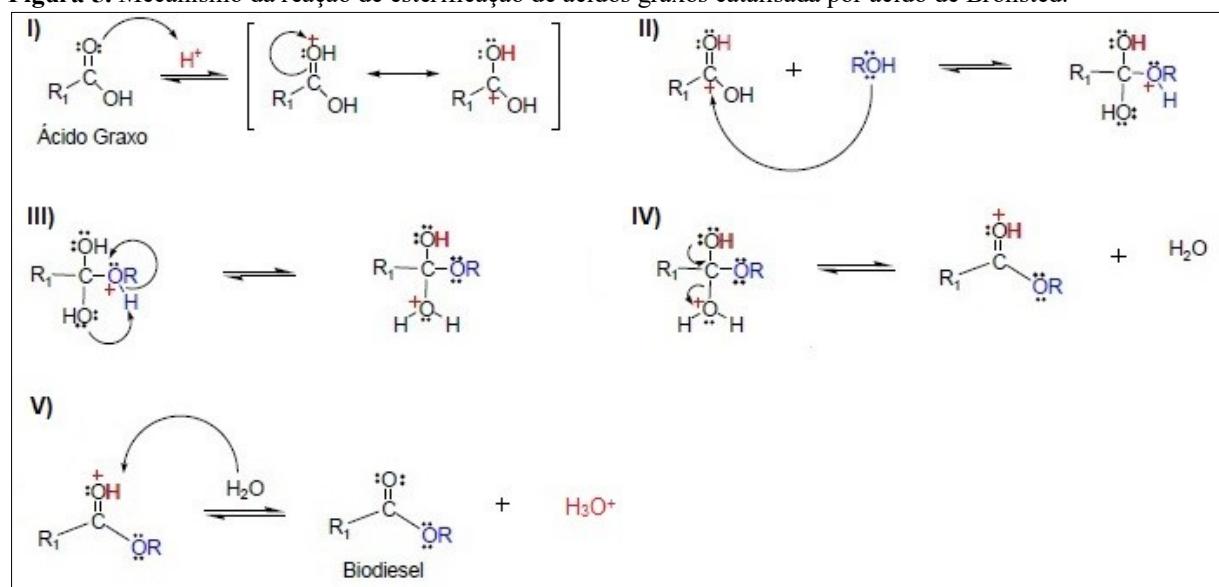
Em adição, há mundialmente também uma ampla variedade de óleos vegetais disponíveis para a indústria de biodiesel, os quais podem, no entanto, apresentar altos teores de AGL; inviabilizando o processo de produção tradicional via transesterificação alcalina (ABDALA et al., 2014). A possibilidade de abordar insumos como os supramencionados é o principal fator para a viabilidade econômica da produção de biodiesel via esterificação (MACHADO, 2013).

Tipicamente, matérias-primas baratas e baixa qualidade, como, óleo de fritura usado, gordura animal, óleos vegetais não comestíveis, dentre outras apresentam teores de AGL entre 5 e 25% e água, o que causa graves problemas durante a transesterificação alcalina homogênea (RUSSBUELDT; HOELDERICH, 2009; ZUO et al., 2013).

3.3.2.1 Mecanismo de Esterificação

A reação de esterificação pode ser catalisada tanto por ácidos de Lewis quanto ácidos de Brönsted (SANTOS, 2014). O mecanismo para a reação de esterificação de ácidos graxos, utilizando um catalisador ácido homogêneo é descrito na Figura 5. Observa-se que o ácido graxo é protonado por um ácido de Brönsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool ao grupo carbonila, resultando em um intermediário tetraédrico instável, o qual sofre na sequência um rearranjo, levando à eliminação de uma molécula de água, à formação de uma molécula de éster e à regeneração da espécie catalítica (RAMOS et al., 2011; VIEIRA, 2011).

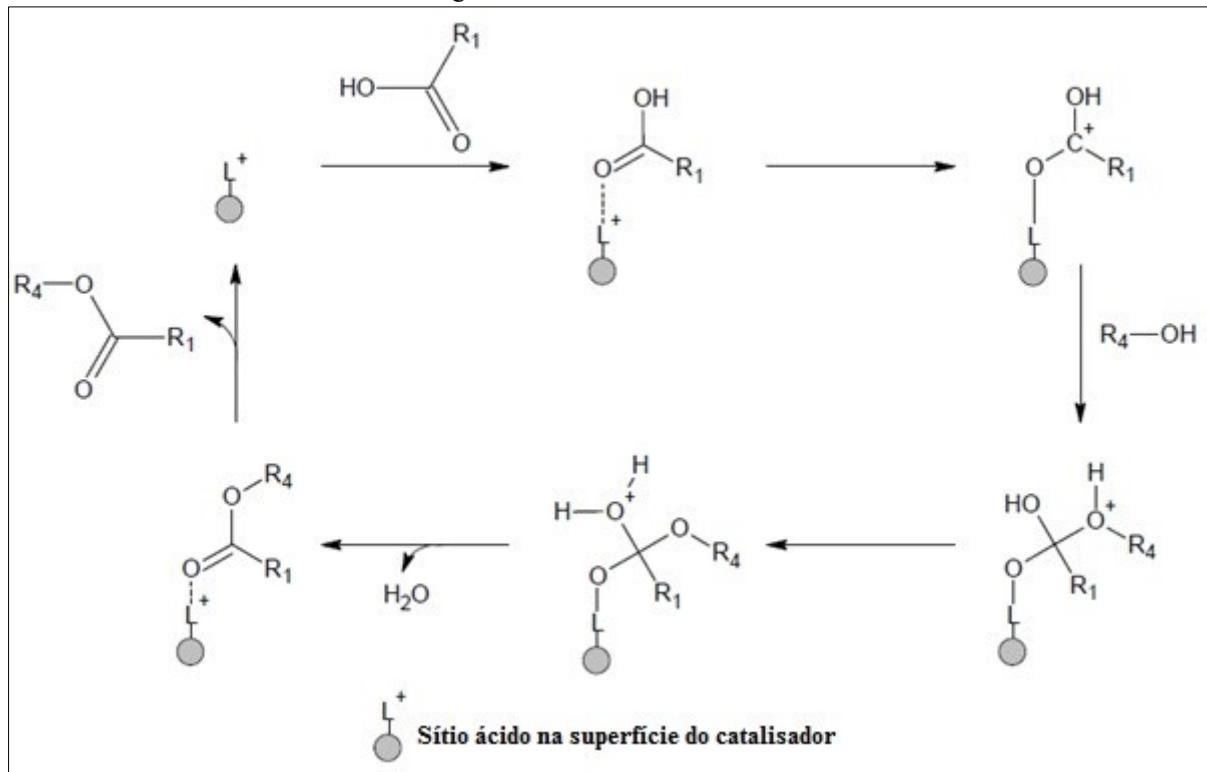
Figura 5. Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácido de Brönsted.



Fonte: Vieira (2011).

Na Figura 6 é apresentado um mecanismo para a reação de esterificação em meio heterogêneo na presença de catalisadores sólidos de caráter ácido do tipo de Lewis. Inicialmente ocorre a adsorção do ácido graxo na superfície do catalisador que, em razão da interação ácido-base entre o grupo carbonila do ácido graxo e o sítio ativo do tipo Lewis presente na espécie catalítica, favorece o ataque nucleofílico do álcool com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Na sequência, o intermediário elimina a molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Por fim, com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador é reativada para um novo ciclo de reação (CORDEIRO et al., 2011; OLIVEIRA, 2014).

Figura 6. Mecanismo da reação de esterificação por catálise ácida heterogênea, no qual “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R₁”, o radical do ácido graxo.



Fonte: Oliveira (2014).

3.3.2.2 Catalisadores para a produção de biodiesel por Esterificação

O emprego de catálise alcalina no processo de esterificação é evitado em razão da ocorrência de reações paralelas de saponificação, que resultam no consumo parcial da espécie catalítica a partir da reação preferencial desta com os AGL e que levam à formação de sabão, desfavorecendo a reação de esterificação. Por isso, com o intuito de eliminar tal reação concorrente, nesta metodologia é geralmente utilizado um catalisador ácido (STCP, 2006; BAIL, 2012; OLIVEIRA, 2014).

A esterificação tem sido desenvolvida comercialmente em fase homogênea. No entanto, embora sejam efetivos, os catalisadores ácidos apresentam problemas, como, a necessidade de etapas de separação; neutralização complexa da etapa de *downstream*; toxicidade; corrosão de equipamentos; poluição; geração de efluentes difíceis de tratar; dificuldade na remoção do catalisador do produto, causando perda de biodiesel em função da lavagem com água para recuperação do catalisador; e inconvenientes para sua regeneração e reuso da espécie catalítica (BASSAN et al, 2013; PILOTO-RODRÍGUEZ et al., 2014; CHEN et al., 2015).

Nesse cenário, é desejável minimizar os problemas associados ao processo homogêneo e executar a reação de esterificação com catalisadores que podem ser utilizados em meio heterogêneo. Haja vista que os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens, como, fácil separação do sistema ao fim da reação, via filtração, por exemplo; proporcionam uma conversão significativa, o que facilita o uso de reatores de operação contínua; diminuem a corrosão dos reatores; são mais ambientalmente amigáveis, pois evitam o descarte de lodos ácidos para o meio ambiente e reduzem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos; além de poderem ser regenerados e reutilizados (VIEIRA, 2011; MACHADO, 2013; JEENPADIPHAT; TUNGASMITA, 2014).

Além disso, os catalisadores heterogêneos podem ser desenvolvidos objetivando-se obter uma melhor atividade e seletividade, bem como maiores ciclos de vidas. Também, oferecem a possibilidade de serem armazenados, de modo a garantir sua atividade catalítica para utilização imediata (CORREIA et al., 2015).

As dificuldades associadas à remoção, ao manuseio e à eliminação de resíduos corrosivos têm motivado um grande número de estudos relativos ao desenvolvimento e aplicações de sistemas de catalisadores heterogêneos. Os sólidos mais usados para a reação de esterificação são resinas orgânicas de troca iônica (como Amberlyst-15), zeólitas, heteropolíácidos suportados em sílica e zircônia. Todavia, esses catalisadores exibem limitações em suas aplicabilidades para reações de esterificação devido à baixa estabilidade térmica (Amberlyst-15, <140 °C), resistência à transferência de massa (zeólitas), ou perda de sítios ativos na presença de meio polar (BASSAN et al., 2013).

Portanto, o desafio tecnológico no que concerne à substituição dos catalisadores líquidos tradicionalmente aplicados na esterificação de ácidos graxos é desenvolver sólidos robustos e estáveis com fortes sítios ácidos e que apresentem alta reatividade, fácil separação dos produtos e não sejam corrosivos para os equipamentos (VIEIRA, 2011; CHEN et al., 2015).

O desenvolvimento de catalisadores ativos para reações de esterificação de ácidos graxos possibilita tornar o biodiesel um combustível mais competitivo, tanto no que diz respeito a seu custo de produção, considerando o aproveitamento de matérias-primas de baixo custo, quanto a questões ambientais envolvidas no processo de produção (BASSAN et al., 2013; SILVA; CARDOSO, 2013).

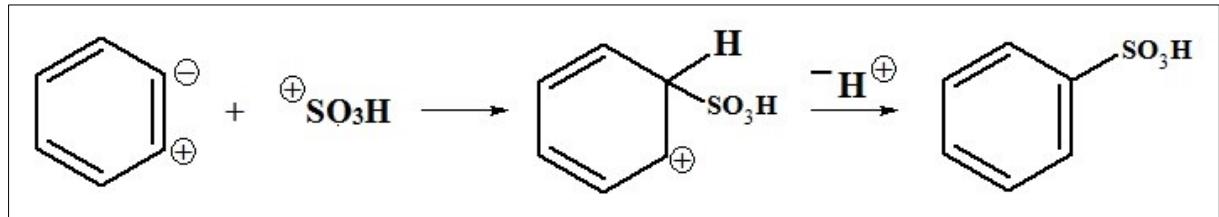
3.4 Preparação de Catalisadores Heterogêneos por Sulfonação

A sulfonação é uma reação química eletrofílica caracterizada pela introdução de um grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) em uma molécula de um composto orgânico (DADO; KNAGGS; NEPRA, 2006; ORTEGA, 2012). Esse processo ocorre via ligação química com um átomo de carbono do composto orgânico de interesse, sendo estabelecida uma ligação carbono-enxofre (KUČERA; JANČÁŘ, 1998).

Os agentes sulfonantes comumente mais utilizados incluem o ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido de enxofre (SO_3) ou derivados de ambos como acil ou alquil sulfatos ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, por exemplo), ácido clorosulfônico (HClO_3S), dióxido de enxofre (SO_2), sulfitos (R_2SO_3) e ácido sulfídrico (H_2S) (VLNIESKA, 2013).

Na Figura 7 é apresentado esquema para a sulfonação aromática utilizando como agente sulfonante um cátion sulfônico (SO_3H^+).

Figura 7. Representação esquemática para a sulfonação de compostos aromáticos utilizando agente sulfonante SO_3H^+ .



Fonte: Kučera; Jančář (1998).

Esse método é utilizado amplamente em todo o mundo e trata-se de um processo químico importante para a obtenção de um número de classes de produtos, dentre os quais, surfactantes, polímeros, tintas, aditivos para concreto, pesticidas e produtos medicinais (DADO; KNAGGS; NEPRA, 2006).

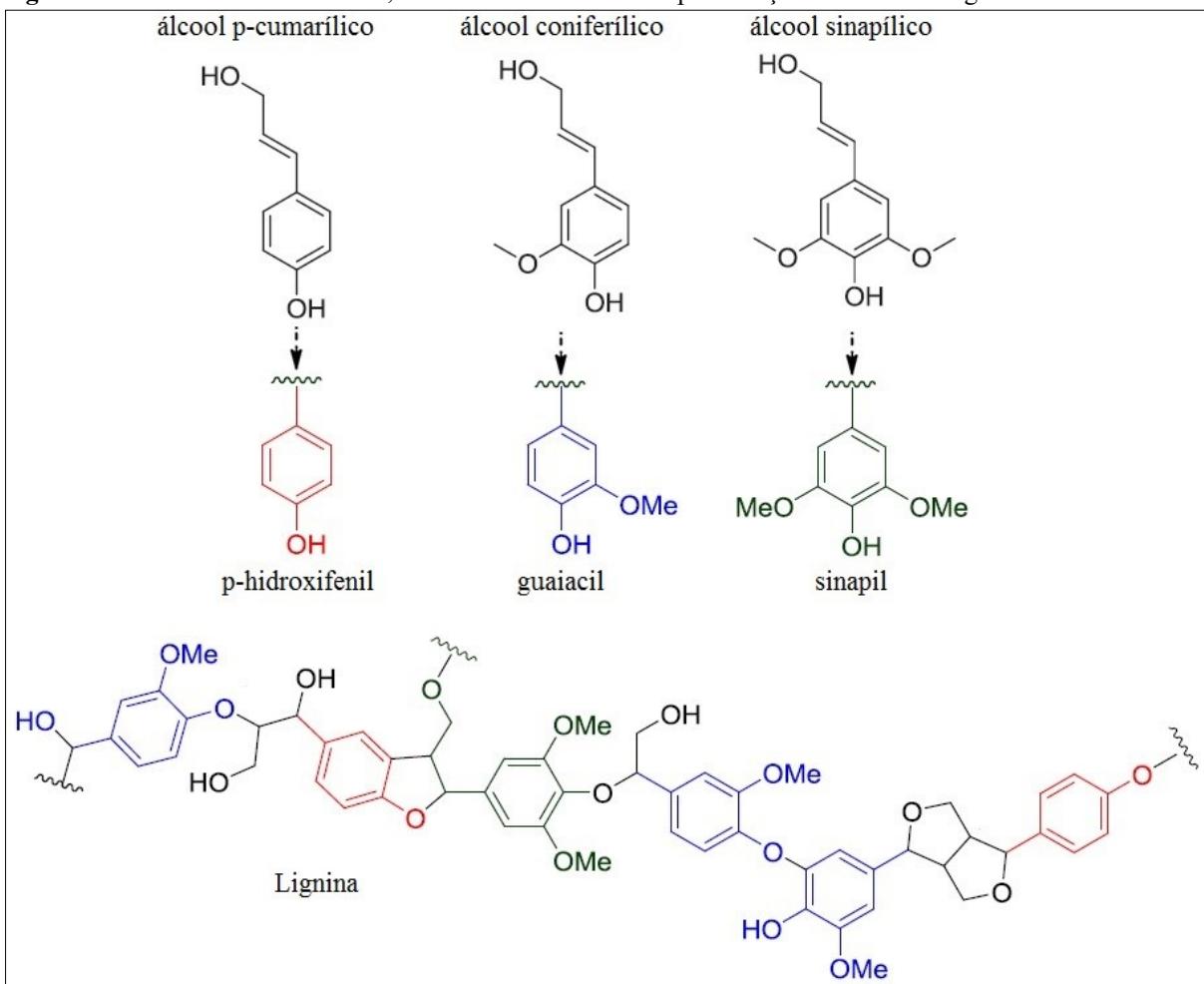
3.5 Lignina

A parede celular das plantas é majoritariamente composta por três compostos orgânicos principais: celulose, hemicelulose e lignina, os quais são também os constituintes fundamentais dos materiais lignocelulósicos naturais (CHEN, 2014). Dentre esses componentes, a lignina é o segundo mais abundante no meio ambiente, atrás da celulose, e a maior fonte renovável de grupos aromáticos na natureza (DOS SANTOS et al., 2014; CHUNG; WASHBURN, 2016).

A lignina constitui entre 15 e 40% da massa seca de plantas lenhosas e de 15 a 35% da biomassa lignocelulósica seca (LIU; JIANG; YU, 2015; HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016). Sua principal função na parede celular é servir como material estrutural que aumenta a resistência e a rigidez do tecido da planta. Além disso, altera a permeabilidade e estabilidade térmica, forma redes vasculares de condução de água usando interações hidrofóbicas e fornece defesa contra ataques químico e/ou microbiano da parede celular (SANGHA et al., 2014; CHUNG; WASHBURN, 2016; HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016).

Do ponto de vista químico, a lignina é uma macromolécula amorfa composta de três unidades fenilpropano, unidas por ligações carbono-carbono e éter. Seus precursores monoméricos estruturais básicos são os álcoois aromáticos *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (MENDES, 2010; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; UPTON; KASKO, 2016). A partir dessas unidades principais, originam-se as subestruturas fenólicas: *p*-hidroxifenil (álcool *p*-cumarílico), guaiacil (álcool coniferílico) e siringil (álcool sinapílico) (Figura 8) (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; SANGHA et al., 2014).

Figura 8. Precursors monomericos, subestruturas fenólicas e representação estrutural da lignina.



Fonte: Adaptado de Chung; Washburn (2016); de Gonzalo et al. (2016).

A composição da lignina varia de acordo com as diversas espécies de plantas e nas distintas partes da planta, observando-se diferença nas proporções de cada monômero de acordo com a fonte vegetal (CHEN, 2014; CHUNG; WASHBURN, 2016; UPTON; KASKO, 2016). Assim, a fonte de obtenção, os métodos empregados na sua extração e os tratamentos secundários aplicados exercem forte impacto nas suas propriedades físicas e mecânicas (HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016).

A lignina pode ser isolada a partir de várias fontes renováveis, como, madeira, celulose e papel, resíduos da agricultura (como o bagaço de cana-de-açúcar) ou plantas de ciclo anual (como o trigo), através de diferentes processos de extração (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016).

Contudo, a maior parte da lignina é produzida pela indústria de papel e celulose, como subproduto dos processos químicos de polpação, dos quais os mais importantes são a

polpação sulfito, polpação Kraft e polpação soda (YUAN; XU, SUN, 2013; MARABEZI, 2014).

A partir de materiais lignocelulósicos, dois tipos de lignina têm sido produzidos: lignina contendo enxofre e lignina livre de enxofre, obtidos, respectivamente, via processos comerciais de polpação química e da produção de etanol celulósico. O primeiro tipo é obtido principalmente na forma de lignosulfonatos e lignina Kraft, através de processos comerciais de polpação química; enquanto que o segundo tipo deriva de processos como soda, organosolv e explosão a vapor, deslignificação com oxigênio e por hidrólise, por meio de processos de polpação tradicionais ou gerado em plantas de etanol celulósico (MAHMOOD et al., 2016).

Na atualidade, segundo Laurichesse; Avérous (2014), a lignina representa 30% de todo o carbono orgânico não fóssil na Terra e sua disponibilidade ultrapassa 300 bilhões de toneladas, com um crescimento anual em torno de 20 bilhões de toneladas.

Em todo o planeta, estima-se que a produção desta macromolécula esteja entre 500 milhões e 3,6 bilhões de toneladas por ano (DOS SANTOS et al., 2014). Sendo que atualmente a indústria de papel e celulose é responsável por uma produção anual de 50 milhões de toneladas (HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016).

Atualmente, a maior parte da lignina é consumida pela própria unidade fabril ou em biorrefinarias na geração de energia via combustão (na forma de calor e/ou eletricidade) e o restante é considerado um resíduo de baixa qualidade (VARANASI et al., 2013; MAHMOOD et al., 2016).

Contudo, tal prática apresenta muitas desvantagens, pois, quando a lignina é queimada incompletamente, sérios problemas ambientais podem ser causados. Nesta perspectiva, podem ser formados, por exemplo, muitos poluentes orgânicos persistentes (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), HAPs oxigenados e dioxinas) e material particulado (MP) (como MP_{2,5}, com diâmetro inferior a 2,5 µm, e MP₁₀, material inalável com diâmetro menor que 10 µm) (LIU; JIANG; YU, 2015).

Na atualidade apenas 2% do montante produzido anualmente é utilizado em aplicações voltadas à obtenção de materiais com valor agregado (DOS SANTOS et al., 2014; HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016).

As ligninas têm sido objeto de diversas pesquisas que visam aumentar a sua utilização como matéria-prima, pois representam uma promissora fonte de novos materiais (DIAS, 2014; DOS SANTOS et al., 2014). Em função de suas características intrínsecas: seu alto teor

de energia, a presença de grupos altamente reativos e o fato de que será gerada em grandes quantidades como biorrefinarias de segunda geração, podem ser obtidos em larga escala coprodutos, como, produtos químicos e materiais renováveis (VARANASI et al., 2013).

Dentre as muitas aplicações possíveis, a lignina pode ser convertida em substitutos para produtos petroquímicos e biocombustíveis (PIAZZA; LORA; GARCIA, 2014). Além disso, é utilizada como resina fenólica, substituto para fenol em fenol formaldeído, emulsificante, dispersante ou agente quelante (DOS SANTOS et al., 2014), produção de surfactantes; coque metalúrgico; liberação controlada de herbicidas; quelação de metais; e em adesivos para madeira (DIAS, 2014), produção de aditivos, materiais para revestimento, fabricação de compósitos (HAGHDAN; RENNECKAR; SMITH, 2016).

3.5.1 Sulfonação de lignina

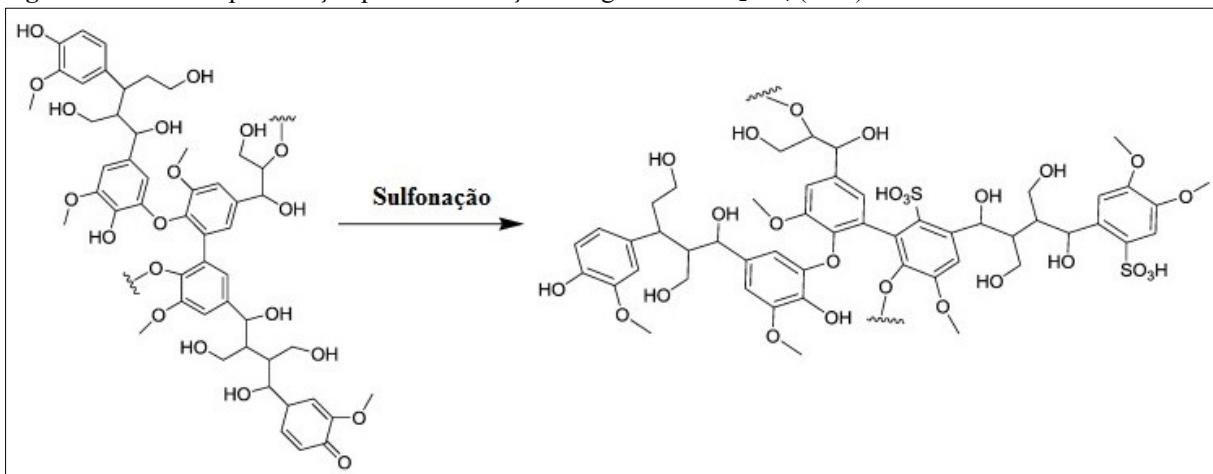
O principal objetivo das modificações de superfície da lignina é aumentar a quantidade e o tipo de grupos funcionais na sua superfície. Grupos funcionais, como, OH, NH₂, COOH, C=O e SO₃H são cruciais para a sua aplicação em muitos campos (LIU; JIANG; YU, 2015).

A ausência de grupos –SO₃H em moléculas de lignina limita sua aplicação na obtenção de produtos de valor agregado. Na literatura, entre as muitas reações de modificação para melhorar as propriedades da lignina, a sulfonação é descrita como a forma mais simples e mais estudada no que se refere à química desta macromolécula (MEISTER, 2002; OUYANG et al., 2009).

A partir desta metodologia obtém-se um material com propriedades únicas (INWOOD, 2014). A introdução de grupos –SO₃H na superfície da lignina possibilita que a mesma seja utilizada como um material ácido sólido alternativo aos ácidos líquidos para catálise de muitas reações químicas (LIU; JIANG; YU, 2015).

A Figura 9 apresenta uma representação para a sulfonação da lignina utilizando ácido sulfúrico concentrado.

Figura 9. Possível representação para a sulfonação da lignina com H_2SO_4 (98%).



Fonte: Adaptado de Liang et al. (2013).

3.6 Nanopartículas

Nanopartículas (NPs) são partículas com dimensões nanométricas, da ordem de 1 a 100 nm (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007). O critério que possibilita a definição de objetos como NP é possuir um tamanho inferior a 100 nm. Contudo, este critério não é rígido, de modo que há estruturas consideradas NPs com diâmetro superior à dimensão máxima estabelecida (MRÓWCZYŃSKI, 2014).

Estas partículas podem ser compostas por uma variedade de materiais, dentre os quais estão: metais nobres, como, ouro, prata, platina e paládio; semicondutores, como, CdSe, CdS, ZnS, TiO₂; e compostos magnéticos com base no ferro (MRÓWCZYŃSKI, 2014).

De maneira característica, as NPs exibem uma grande área superficial e, frequentemente, apresentam propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas diferentes de partículas e superfícies macroscópicas (QUINA, 2004). Partículas como estas apresentam potencial de aplicação para as mais distintas áreas, como, catálise, eletrocatalise, sensores, filtros, produção de energia limpa, cosméticos, pigmentos, purificação, optoeletrônicos, dentre outras (MOSHFEGH, 2009; SCHETTINO JUNIOR, 2009).

As NPs têm recebido crescente atenção como uma alternativa de suporte para catálise, sendo atrativas em razão de suas características intrínsecas, como tamanho, área superficial e capacidade de aglomeração/dispersão (GILL; PRICE; JONES, 2007; PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010; MRÓWCZYŃSKI, 2014). E, devido às suas propriedades únicas, as NPs podem permitir funcionalidades catalíticas adicionais (GOVAN; GUN'KO, 2014).

Assim, seu tamanho reduzido resulta em uma maior porção de átomos localizados na superfície, que podem aumentar a influência dos efeitos da superfície nas propriedades do material. Sua ampla área superficial externa, em função de seu diâmetro nanométrico, torna disponível para modificações de superfície, uma questão importante especialmente na imobilização de um catalisador em que a alta carga e alta disponibilidade do catalisador são parâmetros cruciais. Por fim, a dispersibilidade destas partículas em solventes, torna possível a formação de dispersões estáveis, permitindo uma elevada taxa de reação (GILL; PRICE; JONES, 2007; GOVAN; GUN'KO, 2014; MRÓWCZYŃSKI, 2014).

Adicionalmente, algumas das principais vantagens do uso de NPs como catalisadores em processos químicos, segundo Moshfegh (2009), incluem:

- (I) Maior atividade, menos uso do catalisador;
- (II) Maior seletividade, menor ou nenhuma formação de subproduto e resíduos;
- (III) Vida útil mais longa, custo do catalisador reduzido.

Contudo, as NPs apresentam uma tendência à aglomeração, a fim de reduzir a energia associada às elevadas áreas superficiais em relação ao volume de suas partículas nanoméricas (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007). De modo que é necessário usar um suporte ou meio para dispersão a fim de obter uma grande área superficial. No que diz respeito à catálise heterogênea, máxima dispersão de partículas é extremamente importante para um catalisador agir (MOSHFEGH, 2009).

3.6.1 Nanopartículas Magnéticas

As nanopartículas magnéticas (NPMs) são um grupo particularmente útil e importante de NPs e, por isso, têm sido extensivamente investigadas. As NPMs podem ser compostas de uma série de materiais, dentre os quais metais, como cobalto e níquel; ligas metálicas, como ferro-platina; e óxidos metálicos, como óxidos de ferro e ferritas (GOVAN; GUN'KO, 2014). De maneira particular, os óxidos de ferro ocupam uma posição dominante e podem ocorrer em diferentes tipos (MRÓWCZYŃSKI, 2014).

Tais NPs mostram fortes momentos magnéticos que são raramente conservados fora da presença de um campo magnético externo. Essas propriedades são de uso para uma

variedade de aplicações potenciais, como, agentes de contraste para ressonância magnética, distribuição de drogas, agentes hipertermais e seleção celular (GOVAN; GUN'KO, 2014).

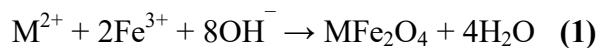
3.6.1.1 Métodos de produção de Nanopartículas Magnéticas

A literatura apresenta diversos métodos químicos como rotas eficientes para obtenção nanoferritas, através dos quais obtém-se NPs altamente estáveis, com forma controlada e distribuição de tamanho limitada. Dentre os principais métodos descritos estão: síntese hidrotermal e por combustão; sol-gel; e os métodos citrato, de precipitação e coprecipitação (AKBARZADEH; SAMIEI; DAVARAN, 2012; HOUSHIAR et al., 2014; KANNAN et al., 2016).

Entre os métodos supracitados, o mais amplamente usado é o de coprecipitação. Especialmente, por se tratar de uma rota rápida e simples; eficiente quimicamente para a preparação de vários materiais sólidos; possibilitar o controle de algumas propriedades dos materiais como temperatura, pH, e força iônica impostos pelo sal não-complexante; os materiais produzidos apresentam alta cristalinidade, homogeneidade, reatividade e boas propriedades texturais (HOUSHIAR et al., 2014; KURIAN et al., 2015; ZIPARE et al., 2015; KANNAN et al., 2016).

O emprego dessa metodologia possibilita a síntese de NPMs de ferro, tanto óxidos metálicos quanto ferritas, a partir da mistura de soluções aquosas de seus sais com bases inorgânicas sob atmosfera inerte a temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas, obedecendo-se a uma razão molar 2:1 ($\text{Fe}^{3+}:\text{M}^{2+}$) (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; WU; HE; JIANG, 2008). O procedimento mais comum para preparação de ferritas por essa técnica tem sido a coprecipitação de íons M^{2+} e Fe^{3+} usando soluções aquosas de NaOH ou NH_3 (SINKÓ et al., 2012).

Segundo Faraji, Yamini; Rezaee (2010), a reação química de formação das ferritas preparadas em meio aquoso pode ser descrita como apresentado na Equação 1:



Onde M pode ser: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} .

3.6.1.2 Nanopartículas Magnéticas como catalisadores

NPMs têm sido usadas como suportes sólidos para construção de nanocatalisadores em função de sua alta razão área superficial/volume (podendo carregar grande quantidade de catalisadores ativos em sua superfície) e de sua separação fácil e rápida do meio reacional na presença de um campo magnético externo (que pode ser superior a técnicas de separação convencionais, pois estas NPs podem ser precipitadas seletivamente), permitindo a sua recuperação para reuso posterior. Além disso, em função do tamanho das partículas, os nanocatalisadores são altamente dispersíveis em solventes, fazendo os catalisadores ativos na superfície prontamente acessíveis aos reagentes próximos; bem como alta eficiência de transferência de massa, melhorando assim a atividade catalítica (GILL; PRICE; JONES, 2007; FEYEN et al., 2010; ZILLILLAH; TAN; LI, 2012; WANG et al., 2015).

Estes catalisadores são considerados como uma ponte entre a catálise homogênea e a heterogênea, uma vez que reúnem as vantagens dos catalisadores homogêneos (taxa de reação rápida) e também dos heterogêneos (fácil remoção do catalisador após a reação) (FEYEN et al., 2010; WANG et al., 2015).

Embora seja possível o uso direto de NPMs como catalisador, usualmente as mesmas necessitam ser protegidas por uma camada, consistindo de surfactante, polímero ou materiais inorgânicos, a fim de evitar agregação e deterioração dos centros magnéticos (FEYEN et al., 2010).

Vários tipos de nanoestruturas magnéticas têm sido desenvolvidas para uso em catálise, incluindo a preparação de materiais nanocompósitos consistindo de nanopartículas de centro magnético revestidas por outros nanomateriais cataliticamente ativos (GOVAN; GUN'KO, 2014).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Produção dos Catalisadores

4.1.1 Preparação das Nanopartículas Magnéticas

As NPMs de ferritas de cobalto e manganês foram sintetizadas através do método de coprecipitação química, a partir de soluções aquosas de cloretos de ferro (III), cobalto (II) e manganês (II) e hidróxido de sódio como agente de precipitação.

4.1.1.1 Nanopartículas de Cobalto (II)

Os reagentes utilizados na síntese da CoFe_2O_4 foram: cloreto de ferro (III) (FeCl_3), cloreto de cobalto (II) hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), NaOH (2 mol L^{-1}) e HNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Inicialmente, foram preparadas duas soluções homogêneas a partir dos cloretos contendo os cátions de interesse e do HCl .

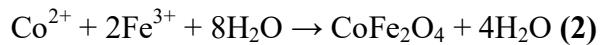
Na síntese, a relação molar obedecida foi de 1:2 (Co:Fe). As soluções foram misturadas e mantidas sob agitação por 5 minutos. Em seguida, foram adicionados 100 mL de água destilada ao sistema e então NaOH (2 mol L^{-1}) gota a gota até o meio reacional atingir pH 11.

Posteriormente, para a magnetização das partículas, o sistema foi aquecido até a ebulição e mantido sob agitação constante por 1 hora. Depois disso, o mesmo resfriou a temperatura ambiente.

Após o resfriamento, as partículas foram separadas da solução através de separação magnética, utilizando um imã de neodímio. Em seguida, foram adicionados 100 mL de HNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) ao precipitado magnético, mantendo o sistema sob agitação por 15 minutos. Depois disso, sobrenadante foi descartado com o auxílio do imã e as partículas foram lavadas três vezes com água destilada.

As NPMs foram armazenadas em solução com água destilada. A secagem foi realizada apenas quando do seu uso e foi realizada em estufa a 105°C por 3 horas.

Na Equação 2 é apresentada a reação química que representa esse processo:



4.1.1.2 Nanopartículas de Manganês (II)

Os reagentes utilizados na síntese da MnFe_2O_4 foram: FeCl_3 , cloreto de manganês (II) (98%) (MnCl_2), HCl (1,0 mol L⁻¹), NaOH (2 mol L⁻¹) e HNO_3 (0,5 mol L⁻¹). Inicialmente, foram preparadas duas soluções homogêneas a partir dos cloretos contendo os cátions de interesse e do HCl .

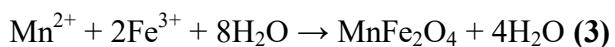
Na síntese, a relação molar obedecida foi de 1:2 (Mn:Fe). As soluções foram misturadas e mantidas sob agitação por 5 minutos. Em seguida, o sistema permaneceu sob agitação por 20 minutos na presença de N_2 (g). Na sequência, foram adicionados 100 mL de água destilada ao meio reacional e então NaOH (2 mol L⁻¹) gota a gota até o mesmo atingir pH 11.

Posteriormente, para a magnetização das partículas, o sistema foi aquecido até a ebulição e mantido sob agitação constante por 1 hora. Depois disso, o mesmo resfriou à temperatura ambiente.

Após o resfriamento, as partículas foram separadas da solução através de separação magnética, utilizando um imã de neodímio. Em seguida, foram adicionados 100 mL de HNO_3 (0,5 mol L⁻¹) ao precipitado magnético, mantendo o sistema sob agitação por 15 minutos. Depois disso, sobrenadante foi descartado com o auxílio do imã e as partículas foram lavadas três vezes com água destilada.

As NPMs foram armazenadas em solução com água destilada. A secagem foi realizada apenas quando do seu uso e foi realizada em estufa a 105 °C por 3 horas.

A reação química que representa esse processo é expressa na Equação 3:



4.1.2 Preparação da LS

Para preparação do material sulfonado, foi utilizada lignina de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado por explosão a vapor em reator de 200 L (190 °C, 15 minutos), deslignificado com NaOH 1% (m/v) em reator de 350 L e lignina precipitada com H_2SO_4 de padrão analítico (P.A.) em pH 2,0, cedida pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol-CTBE.

O processo de sulfonação apresentado neste trabalho baseia-se em Martins; Ruggeri; De Paoli (2003) e Brandão et al. (2005). Assim, a lignina foi sulfonada com a espécie reativa acetilsulfato, produzida pela reação do anidrido acético com o ácido sulfúrico concentrado.

De acordo com a literatura, as principais vantagens da utilização do acetilsulfato como agente de sulfonação são: **(I)** o emprego de baixas concentrações de H_2SO_4 , em relação ao uso direto do ácido sulfúrico como agente sulfonante (RODRIGUES FILHO et al., 2008); **(II)** é menos oxidante que os agentes de sulfonação tradicionais, como o ácido clorossulfônico e o ácido sulfúrico concentrado e fumegante, preservando ao máximo a integridade estrutural do suporte (SOLDI, 2006); **(III)** e a simplicidade de sua obtenção (GOMES et al., 2014).

O acetilsulfato é amplamente usado pelo grupo de pesquisa do Labrepol (Laboratório de Reciclagem de Polímeros) para sulfonação de poliestireno em meio homogêneo, conforme os trabalhos de Brandão et al. (2005) e Rodrigues Filho et al. (2008).

Para preparação da LS, em sistema fechado com coluna de refluxo adicionou-se 3 g de lignina e 50 mL de diclorometano e agitou-se por 30 minutos. Na sequência, adicionou-se anidrido acético e H_2SO_4 (98%) e agitou-se por 90 minutos. Posteriormente, para purificação da LS, adicionou-se 200 mL de água destilada ao meio reacional e agitou-se por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 500 mL de etanol e agitou-se por 10 minutos. O sistema foi mantido em repouso por 30 minutos.

Após a sulfonação, a LS foi separada da fração líquida utilizando filtro de placa sinterizada e então lavada com uma mistura de etanol:água destilada (10:1) até pH neutro. O produto final foi seco em estufa a 50 °C por 5 horas e depois a 100 °C por 2 horas.

Foram empregadas duas proporções de reagentes a fim de obter-se materiais com teores de grupos sulfônicos distintos (Tabela 2). Os reagentes utilizados no processo de sulfonação foram: diclorometano, anidrido acético, H_2SO_4 (98%) e etanol, todos P.A. Manteve-se um excesso de 30% (v/v) de anidrido acético em relação ao H_2SO_4 (98%), objetivando-se a conversão completa do H_2SO_4 (98%) em acetilsulfato, conforme Carretta; Tricoli; Picchioni (2000).

Tabela 2. Proporção dos reagentes utilizados para produção da LS com diferentes teores de grupos sulfônicos.

Produto	$m_{Lignina}$ (g)	$V_{diclorometano}$ (mL)	$V_{Anidrido\ Acético}$ (mL)	$V_{Ácido\ Sulfúrico}$ (mL)
LS5	3,00	50,00	6,50	5,00
LS7,5	3,00	50,00	9,75	7,50

Fonte: O autor.

4.1.3 Modificação das NPMs com LS

Para modificação das NPMs, dissolveu-se a LS em 10 mL de tetraidrofuran (THF) e, em seguida, adicionou-se lentamente as NPMs, as quais estavam em meio aquoso. Foi obedecida uma razão LS:NPM de 1:1 (m/m). O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos e depois permaneceu em repouso por 24 h. Sendo então lavado com água destilada gelada e seco em estufa a baixa temperatura.

Os produtos obtidos foram denominados CoFe_2O_4 -LS5; CoFe_2O_4 -LS7,5; MnFe_2O_4 -LS5; e MnFe_2O_4 -LS7,5.

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras de lignina antes e após sulfonação, bem como das ferritas puras e funcionalizadas foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X LabX XRD-6000 (Shimadzu) com intervalo 5-80° (θ), velocidade de varredura de 2°/min., potência de 40 kV e com uma corrente de 30 mA e radiação Cu-K α ($\lambda=1,5406\text{ \AA}$).

O tamanho médio dos cristalitos das NPMs foi determinado aplicando-se a Equação de Scherrer (CULLITY, 1978).

$$D = K\lambda/\beta \cos(\theta) \quad (4)$$

Sendo, D o diâmetro médio dos cristalitos; K um fator de correção, igual a 0,9 assumindo-se que as ferritas de cobalto e manganês apresentam morfologia esférica; λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética em nm; θ o ângulo de difração; e β (2θ) a largura a meia altura do pico de difração escolhido corrigida em relação ao alargamento instrumental.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aspecto morfológico dos catalisadores foi obtido por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se microscópio eletrônico EVO MA10 (Carl Zeiss), operando na

faixa de tensão 25 kV. As amostras foram fixadas em suportes metálicos com fita de carbono dupla face e metalizadas com ouro. Através das microscopias foram obtidos os tamanhos médios das NPMs puras e funcionalizadas.

4.2.3 Área Superficial, Volume e Tamanho dos Poros

A Área Superficial, o Volume e o Tamanho Médio dos poros dos catalisadores foram determinados aplicando os métodos Brunauer, Emmet e Teller (BET) e Barret, Joyner e Hallenda (BJH), respectivamente, às correspondentes isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, as quais foram obtidas utilizando equipamento ASAP 2020 (Micromeritics). As amostras foram desgaseificadas de temperatura ambiente a 90 °C por 4 horas, com velocidade de aquecimento de 1 °C por minuto.

4.2.4 Análise Elementar

Os conteúdos de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Enxofre (S) das amostras de lignina antes e após a sulfonação foram determinados por Análise Elementar (CHNS) em equipamento 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer). O teor de Oxigênio (O) foi obtido por diferença, considerando-se o somatório dos outros elementos. O padrão utilizado foi a Cistina (%C= 29,57; %H= 5,06; %S= 26,90).

Com base nas porcentagens de C, H, O e S determinou-se as fórmulas moleculares mínimas da lignina antes e após a sulfonação, considerando-se o percentual em massa e a massa atômica de cada elemento. Neste sentido, considerou-se a fórmula C₉ da lignina, fórmula empírica comumente usada para representar a média de unidades repetidoras desta macromolécula. Os cálculos foram realizados conforme Pasquini et al. (2005).

4.2.5 Determinação do teor de grupos sulfônicos

A quantidade molar de grupos –SO₃H por grama de LS foi determinada por titulação ácido-base, conforme metodologia apresentada por Kumar; Alén (2016). Nesta determinação, misturou-se 20 mL de solução aquosa de NaCl (2,0 mol L⁻¹) e 0,1 g do material sulfonado seco em um erlenmayer. Posteriormente, a mistura foi sonicada por 1 h e, em seguida,

filtrada. Por fim, a solução foi titulada em triplicata com solução padrão de NaOH (0,1 mol L⁻¹), utilizando fenolftaleína como indicador.

4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliação da estabilidade térmica das amostras utilizou-se um equipamento DTG-60H (Shimadzu). Massas das amostras entre 5-7 mg foram acondicionadas em cadinhos de alumínio e submetidas a uma rampa de aquecimento de 25 a 900 °C com atmosfera inerte de N₂, taxa de fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Todavia, as amostras de LS7,5, CoFe₂O₄-LS7,5 e MnFe₂O₄-LS7,5 foram submetidas à uma rampa de aquecimento de 25 a 1200 °C, objetivando-se acompanhar a degradação total das mesmas.

4.3 Esterificação do ácido oleico em meio heterogêneo

Os experimentos foram conduzidos em sistema fechado utilizando um reator de bancada Parr 4848 (Parr Instrument Company) equipado com sistema de aquecimento, agitação magnética, controlador de temperatura e com capacidade de 450 mL. Na Figura 10 são apresentados os componentes do reator.

Figura 10. Reator Parr 4848 e seus componentes.



(a) painel, (b) relógio de pressão, (c) válvulas de pressão, (d) anel e abraçadeiras, (e) base de suporte, (f) copo e (g) manta aquecedora.

Fonte: O autor.

As variáveis de processo avaliadas nas reações de esterificação foram tempo e temperatura de reação. A razão molar metanol/ácido oleico foi estabelecida em 10:1. Os

ensaios foram realizados utilizando massa de catalisador igual a 5% em relação ao ácido graxo (m/m); tempos reacionais de 4 e 6 horas; e temperaturas de 80 e 100 °C.

Nos testes catalíticos os reagentes utilizados foram ácido oleico (fonte de ácido graxo) e metanol, ambos P.A. Por sua vez, os catalisadores testados foram: CoFe₂O₄-LS5 e CoFe₂O₄-LS7,5; MnFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5. A partir das condições reacionais supramencionadas, cada catalisador foi avaliado sob 4 condições: 80 °C e 4 h; 80 °C e 6 h; 100 °C e 4 h; 100 °C e 6 h.

Para a realização do procedimento geral da reação de esterificação metílica, adicionou-se ao reator o ácido oleico (11,24 mL), o metanol (14,34 mL) e o catalisador (0,5 g). O sistema foi vedado e aquecido até a temperatura desejada; sendo o mesmo mantido sob agitação de 300 rpm até o término do ensaio.

Ao final de cada ensaio, o produto foi separado do catalisador por separação magnética utilizando um imã de neodímio. Sendo, na sequência, transferido para um balão de fundo redondo e então submetido à rotaevaporação por 30 minutos para recolhimento do excesso de metanol. Por fim, o biodiesel foi transferido para um funil de separação e, após resfriar, foi depositado em frasco de vidro âmbar.

4.3.1 Conversão do ácido oleico em ésteres metílicos

4.3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os ésteres metílicos foram analisados por FTIR, usando um equipamento IR-Prestige 21 (Shimadzu). As amostras foram gotejadas sobre pastilhas de KBr de aproximadamente 0,1 g. Os espectros foram obtidos no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por minuto.

4.3.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)

O teor de ácido oleico nos produtos e a conversão do referido ácido graxo após a esterificação foram determinadas por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Agilent GC System 7890A Series (Agilent Technologies) acoplado a espectrômetro de massas Agilent 5975C inert MSD

(Agilent Technologies) com detector Triple Axis (Agilent Technologies), e uma coluna capilar (HP-5). A identificação dos constituintes químicos das amostras analisadas foi realizada pela comparação com os espectros de massas das substâncias do banco de dados do sistema GC-MS.

O gás de arraste foi o hélio, split 150:1, volume injetado 1 μ L (0,2 μ L metanol + 0,8 μ L amostra). Temperatura no injetor de 250 °C. Rampa de aquecimento: 140 °C por 1 min, rampa de 10 °C min⁻¹ até 250 °C permanecendo por 5 minutos. Comprimento da coluna de 50 metros e espessura de 0,32 mm e recheio de 5% Polifenilmetil-95% dimetilsolixano.

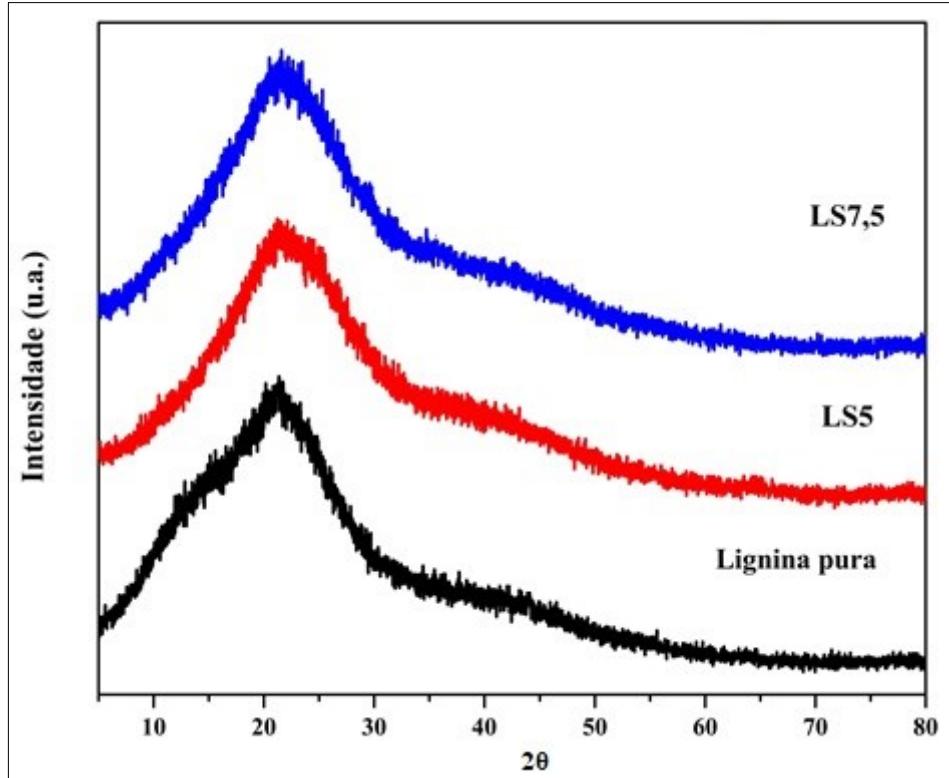
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Catalisadores

5.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas para lignina pura, LS5 e LS7,5 são exibidos na Figura 11. Nota-se que as três amostras exibem um amplo halo em 2θ (10-30°), confirmando que tais materiais apresentam estruturas carbônicas amorfas compostas por carbonos aromáticos orientados de forma consideravelmente aleatória (NAMCHOT et al., 2014; KUMARI et al., 2016).

Figura 11. Difratogramas obtidos para lignina pura, LS5 e LS7,5.



Fonte: O autor.

Nas Figuras 12 e 13, são apresentados os padrões de DRX obtidos para as ferritas de cobalto e manganês puras e após a funcionalização com LS. Observa-se que as NPMs puras exibem características típicas para estruturas do tipo espinélio cúbica com grupos espaciais ($Fd\bar{3}m$) (JCPDS card Nº. 1-1121 e JCPDS card Nº. 74-2403), em concordância com o esperado para as ferritas de cobalto e manganês, respectivamente.

Figura 12. Difratogramas obtidos para CoFe_2O_4 , CoFe_2O_4 -LS5 e CoFe_2O_4 -LS7,5.

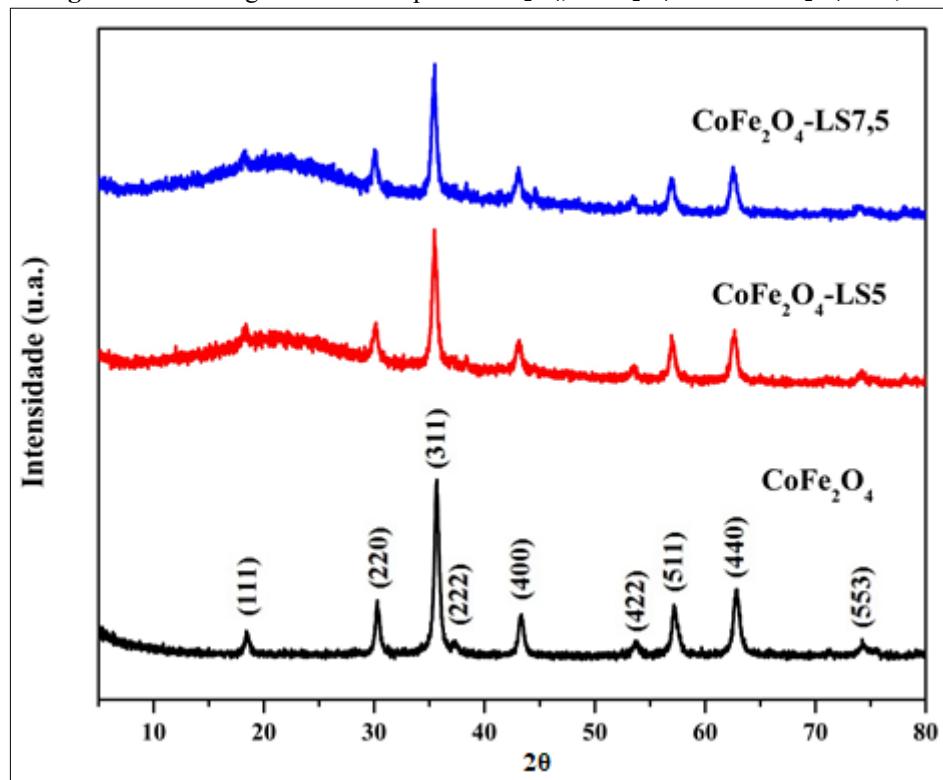
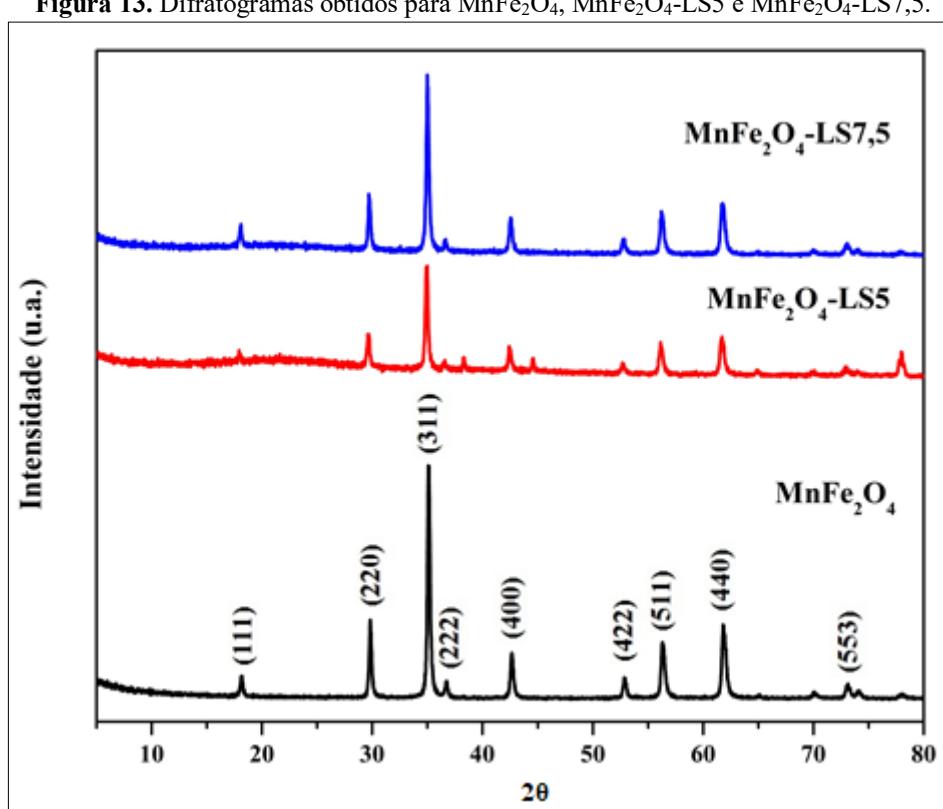


Figura 13. Difratogramas obtidos para MnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 -LS5 e MnFe_2O_4 -LS7,5.



Adicionalmente, o perfil observado nos difratogramas revela a ausência de picos de impureza, indicando que o método de síntese adotado foi bem sucedido.

No que tange às ferritas funcionalizadas, observa-se que os perfis difratométricos de todas as amostras exibem os picos característicos para MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , demonstrando que fase a cristalina das mesmas não mudou durante o processo de funcionalização. Além disso, nota-se que as mesmas apresentam o amplo halo amorfo típico da lignina em 2θ (10-30°), confirmando portanto a sua incorporação nas supramencionadas NPMs.

Todavia, nota-se nos difratogramas que a presença do amplo halo amorfo característico da referida macromolécula é mais evidente para $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LS5}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LS7,5}$ que para $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LS5}$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LS7,5}$.

O pico de maior intensidade, relativo ao plano de difração (311) e que, segundo Kurian et al. (2015), denota a formação da fase espinélio, foi utilizado para cálculo do diâmetro médio dos domínios cristalinos, tanto das ferritas puras quanto funcionalizadas, aplicando-se a Equação de Scherrer (Tabela 3).

Tabela 3. Tamanhos médios obtidos para as NPMs puras e funcionalizadas aplicando-se a Equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho médio (nm)	Dados literatura (nm)
CoFe_2O_4	20,4	20,0; 23,0 ^{a,b}
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LS5}$	20,2	-
$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LS7,5}$	19,3	-
MnFe_2O_4	34,7	27,40 ^c
$\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LS5}$	35,8	-
$\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LS7,5}$	36,9	-

Fonte: O autor.

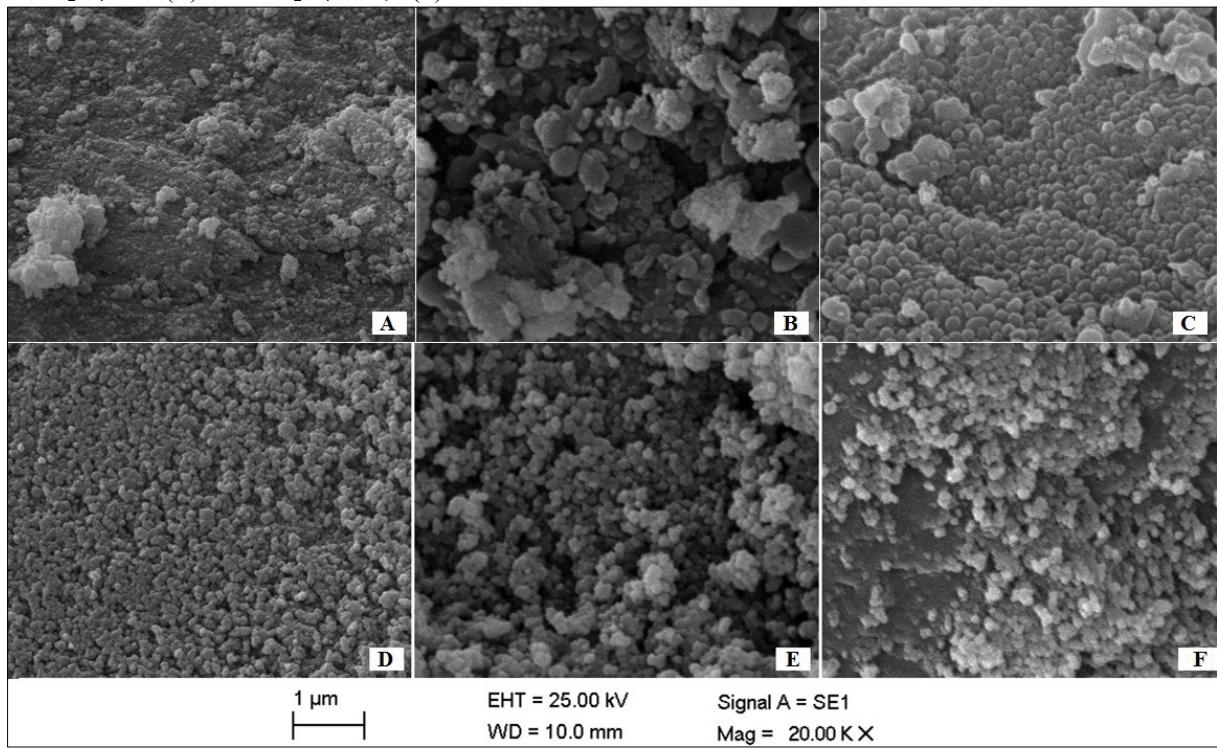
Os valores obtidos para CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 se assemelham a outros encontrados na literatura para as respectivas ferritas sintetizadas por coprecipitação química. Notadamente, os trabalhos de López et al. (2015)^a e Sathiya et al. (2015)^b que obtiveram diâmetros médios de 20,0 e 23,0 nm para CoFe_2O_4 ; e Devi; Soibam (2017)^c de 27,40 nm para $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LS}$.

Em relação às NPMs funcionalizadas, verifica-se que os diâmetros médios mantiveram-se em valores próximos aos das ferritas puras. Para $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LS5}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-LS7,5}$, observa-se uma pequena redução nos tamanhos dos cristalitos em relação à CoFe_2O_4 . Por outro lado, nota-se um aumento nos valores para $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LS5}$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LS7,5}$ comparado à MnFe_2O_4 .

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 14 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura obtidas para a NPMs antes e após a funcionalização com LS. Conforme as micrografias, as amostras de CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 são constituídas de aglomerados de nanopartículas formando partículas maiores (KHORRAMI; MANUCHEHRI, 2013; HASHEMIAN; DEHGHANPOR; MOGHAHED, 2015; ZIPARE et al., 2015). Por sua vez, MnFe_2O_4 exibe aglomerados de natureza esférica bem definidos; enquanto que para CoFe_2O_4 são observadas aglomerações menos bem definidas, formando alguns blocos de tamanhos diversos.

Figura 14. Microscopias obtidas para CoFe_2O_4 (A), CoFe_2O_4 -LS5 (B), CoFe_2O_4 -LS7,5 (C), MnFe_2O_4 (D), MnFe_2O_4 -LS5 (E) e MnFe_2O_4 -LS7,5 (F).



Fonte: O autor.

Observa-se que após a funcionalização com LS, a ferrita de cobalto apresenta mudança morfológica. Desse modo, os aglomerados assumem tamanhos maiores, com morfologia mais homogênea e formato esférico mais bem definido, o qual se mostra uniforme para CoFe_2O_4 -LS7,5.

No que concerne à ferrita de manganês, nota-se que não houve significativa mudança morfológica ou de tamanho das partículas após a funcionalização. Assim, as amostras de

MnFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5 apresentam forma esférica bem definida e uniforme semelhante à amostra de MnFe₂O₄.

A partir das imagens de MEV foram também estimados os tamanhos médios das NPMs puras e funcionalizadas (Tabela 4). Ao analisar os resultados, verifica-se que a incorporação de LS representou um aumento nos tamanhos médios das partículas, sendo os resultados mais expressivos observados para CoFe₂O₄-LS5 e CoFe₂O₄-LS7,5; enquanto que para MnFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5 os tamanhos médios se mantiveram próximos aos da NPM pura.

Tabela 4. Tamanhos médios estimados por MEV para as NPMs antes e após a funcionalização com LS.

Amostra	Tamanho médio (nm)
CoFe ₂ O ₄	24,4
CoFe ₂ O ₄ -LS5	65,7
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	77,9
MnFe ₂ O ₄	36,7
MnFe ₂ O ₄ -LS5	41,7
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	40,1

Fonte: O autor.

5.1.3 Área Superficial, Volume e Tamanho dos poros

Os resultados obtidos para a Área Superficial (A_{BET}), o Volume e o Tamanho dos poros (BJH) das ferritas puras e após a funcionalização com LS são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Síntese da Análise da Área Superficial, Volume e Tamanho de Poros dos materiais analisados.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume dos poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho dos poros (nm)
CoFe ₂ O ₄	70,97	0,2053	8,90
CoFe ₂ O ₄ -LS5	41,47	0,1219	9,25
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	34,41	0,1128	9,39
MnFe ₂ O ₄	17,70	0,0500	9,35
MnFe ₂ O ₄ -LS5	10,14	0,0574	16,16
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	11,44	0,0606	15,80

Fonte: O autor.

Nota-se que a incorporação de LS afetou os parâmetros avaliados. Assim, resultou em uma diminuição na A_{BET} das ferritas, sendo as maiores reduções observadas para CoFe₂O₄-LS5 e CoFe₂O₄-LS7,5.

Em relação ao volume dos poros, nota-se uma redução para as ferritas de cobalto e um aumento para as de manganês, indicando a incorporação de LS no interior dos poros de CoFe_2O_4 -LS5 e CoFe_2O_4 -LS7,5.

Tais resultados são justificados pelo fato de CoFe_2O_4 exibir maiores A_{BET} e volume médio de poros que MnFe_2O_4 , o que representa mais espaço para incorporação de moléculas de LS.

Por fim, observa-se um aumento no tamanho dos poros para todas as ferritas funcionalizadas. Sendo os maiores valores apresentados por MnFe_2O_4 -LS5 e MnFe_2O_4 -LS7,5.

A redução da A_{BET} observada para as ferritas após a funcionalização corrobora a incorporação de LS nas NPMs bem como o consequente aumento no tamanho das partículas, conforme os dados observados no MEV.

5.1.4 Análise Elementar

Na Tabela 6 são apresentados as composições elementares obtidas por Análise Elementar para as amostras de lignina pura, LS5 e LS7,5. Os teores de C, O e H observados para a lignina utilizada neste trabalho se assemelham àqueles obtidos por Silva (2014) para lignina de bagaço de cana-de-açúcar (C: 59,9%; O: 34,0%; H: 5,7%). Ademais, o percentual de carbono apresenta-se em conformidade com a literatura para a lignina de bagaço de cana-de-açúcar, cujo valor varia entre 59,5 e 63,5%, segundo Marabezi (2009).

Tabela 6. Composição elementar lignina pura, LS5 e LS7,5.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Lignina pura	60,54	5,83	0,77	32,86	0,00
LS5	50,41	4,91	0,79	41,21	2,68
LS7,5	53,99	5,46	0,89	36,98	2,68

Fonte: O autor.

No que tange às ligninas sulfonadas, nota-se que as mesmas exibem teores de enxofre em massa iguais a 2,68%, bem como maiores percentuais de oxigênio que os observados para a lignina pura; evidenciando, portanto, a inserção de grupamentos $-\text{SO}_3\text{H}$ nas mesmas.

Além disso, assim como descrito por Silva (2014), observou-se nas três amostras a presença de um pequeno percentual de nitrogênio, o qual pode ser proveniente do ar atmosférico. Provavelmente, o operador, durante a selagem das amostras, não compactou os materiais o suficiente para expulsar todo o ar remanescente nas mesmas. Justificando, portanto, a detecção do referido elemento nesta análise.

A partir dos percentuais de C, H, O e S obtidos na Análise Elementar as fórmulas moleculares mínimas para a lignina pura, LS5 e LS7,5 foram calculadas em $C_9H_{10,4}O_{3,75}$, $C_9H_{10,52}O_{5,62}(SO_3H)_{0,18}$ e $C_9H_{10,52}O_{5,62}(SO_3H)_{0,17}$, respectivamente.

5.1.5 Determinação do teor de grupos sulfônicos

Os teores de grupos sulfônicos dos materiais produzidos neste trabalho também foram determinados através de volumetria de neutralização ácido-base. Os resultados foram convertidos em mol $SO_3H\ g^{-1}$ de material seco e constam na Tabela 7.

Tabela 7. Teores de grupos $-SO_3H$ por grama de material seco para as ligninas sulfonadas e NPMs funcionalizadas determinados por titulação ácido-base.

Amostra	$-SO_3H\ (mol\ g^{-1})$
LS5	1,8
LS7,5	1,8
CoFe ₂ O ₄ -LS5	0,4
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	0,4
MnFe ₂ O ₄ -LS5	0,2
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	0,2

Fonte: O autor.

Comparando-se os diferentes materiais abordados, observa-se que as ligninas sulfonadas, ferritas de cobalto e manganês funcionalizadas com LS exibem teores de grupos sulfônicos diferentes entre si, mas iguais entre seus pares. Desse modo, as concentrações de grupamentos $-SO_3H$ obtidas foram: 1,8 mol g^{-1} para LS5 e LS7,5; 0,4 mol g^{-1} para CoFe₂O₄-LS5 e CoFe₂O₄-LS7,5; e 0,2 mol g^{-1} para CoFe₂O₄-LS5 e CoFe₂O₄-LS7,5.

Os maiores teores de grupos sulfônicos observados para CoFe₂O₄-LS5 e CoFe₂O₄-LS7,5 indicam uma maior incorporação de LS em relação à MnFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5.

Adicionalmente, os resultados obtidos demonstram que o emprego de um maior volume de H₂SO₄ (98%) na preparação de LS7,5 não promoveu um aumento no teor de grupamentos sulfônicos.

Comparados com a literatura, os resultados obtidos para as ligninas sulfonadas e ferritas funcionalizadas são superiores aos reportados na literatura. Trabalhos como os de Kumar; Alén (2016) e Liang et al. (2013), por exemplo, apresentam catalisadores sólidos preparados a partir da sulfonação de lignina com teores de grupamentos sulfônicos iguais a 1,40 e 2,22 mmol g^{-1} , respectivamente.

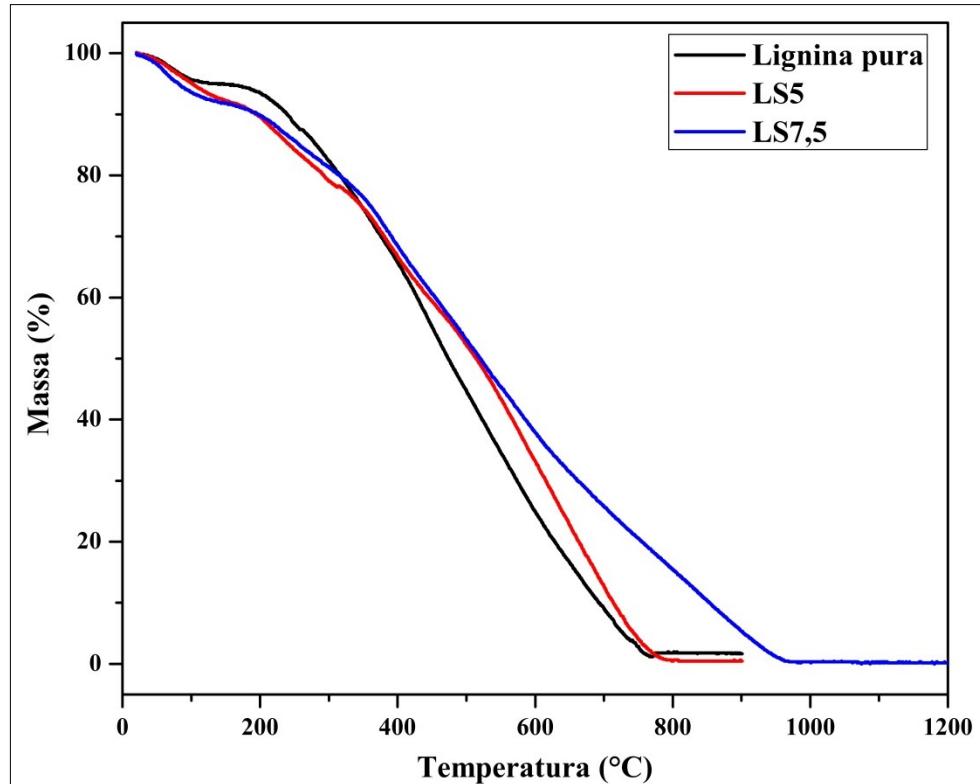
Esse é um fator importante, pois, segundo Zong et al. (2007), um maior teor de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ representa uma maior atividade catalítica, uma vez que este grupo é o sítio ativo do catalisador sulfonado.

5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

5.1.6.1 Lignina pura e sulfonada

A estabilidade térmica da lignina antes a após a sulfonação foi determinada por TGA e as curvas termogravimétricas são exibidas na Figura 15.

Figura 15. Curvas de TGA obtidas para lignina pura, LS5 e LS7,5.



Fonte: O autor.

Observa-se para todas as amostras a ocorrência de um evento de degradação térmica à temperatura inferior a 100 °C, atribuído à perda de umidade adsorvida em suas superfícies.

Para a lignina pura, é observada a ocorrência de mais dois eventos térmicos: o primeiro, em aproximadamente 130 a 270 °C, relacionado à degradação inicial da lignina; e o segundo, por volta de 270 até 500 °C, correspondente à degradação final da referida macromolécula.

Para as ligninas sulfonadas, ocorrem também dois eventos de degradação. Para LS5, o primeiro é dado na faixa de 130 a 280 °C e o segundo de 280 a aproximadamente 450 °C; já para LS7,5, o primeiro é observado desde a temperatura próxima de 120 até 280 °C e o segundo de 280 até por volta de 500 °C.

Conforme as curvas termogravimétricas de LS5 e LS7,5, a introdução de grupamentos sulfônicos atribuiu uma maior estabilidade térmica à lignina. Observa-se para ambas as amostras perfis similares até aproximadamente 300 °C, no entanto, a partir desta temperatura nota-se uma maior estabilidade térmica para LS7,5, cuja degradação completa ocorre em torno de 1000 °C; enquanto que para LS5 acontece em aproximadamente 800 °C.

As semelhanças observadas inicialmente nos perfis de degradação térmica de LS5 e LS7,5 condizem com os dados da Análise Elementar, os quais revelaram que ambos os materiais possuem teores de enxofre iguais. Enquanto que a maior estabilidade térmica exibida por LS7,5 em temperaturas mais elevadas pode ser atribuída ao maior volume de H_2SO_4 (98%) empregado em sua síntese, o que ocasionou uma maior agregação da lignina.

As faixas de decomposição supramencionadas para a lignina pura estão em conformidade com as apresentadas na literatura. Nesta direção, Yang et al. (2007) destaca que a degradação térmica da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura de 100 a 900 °C, em razão de sua estrutura ser composta abundantemente por anéis aromáticos com várias ramificações. Sendo que, a principal perda de massa ocorre no intervalo de 200 a 600 °C (SEN; PATIL; ARGYROPOULOS, 2015).

Dessa forma, a decomposição térmica da lignina natural resulta de complexas reações (VICTOR, 2014). Sendo que o primeiro evento térmico corresponde à fragmentação das ligações entre as suas unidades formadoras, resultando na liberação de fenóis. Enquanto que o segundo evento é atribuído à decomposição térmica de estruturas aromáticas e do esqueleto aromático da lignina (KUMARI et al., 2016; QUINELATO, 2016).

Adicionalmente, os dados observados para as ligninas sulfonadas também se mostram em conformidade com a literatura. Assim, de acordo com Liang et al. (2013), os dois eventos térmicos acima descritos para LS5 e LS7,5 podem ser atribuídos à clivagem das cadeias principais da lignina e à dessulfonação, respectivamente.

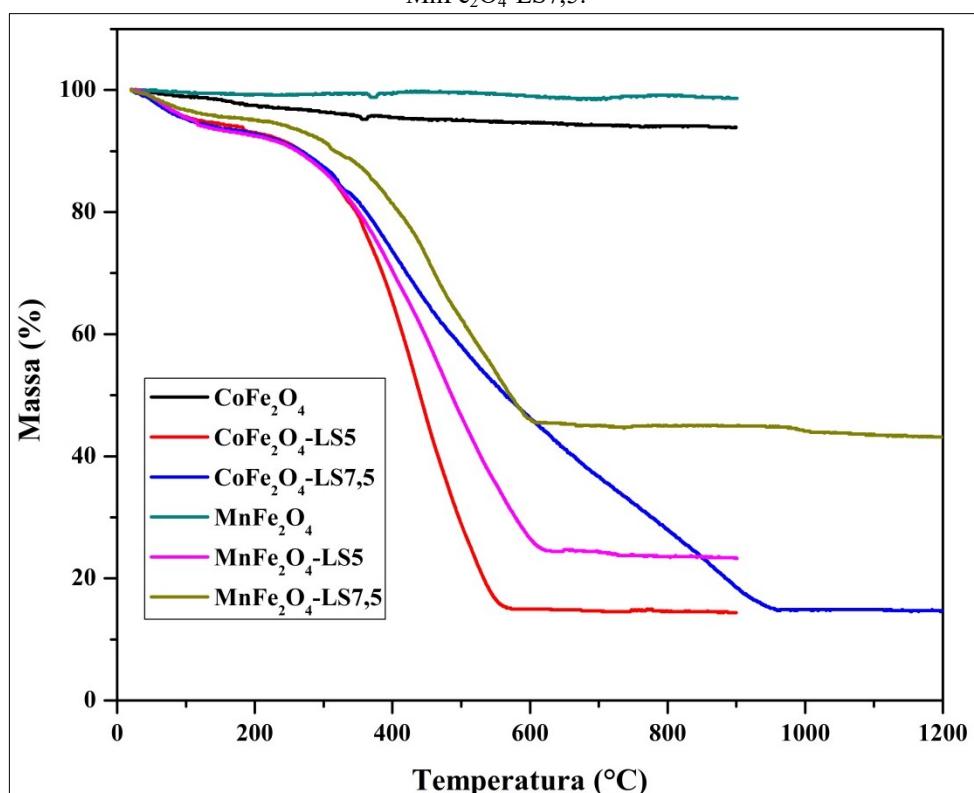
Segundo Soldi (2006), para materiais sulfonados, a etapa de dessulfonação térmica ocorre entre 200 e 400 °C, e envolve predominantemente a liberação de SO_2 . Neste trabalho, ocorreu no intervalo de 280 a aproximadamente 500 °C. Dados similares aos reportados por Lokman; Rashid; Taufiq-Yap (2016), obra cuja decomposição de grupos sulfônicos de

catalisador sólido sintetizado a partir da sulfonação de amido carbonizado incompletamente ocorreu entre 200 e 450°C.

5.1.6.2 Ferritas puras e funcionalizadas com LS

Os termogramas obtidos para as ferritas puras e funcionalizadas são exibidos na Figura 16.

Figura 16. Curvas de TGA obtidas para CoFe_2O_4 , CoFe_2O_4 -LS5, CoFe_2O_4 -LS7,5, MnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 -LS5 e MnFe_2O_4 -LS7,5.



Fonte: O autor.

Nota-se que as ferritas puras apresentam apenas um evento térmico desde a temperatura ambiente até por volta de 120 °C, relacionado à remoção de moléculas de água presentes nas amostras e resíduos dos reagentes utilizados na síntese.

Para ambas as ferritas verificou-se reduzida perda de massa, resultando em resíduos finais iguais a 94,0% e 98,6%, respectivamente, para CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 . Segundo Silva (2013), isso demonstra a inexistência de materiais orgânicos nas amostras.

Para as ferritas funcionalizadas, nota-se a ocorrência de dois eventos térmicos. O primeiro, do início da análise até aproximadamente 130 °C, relativo à perda da umidade

adsorvida; e o segundo, atribuído à degradação da LS incorporada à NPM. Nesse sentido, as faixas de degradação observadas para cada amostra foram: CoFe_2O_4 -LS5 (130 – 570 °C); CoFe_2O_4 -LS7,5 (130 – 960 °C); MnFe_2O_4 -LS5 e MnFe_2O_4 -LS7,5 (130 – 600 °C).

A partir dos dados de TGA das ferritas funcionalizadas estimou-se o percentual de LS incorporado nas mesmas. Os resultados obtidos são apresentados abaixo na Tabela 8.

Tabela 8. Percentual de LS incorporado às NPMs funcionalizadas.

NPM funcionalizada	LS incorporada (%)
CoFe_2O_4 -LS5	79,5
CoFe_2O_4 -LS7,5	78,5
MnFe_2O_4 -LS5	69,4
MnFe_2O_4 -LS7,5	50,3

Fonte: O autor.

Tais percentuais evidenciam que a etapa de funcionalização foi bem sucedida, uma vez que possibilitou a incorporação de grande quantidade de LS nas ferritas, sobretudo no que diz respeito à CoFe_2O_4 -LS5 e CoFe_2O_4 -LS7,5, para as quais são observados valores próximos a 80,0%.

Ademais, os resultados dispostos na Tabela 8 corroboram com os padrões de DRX de CoFe_2O_4 -LS5 e CoFe_2O_4 -LS7,5; além disso, elucidam que apesar de os difratogramas de MnFe_2O_4 -LS5 e MnFe_2O_4 -LS7,5 não exibirem nitidamente a presença da região amorfa em 2θ (10-30°), característica para a lignina, as mesmas incorporaram LS em grande quantidade, especialmente, MnFe_2O_4 -LS5.

5.2 Caracterização dos produtos da esterificação metílica

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

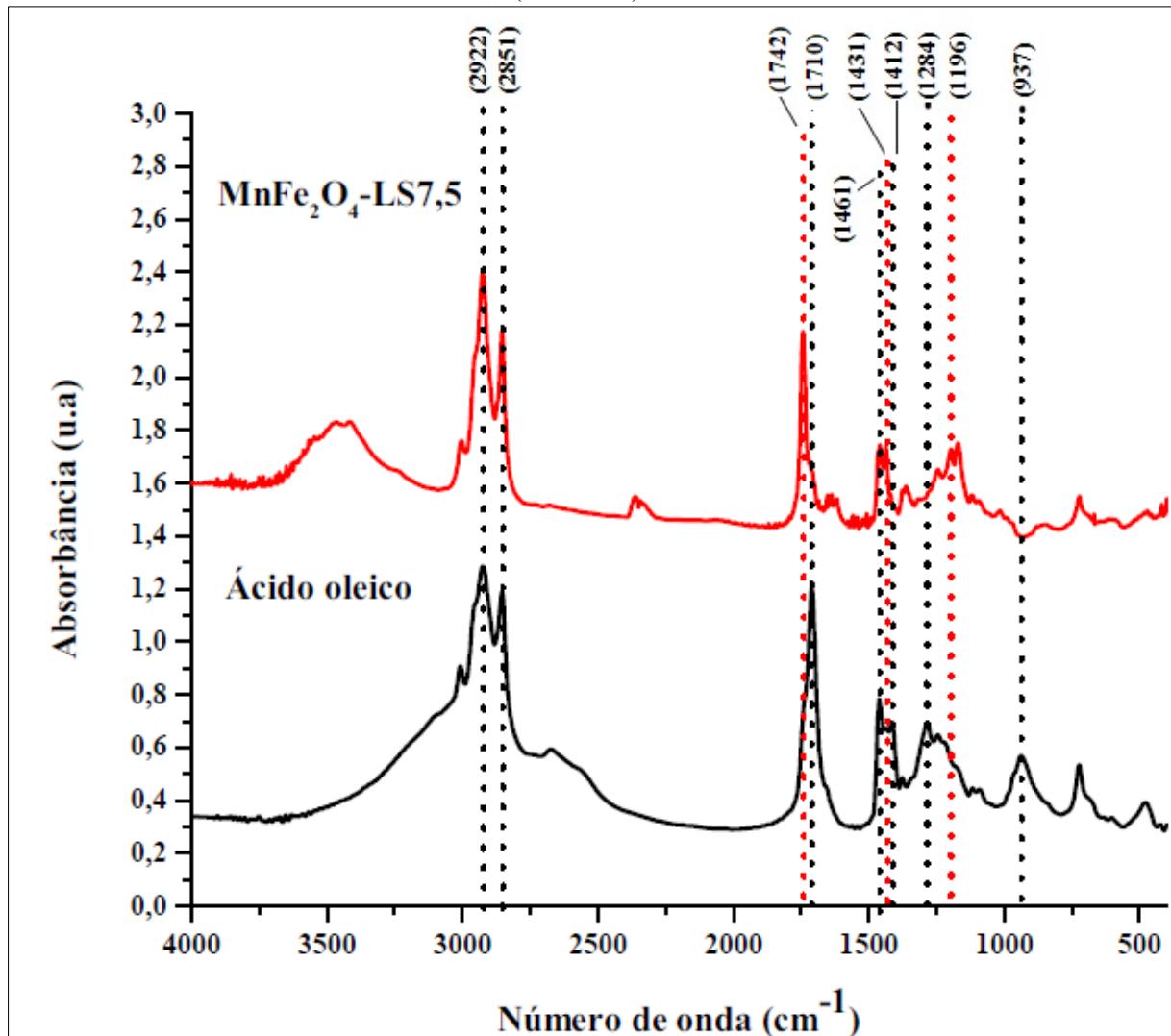
A FTIR é empregada como uma técnica analítica moderna para avaliar a conversão de biodiesel em razão de ser um método rápido e de fácil detecção (O'DONNELL et al., 2013). As principais vantagens de sua utilização são: precisão, confiabilidade, facilidade operacional, rapidez da medição, natureza não destrutiva e baixo custo da análise (SOARES et al., 2008; ZHANG, 2012).

Para avaliar a conversão do ácido oleico em biodiesel via esterificação, os espectros de FTIR dos produtos obtidos foram comparados com o espectro do ácido graxo de partida (Figura 17).

O espectro do ácido oleico exibe uma ampla banda de 3500 cm⁻¹ a 2500 cm⁻¹, (característica do estiramento de O–H do ácido carboxílico); bandas de vibração observadas em 2922 e 2851 cm⁻¹ (atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo –CH₂); em 1710 e 1284 cm⁻¹ (estiramentos de C=O e C–O, respectivamente); em 1461 e 937 cm⁻¹ (atribuídas a O–H no plano e fora do plano da cadeia principal); em 1412 cm⁻¹ (vibração da ligação O–H) (LIMAYE et al., 2009; JIANG et al., 2012). O espectro do biodiesel, por sua vez, apresenta picos característicos que são representados pelas absorbâncias na região entre 1800-1700 cm⁻¹ (estiramento do grupo C=O, típica dos ésteres); em 1431 cm⁻¹ (correspondente ao estiramento assimétrico do grupo –CH₃); e em 1196 cm⁻¹ (relativo ao estiramento da ligação O–CH₃) (RABELO et al., 2015).

Diante disso, a comparação realizada neste trabalho consistiu na observação do deslocamento das bandas em 1710 e 1284 cm⁻¹ do ácido oleico (correspondentes, respectivamente, aos estiramentos de C=O e C–O) para as bandas em 1742 e 1196 cm⁻¹ do biodiesel (atribuídas ao estiramento do grupo C=O, típica dos ésteres, e ao estiramento da ligação O–CH₃) (EVANGELISTA, 2015; RABELO et al., 2015).

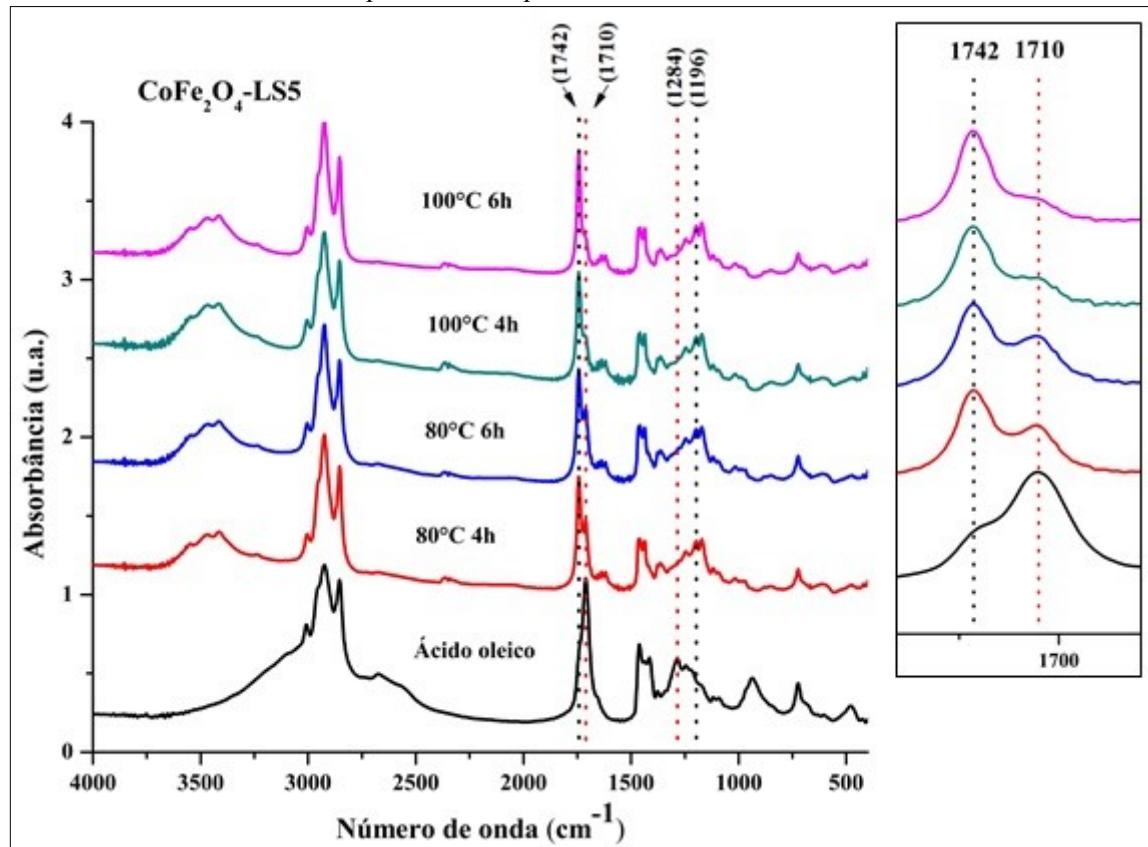
Figura 17. Comparação dos espectros de FTIR de ácido oleico e amostra de produto obtido via esterificação metílica utilizando o catalisador MnFe_2O_4 -LS7,5 (100 °C 6 h).



Fonte: O autor.

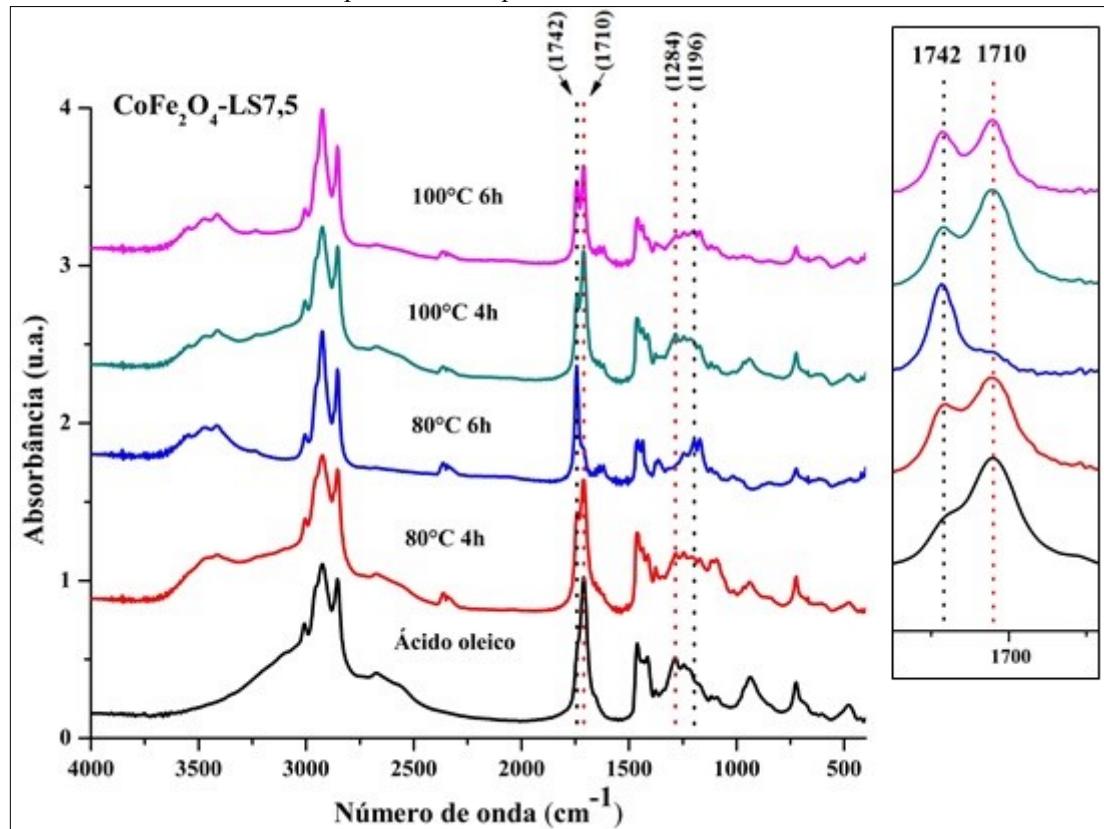
Os espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas via esterificação metílica do ácido oleico empregando os diferentes catalisadores sintetizados, bem como *zoom* das regiões correspondentes aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido oleico (1710 cm^{-1}), são apresentados a seguir, Figura 18-21.

Figura 18. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando CoFe_2O_4 -LS5 como catalisador, temperaturas de 80 e 100 °C e tempos reacionais de 4 e 6 h; além de *zoom* das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.



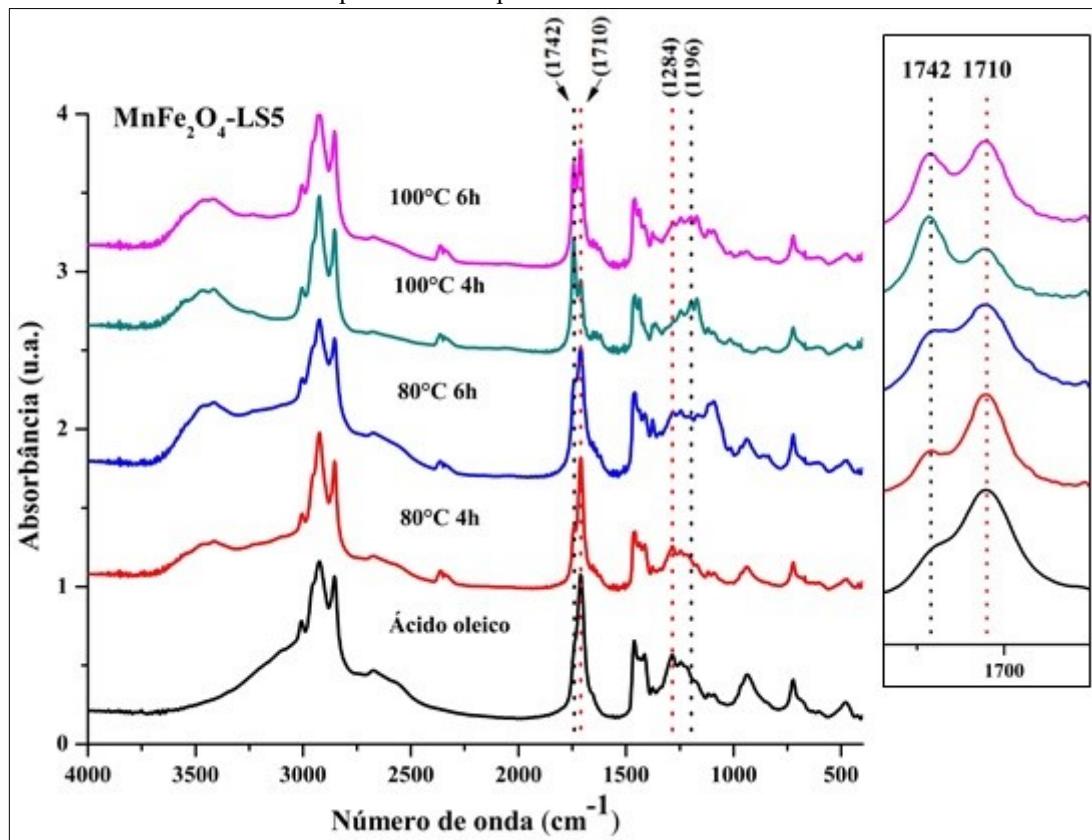
Fonte: O autor.

Figura 19. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando CoFe_2O_4 -LS7,5 como catalisador, temperaturas de 80 e 100 °C tempos reacionais de 4 e 6 h; além de *zoom* das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.



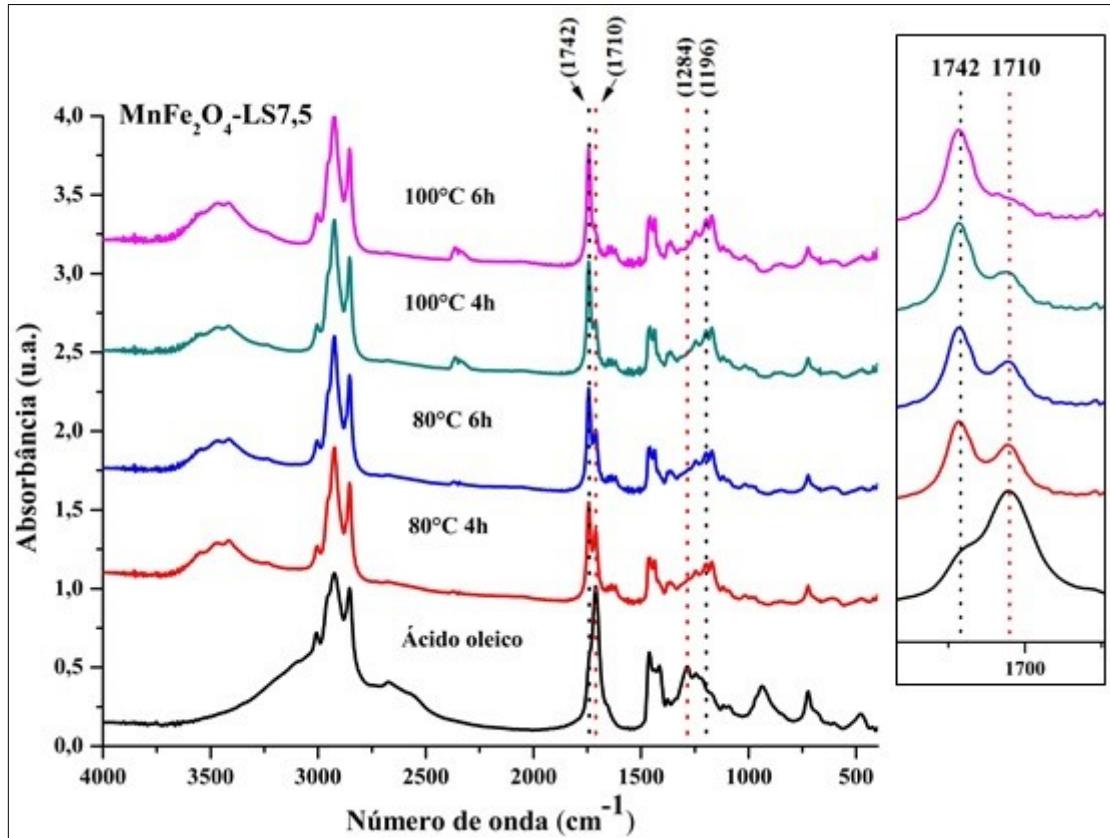
Fonte: O autor.

Figura 20. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando MnFe_2O_4 -LS5 como catalisador, temperaturas de 80 e 100 °C e tempos reacionais de 4 e 6 h; além de *zoom* das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.



Fonte: O autor.

Figura 21. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando MnFe_2O_4 -LS7,5 como catalisador, temperaturas de 80 e 100 °C e tempos reacionais de 4 e 6 h; além de *zoom* das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.



Fonte: O autor.

Analizando-se os espectros dos produtos obtidos na esterificação empregando os diferentes catalisadores sintetizados, nota-se perfis semelhantes para CoFe_2O_4 -LS5 e MnFe_2O_4 -LS7,5 (Figuras 18 e 21), isto é, a presença das bandas características do éster em 1742 cm^{-1} e 1196 cm^{-1} ; e o deslocamento parcial do grupo carbonila do ácido oleico para o éster, especialmente para os ensaios realizados a 100 °C.

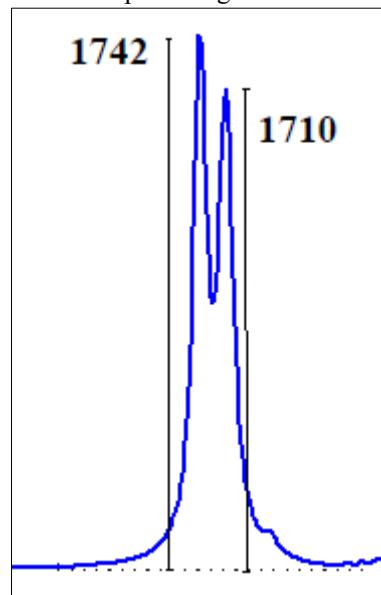
Da mesma forma, observa-se que as amostras catalisadas por CoFe_2O_4 -LS7,5 e MnFe_2O_4 -LS5 (Figuras 19 e 20) apresentam o estiramento da carbonila do éster em 1742 cm^{-1} . No entanto, o comparativo entre os espectros do ácido oleico e dos produtos esterificados usando ambos os catalisadores revela que o deslocamento do grupo $\text{C}=\text{O}$ do ácido oleico para o biodiesel ocorreu apenas parcialmente. No que diz respeito ao grupo $\text{C}=\text{O}$, a presença das bandas características do éster, em 1196 cm^{-1} , é observada apenas para os produtos obtidos considerando tempos reacionais de 6h (CoFe_2O_4 -LS7,5) e temperaturas de 100 °C (MnFe_2O_4 -LS5).

Por fim, nota-se que os espectros de todos os produtos exibem uma ampla banda de adsorção em aproximadamente 3500 cm^{-1} , a qual pode indicar a presença de AGL que não

reagiram e/ou água, subproduto da reação de esterificação, segundo Evangelista (2015); e também a presença de lignina, que apresenta uma banda em aproximadamente $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento de grupos $-\text{OH}$ fenólicos e alifáticos, em conformidade com Kumari et al. (2016).

A partir da análise quantitativa dos picos característicos do ácido oleico e do éster, respectivamente, em 1710 cm^{-1} e 1742 cm^{-1} , observados nos espectros de FTIR dos produtos da esterificação, calculou-se a porcentagem de ambos considerando-se a altura dos picos, conforme mostra o esquema da Figura 22.

Figura 22. Esquema para calcular a porcentagem do ácido oleico e do éster pelo FTIR.



Fonte: O autor.

Ao traçar uma linha de base sobre os picos de interesse e determinar as suas alturas, relaciona-se os mesmos utilizando regra de três. As proporções entre os picos analisados estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Análise quantitativa a partir dos espectros de FTIR dos produtos da esterificação.

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Éster (%)
CoFe ₂ O ₄ -LS5	80°C	4h	63,5
CoFe ₂ O ₄ -LS5	80°C	6h	64,9
CoFe ₂ O ₄ -LS5	100°C	4h	75,6
CoFe ₂ O ₄ -LS5	100°C	6h	79,2
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	80°C	4h	40,6
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	80°C	6h	80,9
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	100°C	4h	38,7
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	100°C	6h	46,4
MnFe ₂ O ₄ -LS5	80°C	4h	29,8
MnFe ₂ O ₄ -LS5	80°C	6h	41,3
MnFe ₂ O ₄ -LS5	100°C	4h	63,6
MnFe ₂ O ₄ -LS5	100°C	6h	47,1
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	80°C	4h	59,3
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	80°C	6h	64,2
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	100°C	4h	68,5
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	100°C	6h	81,8

Fonte: O autor.

Os resultados dispostos na tabela acima elucidam os dados observados nos espectros de FTIR dos produtos obtidos após a esterificação metílica do ácido oleico. Assim, para temperatura de 80 °C e tempo de 4 h os maiores percentuais em ésteres são observados para os catalisadores CoFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5, respectivamente, 63,5 e 59,3%. Enquanto que para 6 h de reação, os catalisadores com os melhores desempenhos são CoFe₂O₄-LS7,5 e MnFe₂O₄-LS7,5, cujos respectivos produtos exibem 80,9 e 64,2% de ésteres.

Para os ensaios conduzidos a temperatura de 100 °C, observa-se que após 4 h de reação os catalisadores CoFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5 apresentam os maiores percentuais em ésteres, respectivamente, 75,6 e 68,5%. Da mesma forma, ambos os catalisadores exibem também os melhores resultados para o tempo reacional de 6 h, verificando-se uma conversão do ácido oleico em ésteres de 79,2 e 81,8%, respectivamente.

Os dados de FTIR revelam que dentre os catalisadores avaliados nos ensaios de esterificação, CoFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5 são aqueles que exibem em média as maiores conversões de ácido oleico em ésteres, observando-se valores em uma faixa aproximada de 60 a 80%.

Além disso, mostram que os catalisadores CoFe₂O₄-LS7,5 e MnFe₂O₄-LS5 apresentam apenas uma condição com resultado comparável com os observados para CoFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5. Contudo, verifica-se para o ensaio esterificado a 80 °C e 6 h de reação utilizando CoFe₂O₄-LS7,5 a segunda maior conversão de ácido oleico em ésteres dentre todos os ensaios realizados neste trabalho, 80,9%.

No que concerne as variáveis avaliadas na esterificação, nota-se nos dados dispostos na Tabela 9 que para CoFe_2O_4 -LS5 e MnFe_2O_4 -LS7,5 os melhores resultados são obtidos nos ensaios realizados à temperaturas mais elevadas e maiores tempos reacionais, isto é, 100 °C e 6 h.

Para os catalisadores com os melhores desempenhos nos testes catalíticos a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou a conversão do ácido oleico em ésteres. Neste sentido, nota-se para CoFe_2O_4 -LS5 que a elevação da temperatura de 80 para 100 °C acarretou em um aumento no percentual de ésteres de cerca de 12% para os ensaios com duração de 4 h; e em torno de 14% após 6 h de reação. Já para MnFe_2O_4 -LS7,5 verifica-se uma elevação no percentual de ésteres em torno de 9,0% para o tempo reacional de 4 h; e de aproximadamente 18% após 6 h.

5.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)

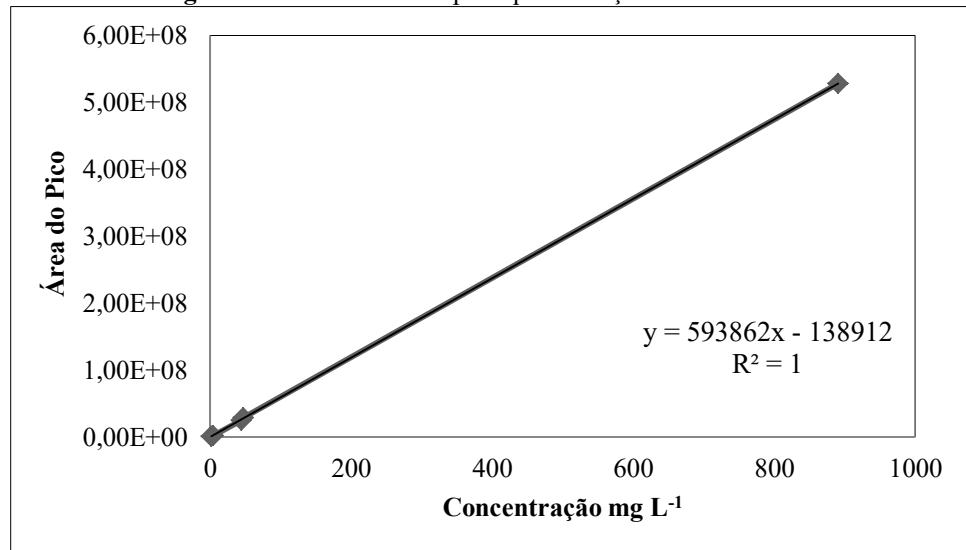
Para avaliar a concentração final de ácido oleico nos produtos obtidos via esterificação, os mesmos foram caracterizados por GC-MS. Para tal, inicialmente foram feitas cinco soluções com o padrão de ácido oleico em metanol e injetadas no equipamento para obter a área dos picos (Tabela 10). A partir destes dados obteve-se a curva analítica para quantificação do ácido oleico por regressão linear plotando a área do pico *versus* a concentração do ácido, Figura 23.

Tabela 10. Dados para curva analítica para quantificação do ácido oleico.

Ponto	Concentração		Área
	ppm	mg L⁻¹	
1	2225,00	2,26	1,43E+06
2	4455,00	4,46	2,50E+06
3	44550,00	44,55	2,50E+07
4	46894,74	46,89	2,88E+07
5	891000,00	891,00	5,29E+08

Fonte: O autor.

Figura 23. Curva analítica para quantificação do ácido oleico.

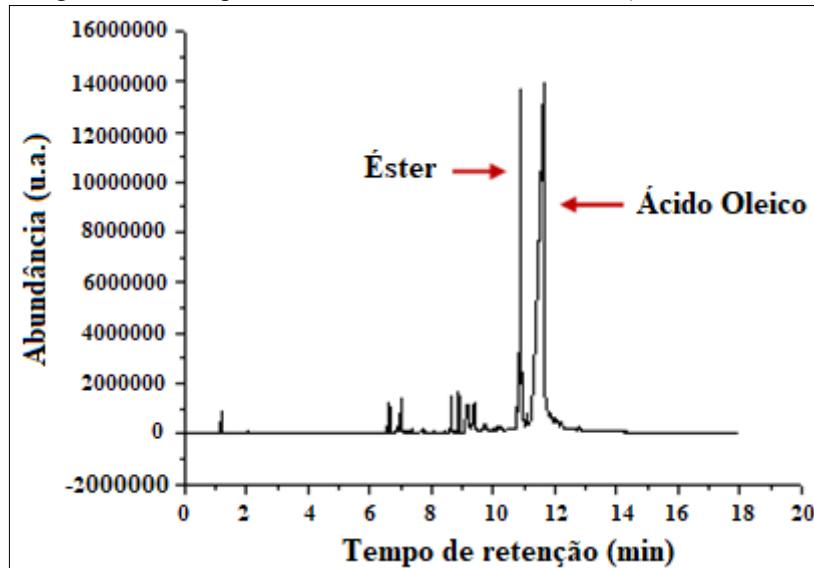


Fonte: O autor.

A Figura 24 mostra o cromatograma obtido para uma amostra de oleato de metila (biodiesel) e ácido oleico. No método empregado, os picos referentes aos ésteres metílicos aparecem no tempo de retenção de 10,85 minutos. Já os picos referentes ao ácido oleico, aparecem no tempo de retenção de 11,45 minutos.

Por correspondência direta da área do pico, obteve-se a concentração de ácido oleico no produto da esterificação em diferentes tempos.

Figura 24. Cromatograma obtido a partir de uma amostra contendo éster (biodiesel metílico) e ácido oleico.



Fonte: O autor.

As concentrações de ácido oleico nos produtos obtidos via esterificação, avaliando-se as variáveis tempo de reação e temperatura, são exibidas na Tabela 11.

Tabela 11. Concentração de ácido oleico nos produtos obtidos via esterificação.

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração obtida (mg L ⁻¹)
CoFe ₂ O ₄ -LS5	80°C	4h	429,84
CoFe ₂ O ₄ -LS5	80°C	6h	218,40
CoFe ₂ O ₄ -LS5	100°C	4h	126,45
CoFe ₂ O ₄ -LS5	100°C	6h	122,64
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	80°C	4h	1026,97
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	80°C	6h	66,50
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	100°C	4h	866,28
CoFe ₂ O ₄ -LS7,5	100°C	6h	696,91
MnFe ₂ O ₄ -LS5	80°C	4h	1203,33
MnFe ₂ O ₄ -LS5	80°C	6h	1172,47
MnFe ₂ O ₄ -LS5	100°C	4h	295,59
MnFe ₂ O ₄ -LS5	100°C	6h	748,63
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	80°C	4h	364,65
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	80°C	6h	336,43
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	100°C	4h	125,84
MnFe ₂ O ₄ -LS7,5	100°C	6h	30,27

Fonte: O autor.

Analizando-se os dados de GC-MS, nota-se para a temperatura de 80 °C que, para os ensaios conduzidos com tempos de 4 h, os catalisadores com os melhores desempenhos catalíticos são MnFe₂O₄-LS7,5 e CoFe₂O₄-LS5, cujos respectivos produtos finais apresentam concentrações de ácido oleico de 364,65 e 429,84 mg L⁻¹. Em relação ao tempo reacional de 6 h, destacam-se os catalisadores CoFe₂O₄-LS7,5 e MnFe₂O₄-LS7,5, os quais exibem produtos com teores de ácido oleico iguais a 66,50 e 336,43 mg L⁻¹, respectivamente.

Quanto à temperatura de 100 °C, nota-se para os ensaios esterificados em 4 h que os catalisadores MnFe₂O₄-LS7,5 e CoFe₂O₄-LS5 apresentam resultados parecidos, observando-se produtos com concentrações finais de ácido oleico semelhantes, respectivamente, de 125,84 e 126,45 mg L⁻¹. Quanto ao tempo reacional de 6 h, os produtos com os menores teores de ácido oleico são observados para os catalisadores MnFe₂O₄-LS7,5 e CoFe₂O₄-LS5, respectivamente, 30,27 e 122,64 mg L⁻¹.

Conforme os dados de GC-MS, dos catalisadores avaliados neste trabalho, os melhores desempenhos são verificados para CoFe₂O₄-LS5 e MnFe₂O₄-LS7,5, cujos produtos exibem em média menores concentrações de ácido oleico que as obtidas usando os outros catalisadores, considerando-se as 4 condições avaliadas.

Além disso, revelam que embora apresente apenas um produto com teor de ácido oleico similar aos verificados para os catalisadores supracitados, CoFe₂O₄-LS7,5 apresenta, para ensaio conduzido a temperatura de 80 °C e 6 h de reação, a segunda menor concentração final de ácido oleico (66,50 mg L⁻¹).

De maneira geral, os dados de GC-MS evidenciam que para as variáveis avaliadas nos ensaios de esterificação, o aumento da temperatura de 80 para 100 °C e do tempo reacional de 4 para 6 h, acarretou em uma diminuição no teor de ácido oleico nos produtos obtidos.

Assim como observado nos dados de FTIR, a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou a conversão do ácido oleico em ésteres. Dessa forma, considerando os catalisadores com os melhores desempenhos nos ensaios de esterificação, verifica-se para CoFe₂O₄-LS5 que o aumento da temperatura de 80 para 100 °C significou uma redução do teor de ácido oleico superior a 3 vezes para os ensaios realizados em 4 h; e em torno de 2 vezes após 6 h de reação. Para MnFe₂O₄-LS7,5 os resultados são ainda mais representativos, notando-se uma diminuição na concentração de ácido oleico nos produtos de quase 3 vezes para o tempo reacional de 4 h; e de aproximadamente 11 vezes para 6 h.

Como apresentado nos dados de FTIR, os dados de GC-MS evidenciam que os catalisadores analisados nos ensaios de esterificação atingem os melhores desempenhos catalíticos, observando-se produtos com menores teores de ácido oleico, a temperatura de 100 °C e tempo reacional de 6 h.

6. CONCLUSÕES

As caracterizações das ferritas puras por DRX, TGA e MEV, indicam que a síntese das mesmas via coprecipitação química foi bem sucedida e que seus perfis estão em conformidade com a literatura.

A presença de enxofre nas ligninas sulfonadas foi confirmada por Análise Elementar. Os dados revelaram que LS5 e LS7,5 possuem teor de enxofre em massa igual 2,68%; e que fórmulas moleculares mínimas são, respectivamente, $C_9H_{10,52}O_{5,62}(SO_3H)_{0,18}$ e $C_9H_{10,52}O_{5,62}(SO_3H)_{0,17}$.

Os teores de grupos sulfônicos observados para as ligninas sulfonadas e ferritas funcionalizadas, obtidos via volumetria de neutralização ácido-base em mol $SO_3H\ g^{-1}$ de material seco, demonstraram que a metodologia proposta neste trabalho possibilita a obtenção de sólidos com elevados teores de grupamentos sulfônicos.

A eficiência do processo de funcionalização das ferritas com LS foi confirmada através de DRX, A_{BET} e TGA.

- Os padrões de DRX possibilitaram verificar a presença do amplo halo amorfo característico da lignina em 2θ (10-30°) após a funcionalização. Algo não observado claramente para $MnFe_2O_4$ -LS5 e $MnFe_2O_4$ -LS7,5, mas bem definido para $CoFe_2O_4$ -LS5 e $CoFe_2O_4$ -LS7,5.
- A partir dos dados de A_{BET} , observou-se que a funcionalização com LS resultou em uma diminuição desse parâmetro para todas as ferritas, sendo as maiores reduções verificadas para $CoFe_2O_4$ -LS5 e $CoFe_2O_4$ -LS7,5.
- Os dados de TGA complementaram os dados de DRX e mostraram que todas as ferritas exibiram percentuais de LS incorporada superiores a 50%, sendo os melhores resultados observados para $CoFe_2O_4$ -LS5 e $CoFe_2O_4$ -LS7,5, com 79,5 e 78,5%.

Os dados de GC-MS e FTIR evidenciaram que as melhores condições reacionais considerando os fatores temperatura e tempo de reação foram avaliadas em 6 h e 100 °C. Além disso, os melhores desempenhos na esterificação metílica do ácido oleico foram observados para os catalisadores $CoFe_2O_4$ -LS5 e $MnFe_2O_4$ -LS7,5, para os quais foram

obtidos produtos com conversões máximas de ácido oleico em ésteres de aproximadamente 80%.

As conversões máximas atingidas nos experimentos de esterificação são menores que as obtidas via catálise ácida convencional utilizando catalisadores como H_2SO_4 , cujos rendimentos são em torno de 99%. Contudo, embora os catalisadores tradicionais se sobressaiam, os sólidos sintetizados e testados neste trabalho exibem potencial para produção de biodiesel utilizando matérias-primas lipídicas de baixo custo com altos teores de AGL. Além de reunir outras vantagens, como, serem elaborados a partir da lignina, uma fonte de baixo custo e disponível em larga escala; e a superação dos inconvenientes relacionados aos sistemas convencionais desenvolvidos em fase homogênea, podendo levar a menores custos de produção.

Analizando-se o desempenho dos catalisadores nos testes catalíticos, verifica-se que os melhores resultados para as ferritas funcionalizadas tanto de cobalto quanto de manganês foram observados para os sólidos ácidos com maiores A_{BET} . Observando-se para $CoFe_2O_4$ -LS5 $41,47\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ contra $34,41\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ de $CoFe_2O_4$ -LS7,5; e $11,44\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para $MnFe_2O_4$ -LS7,5 contra $10,14\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para $MnFe_2O_4$ -LS5.

Portanto, verifica-se que um melhor efeito de esterificação não está diretamente associado a uma maior incorporação de LS às NPMs. Uma vez que $CoFe_2O_4$ -LS5 apresenta maior percentual de LS incorporada que $CoFe_2O_4$ -LS7,5 – 79,5 contra 78,5%; enquanto $MnFe_2O_4$ -LS7,5 exibe valor inferior ao de $MnFe_2O_4$ -LS5 – 50,3 ante a 69,4%.

REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, A. et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138-148, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
- ABDALA, A. C. A. et al. Continuous catalyst-free esterification of oleic acid in compressed ethanol. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2014, p. 01-05, 2014. <https://dx.doi.org/10.1155/2014/803783>
- AKBARZADEH, A.; SAMIEI, M.; DAVARAN, S. Magnetic nanoparticles: Preparation, physical properties, and applications in biomedicine. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 01-13, 2012. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-144>
- ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>
- ATABANI, A. E. et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211-245, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>
- AZEREDO, W. A. **Otimização da produção de biodiesel metílico a partir de óleos de fritura residuais (OFR)**. 2014. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.
- BABADI, F. E. et al. Sulfonated beet pulp as solid catalyst in one-step esterification of industrial palm fatty acid distillate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, p. 319-327, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2761-x>
- BABAJIDE, O.; PETRIK, L.; AMEER, F. Technologies for biodiesel production in Sub-Saharan African countries. In: **Biofuels: Status and Perspective**. (Org.). BIERNAT, K. Rijeka: InTech, 2015. cap. 3, p. 39-57. <https://doi.org/10.5772/59859>
- BAIL, A. **Utilização de sólidos contendo molibdênio na catálise heterogênea para a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir da esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais**. 2012. 128 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- BAJAJ, A. et al. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 62, p. 09-14, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.09.018>
- BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 1479-1492, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.011>

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3621-3647, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.002>

BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619-624, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.054>

BELLO, E. I.; DANIEL, F. Optimization of groundnut oil biodiesel production and characterization. **Applied Science Reports**, v. 9, p. 172-180, 2015. <https://doi.org/10.15192/PSCP.ASR.2015.9.3.172180>

BEVILAQUA, G. **Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea**. 2011. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

BHARATHIRAJA, B. et al. Biodiesel production using chemical and biological methods: A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 368-382, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.084>

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2839-2849, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>

BOTELLA, L. et al. Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, p. 01-09, 2014. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00043>

BRANDÃO, L. R. et al. Diffusion of water through Poly(styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups. **Polymer Bulletin**, v. 55, p. 269-275, 2005. <https://doi.org/10.1007/s00289-005-0430-1>

BRUM, S. S. **Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol**. 2010. 156 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

CARRETTA, N.; TRICOLI, V.; PICCHIONI, F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): Synthesis, proton conduction and methanol permeation. **Journal of Membrane Science**, v. 166, p.189-197, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00258-6)

CHAI, M. et al. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 106-113, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.025>

- CHEN, H. Chemical composition and structure of natural lignocellulose. In: _____. **Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice**. Dordrecht: Springer, 2014. cap. 2, p. 25-71. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7_2
- CHEN, J. et al. Production of novel biodiesel from transesterification over KF-modified Ca-Al hydrotalcite catalyst. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 60025-60033, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA09214G>
- CHEN, Y. et al. Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilicic acid anchored to SBA-15: Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 51, p. 186-192, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.008>
- CHERUBINI, F.; STRØMMAN, A. H. Principles of biorefining. In: PANDEY, A. et al. (Org.). **Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes**. Kidlington: Elsevier, 2011. cap. 1, p. 03-24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385099-7.00001-2>
- CHRISTOPHER, L. P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. **Applied Energy**, v. 119, p. 497-520, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.017>
- CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. Extraction and types of lignin. In: FARUK, O.; SAIN, M. **Lignin in polymer composites**. William Andrew: Kidlington, 2016. cap. 2, p. 13-25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00002-3>
- CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-486, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300021>
- CORREIA, L. M. et al. Calcium/chitosan spheres as catalyst for biodiesel production. **Polymer International**, v. 64, p. 242-249, 2015. <https://doi.org/10.1002/pi.4782>
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2 ed. Reading: AddisonWesley, 1978.
- CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- DADO, G. P.; KNAGGS, E. A.; NEPRA, M. J. Sulfonation and Sulfation. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. (Org.). **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 5. ed. New York: John Wiley and Sons, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921120611140107.a01.pub2>
- DE GONZALO, G. et al. Bacterial enzymes involved in lignin degradation. **Journal of Biotechnology**, v. 236, p. 110-119, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2016.08.011>
- DEGIRMENBASI, N. et al. Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. **Fuel**, v. 153, p. 620-627, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.018>

DEVI, E. C.; SOIBAM, I. Structural and optical characterization of MnFe₂O₄ nanoparticles. **Advanced Materials Proceedings**, v. 2, p. 93-96, 2017. <https://doi.org/10.5185/amp.2017/206>

DHARMA, S. et al. Optimization of biodiesel production process for mixed Jatropha curcas–Ceiba pentandra biodiesel using response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 115, p. 178-190, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.034>

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DÍAZ, G. C. **Hidrólise e hidrogenação simultânea (óleo de soja e de sebo bovino) – Efeito do metal suportado**. 2012. 204 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DOS SANTOS, P. S. B. et al. Characterisation of kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 149-154, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.023>

EEVERA, T.; PAZHANICHAMY, K. Cotton seed oil: A feasible oil source for biodiesel production. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 35, p. 1118-1128, 2013. <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.514648>

EVANGELISTA, J. P. da C. **Esterificação do ácido oleico utilizando catalisadores ácidos sulfatados e não sulfatados em materiais mesoporosos do tipo SBA-15**. 2015. 146 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, p. 01-37, 2010. <https://doi.org/10.1007/BF03245856>

FAROOQ, M.; RAMLI, A.; NAEEM A. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. **Renew Energy**, v. 76, p. 362-368, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.042>

FERNANDES, D. M. et al. Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, p. 658-661, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.067>

FEYEN, M. et al. Synthesis of structurally stable colloidal composites as magnetically recyclable acid catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2955-2961, 2010. <https://doi.org/10.1021/cm100277k>

GILL, C. S.; PRICE, B. A.; JONES, C. W. Sulfonic acid-functionalized silica-coated magnetic nanoparticle catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 251, p. 145-152, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.07.007>

GNANAPRAKASAM, A. et al. Recent strategy of biodiesel production from waste cooking oil and process influencing parameters: A review. **Journal of Energy**, v. 2013, p. 01-10, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/926392>

GOMES, A. C. O. et al. Membranas híbridas com potencial uso em células a combustível - parte 1: Nanocompósitos de poli(eterimida) sulfonada. **Polímeros**, v. 24, p. 464-473, 2014. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1131>

GOVAN, J.; GUN'KO, Y. K. Recent advances in the application of magnetic nanoparticles as a support for homogeneous catalysts. **Nanomaterials**, v. 4, p. 222-241, 2014. <https://doi.org/10.3390/nano4020222>

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712-725, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.013>

HAGHDAN, S.; RENNECKAR, S.; SMITH, G. D. Sources of lignin. In: FARUK, O.; SAIN, M. **Lignin in polymer composites**. William Andrew: Kidlington, 2016. cap. 1. p. 01-11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00001-1>

HASHEMIAN, S.; DEHGHANPOR, A.; MOGHAHED, M. Synthesis and characterization of manganese ferrite spinel for adsorption of malachite green from water. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 31, p. 1767-1772, 2015. <https://doi.org/10.13005/ojc/310358>

HEMMAT, Y. et al. Biodiesel fuel production from residual animal fat as an inedible and inexpensive feedstock. **International Research Journal of Applied and Basic Sciences**, v. 5, p. 84-91, 2013. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2921.7448>

HOUSHIAR, M. et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43-48, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.059>

HWANG, H. T. et al. Lipase-catalyzed process for biodiesel production: Protein engineering and lipase production. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 111, p. 639-653, 2014. <https://doi.org/10.1002/bit.25162>

JEENPADIPHAT, S.; TUNGASMITA, D. N. Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over *na* acid-activated bentonite catalyst. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 272-277, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.025>

JIANG, Y. et al. Cationic vesicles from an amphiphilic prodrug molecule: A new concept for drug delivery systems. **RSC Advances**, v. 2, p. 6905-6912, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ra20653f>

KANNAN, Y. B. et al. Synthesis and characterization of some ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 12000-12008, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5347-y>

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7201-7210, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.079>

KARMEE, S. K. Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 945-953, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.041>

KARMEE, S. K. et al. Conversion of lipid from food waste to biodiesel. **Waste Management**, v. 41, p. 169-173, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.025>

KHAN, T. M. Y. et al. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 840-851, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.064>

KIM, M. et al. Simultaneous synthesis of biodiesel and zinc oxide nanoparticles using supercritical methanol. **Fuel**, v. 109, p. 279-284, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.055>

KOCHEPKA, D. M. et al. Production of fatty acid ethyl esters from waste cooking oil using Novozym 435 in a solvent-free system. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 8074-8081, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02116>

KHORRAMI, S. A.; MANUCHEHRI, Q. S. Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal and co-precipitation methods: A comparative study. **Journal of Applied Chemical Research**, v. 7, p. 15-23, 2013.

KUČERA, F.; JANČÁŘ, J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, p. 783-792, 1998. <https://doi.org/10.1002/pen.10244>

KUMAR, H.; ALÉN, R. Microwave-assisted esterification of tall oil fatty acids with methanol using lignin-based solid catalyst. **Energy & Fuels**, v. 30, p. 9451-9455, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01718>

KUMARI, S. et al. New lignin-based polyurethane foam for wastewater treatment. **RSC Advances**, v. 6, p. 77768-77776, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA13308H>

KURIAN, M. et al. Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 4, p. 199-205, 2015. <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0149-x>

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1266-1290, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>

LEE, A. F. et al. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7887-7916, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4CS00189C>

LIANG, F. B. et al. Preparation and performance evaluation of a lignin-based solid acid from acid hydrolysis lignin. **Catalysis Communications**, v. 40, p. 93-97, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.005>

LIMAYE, M. V. et al. High coercivity of oleic acid capped CoFe_2O_4 nanoparticles at room temperature. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 9070-9076, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp810975v>

LIN, C. W.; TSAI, S. W. Production of biodiesel from chicken wastes by various alcohol-catalyst combinations. **Journal of Energy in Southern Africa**, v. 26, p. 36-45, 2015.

LIU, T. et al. Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 618-621, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.163>

LIU, W. J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: A review and future directions. **Green Chemistry**, v. 17, p. 4888-4907, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5GC01054C>

LOKMAN, I. M.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Meso- and Macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 179-189, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.034>

LÓPEZ, Y. O. et al. Synthesis method effect of CoFe_2O_4 on its photocatalytic properties for H_2 production from water and visible light. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 01-09, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/985872>

LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: Novel developments. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, p. 287-316, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9359-x>

LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 1222-1244, 2007. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica.** 2013. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2013.

MAHMOOD, N. et al. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 317-329, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.037>

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** 2009. 158 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

_____. **Deslignificação de Bagaço de Cana-de-açúcar:** Reações, isolamento e utilização de ligninas. 2014. 240 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

MARTINS, C. R.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 797-802, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000500015>

MEISTER, J. J. Modification of lignin. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 42, p. 235-289, 2002. <https://doi.org/10.1081/MC-120004764>

MENDES, F. M. **Digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar tratado quimio-mecanicamente**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2010.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual Química**, v. 5, p. 63-73, 2013. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130007>

MOSHFEGH, A. Z. Nanoparticle catalysts. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p. 01-30, 2009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/23/233001>

MRÓWCZYŃSKI, R. **New magnetic nanoparticles for catalysis and bioapplication**. 2014. 238 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Humboldt de Berlim, Berlim, 2014.

NAMCHOT, W. et al. Hydrolysis of delignified sugarcane bagasse using hydrothermal technique catalyzed by carbonaceous acid catalysts. **Fuel**, v. 116, p. 608-616, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.062>

NARWAL, S. K.; GUPTA, R. Biodiesel production by transesterification using immobilized lipase. **Biotechnology Letters**, v. 35, p. 479-490, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10529-012-1116-z>

NEVES, T. A. **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da produção de biodiesel metílico em regime de funcionamento contínuo e batelada**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Edificações e Ambiental) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

O'DONNELL, S. et al. A review on the spectroscopic analyses of biodiesel. **European International Journal of Science and Technology**, v. 2, p. 137-146, 2013.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; DOS SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 03-08, 2008.

OLIVEIRA, C. A. et al. Síntese de ésteres de aromas de frutas: Um experimento para cursos de graduação dentro de um dos princípios da Química Verde. **Revista Virtual Química**, v. 6, p. 152-167, 2014. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140012>

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

ORTEGA, J. A. T. Sulfonation/Sulfation processing technology for anionic surfactant manufacture. In: NAWAZ, Z.; NAVEED, S. (Org.). **Advances in Chemical Engineering**. Rijeka: InTech, 2012, cap. 11. p. 264-296. <https://doi.org/10.5772/32077>

OUYAN, X. et al. Sulfonation of alkali lignin and its potential use in dispersant for cement. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, p. 01-06, 2009. <https://doi.org/10.1080/01932690802473560>

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, p. 421-430, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200033>

PASQUINI, D. Lignin Molecular Arrangements in Langmuir and Langmuir–Blodgett films: The influence of extraction processes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, p. 193-200, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.091>

PEREIRA, J. E. S. **Síntese de biodiesel a partir do farelo de arroz via catálise enzimática**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PIAZZA, G. J.; LORA, J. H.; GARCIA, R. A. Flocculation of high purity wheat straw soda lignin. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 548-551, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.040>

PILOTO-RODRÍGUEZ, R. et al. Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: A review. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 287-301, 2014. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140312s00002763>

PINZI, S. et al. Latest trends in feedstocks for biodiesel production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, p. 126-143, 2014. <https://doi.org/10.1002/bbb.1435>

POMPELLI, M. F. et al. Crise energética mundial e o papel do Brasil na problemática de biocombustíveis. **Agronomía Colombiana**, v. 29, p. 361-371, 2011.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, p. 1028-1029, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600031>

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar do Noroeste do Estado de São Paulo**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2016.

RABELO, S. N. et al. FTIR analysis for quantification of fatty acid methyl esters in biodiesel produced by microwave-assisted transesterification. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, p. 964-969, 2015. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2015.V6.730>

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 385-405, 2011. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110043>

RICO, A. L. de L. **Produção enzimática de biodiesel etílico em reator de leito fixo e regime de fluxo contínuo utilizando células íntegras de *Mucor circinelloides* imobilizadas em espuma de poliuretano.** 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

RINCÓN, L. E.; JARAMILLO, J. J.; CARDONA, C. A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, v. 69, p. 479-487, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.058>

RODRIGUES FILHO, G. et al. Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno. **Química Nova**, v. 31, p. 2004-2008, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800017>

RUSSBUELDT, B. M. E.; HOELDERICH, W. F. New sulfonic acid ion-exchange resins for the preesterification of different oils and fats with high content of free fatty acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 362, p. 47-57, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.019>

SAIFUDDIN, N.; SAMIUDDIN, A.; KUMARAN, P. A review on processing technology for biodiesel production. **Trends Applied Sciences Research**, v. 10, p. 01-37, 2015. <https://doi.org/10.3923/tasr.2015.1.37>

SALVI, B. L.; PANWAR, N. L. Biodiesel resources and production technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3680-3689, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.050>

SANGHA, A. K. et al. Chemical factors that control lignin polymerization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, p. 164-170, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp411998t>

SANTOS, V. C. **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.** 2014. 207 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SARMA, S. J. et al. Application of magnesium sulfate and its nanoparticles for enhanced lipid production by mixotrophic cultivation of algae using biodiesel waste. **Energy**, v. 78, p. 16-22, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.112>

SATHIYA, S. et al. FT-IR, XRD, and SEM study of CoFe_2O_4 nanoparticles by chemical co-precipitation method. **Nano Vision**, v. 5, p. 133-138, 2015.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro.** 2009. 162 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

SCHULTZ, A. K.; HAAS, M. J.; BANAVALI, R. Catalysis in biodiesel processing. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. (Org.). **The Biodiesel Handbook**. 2. ed. Urbana: American Oil Chemists Society Press, 2010. cap. 4, p. 67-84.

SEN, S.; PATIL, S.; ARGYROPOULOS, D. S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: A review. **Green Chemistry**, v. 17, p. 4862-4887, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5GC01066G>

SILVA, R. F. M. **Produção de biodiesel por catálise enzimática a partir de óleo de cardo.** 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

SILVA, C. R. M. **Estudo da síntese e propriedade magnética de ferritas de manganês/cobalto dopadas com níquel.** 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SILVA, F. S. **Obtenção de fibra de carbono a partir de lignina do bagaço de cana-de-açúcar.** 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L. Heterogeneous tin catalysts applied to the esterification and transesterification reactions. **Journal of Catalysts**, v. 2013, p. 01-11, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/510509>

SINKÓ, K. et al. Liquid-phase syntheses of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 894-908, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0894-5>

SOARES, I. P. et al. Multivariate calibration by Variable Selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) spectra data. **Energy Fuels**, v. 22, p. 2079-2083, 2008. <https://doi.org/10.1021/ef700531n>

SOLDI, R. A. **Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea.** 2006. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

STCP, ENGENHARIA DE PROJETOS LTDA. **Diagnóstico da produção do biodiesel no Brasil.** 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_4.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2017.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p. 768-775, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300020>

TALEBIAN-KIAKALAI, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A Review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>

TEIXEIRA, E. L. **Produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) via catálise heterogênea ácida.** 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

THANH, L. T. et al. Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: A review. **Catalysts**, v. 2, p. 191-222, 2012. <https://doi.org/10.3390/catal2010191>

UPTON, B. M.; KASKO, A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. **Chemical Reviews**, v. 116, p. 2275-2306, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>

VARANASI, P. et al. Survey of renewable chemicals produced from lignocellulosic biomass during ionic liquid pretreatment. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, p. 01-09, 2013. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-14>

VICTOR, P. A. **Compósitos poliméricos obtidos pela combinação de estireno e lignina**. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

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

VILLELA, H. D. M. **Utilização das técnicas de engenharia genética e bioquímica em *Chlamydomonas reinhardtii* visando o aumento da produção de lipídeos para obtenção de biocombustível**. 2014. 139 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

VLNIESKA, V. **Polímeros sulfonados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel de óleos e gorduras ácidas**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

WANG, H. et al. Acid-functionalized magnetic nanoparticle as heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 26020-26028, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08743>

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, p. 397-415, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

YUAN, T. Q.; XU, F.; SUN, R. C. Role of lignin in a biorefinery: Separation characterization and valorization. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, p. 346-352, 2013. <https://doi.org/10.1002/jctb.3996>

ZHANG, W. B. Review on analysis of biodiesel with Infrared Spectroscopy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 6048-6058, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.003>

ZHANG, Y.; WONG, W. T.; YUNG, K. F. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, v. 116, p. 191-198, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.044>

ZILLILLAH; TAN, G.; LI, Z. Highly active, stable, and recyclable magnetic nano-size solid acid catalysts: efficient esterification of free fatty acid in grease to produce biodiesel. **Green Chemistry**, v. 14, p. 3077-3086, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2gc35779h>

ZIPARE, K. et al. Superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties. **Journal of Nanoscience and Nanoengineering**, v. 1, p. 178-182, 2015.

ZONG, M. H. et al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly eficiente production of biodiesel. **Green Chemistry**, v. 9, p. 434-437, 2007. <https://doi.org/10.1039/b615447f>

ZUO, D. et al. Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 342-350, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.029>