



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL-PEI

CARINE TONDO ALVES

**Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas
metálica e etélica utilizando o catalisador Aluminato de
Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**

Orientadores:

Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres

Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Co-orientadores:

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Profa. Dra. Regina Coeli da Cunha Santos

Salvador
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Carine Tondo Alves

Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção de título de Doutor em Engenharia Industrial

Orientadores:

Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres

Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Co-orientadores:

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Profa. Dra. Regina Coeli da Cunha Santos

Salvador
2012

Alves, Carine Tondo

Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metálica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico / Carine Tondo Alves. – Salvador, 2012.

213 f. il. color.

Orientadores: Prof. Ednildo Andrade Torres e Prof. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Co-orientadores: Profa Heloysa Martins Carvalho Andrade e Profa. Regina Coeli da Cunha Santos

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2012.

1. Ésteres. 2. Catálise Heterogênea. 3. Solvente Supercrítico
I. Torres, Ednildo Andrade. II. Título.

“TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS VIA ROTAS METÍLICA E ETÍLICA UTILIZANDO O CATALISADOR ALUMINATO DE ZINCO, EM PRESENÇA OU NÃO DE CO₂ SUPERCRÍTICO”

Carine Tondo Alves

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:



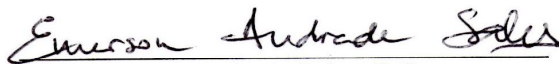
Prof. Ednildo Andrade Torres, D.Sc

Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas (1999).
Universidade Federal da Bahia



Prof. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo, D.Sc

Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1997)
Universidade Federal da Bahia



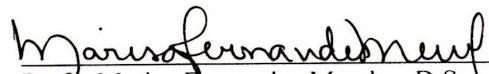
Prof. Emerson Andrade Sales, D.Sc

Doutorado em Engenharia Química pela Université de Paris Diderot (1996)
Universidade Federal da Bahia



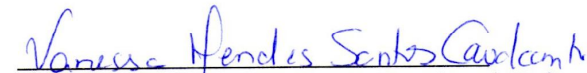
Prof. Marcos Wandir Nery Lobão, D.Sc

Doutorado em Engenharia Industrial pela Universidade Federal da Bahia (2011)
SergipeTec



Profa. Marisa Fernandes Mendes, D.Sc

Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2002)
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



Profa. Vanessa Mendes Santos Cavalcanti, D.Sc

Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2008)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia-IFBA

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais e irmão pela paciência e amor a mim dedicados.

À Profa. Dr. Regina Santos da Universidade de Birmingham pelo ensino, apoio, carinho e amizade nos 5 meses em que passei em Birmingham (Inglaterra).

Ao doutorando em engenharia química da Universidade de Birmingham, Fabrício Marques, pela dedicação ao me ajudar durante o período em que estive em Birmingham.

Aos meus orientadores Ednildo, Silvio e Heloysa pela amizade, apoio e paciência durante todo o doutorado.

Aos colegas do laboratório de Energia e Gás da Universidade Federal da Bahia.

A todos que de alguma forma participaram do desenvolvimento desta tese de doutorado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Justificativa.....	18
1.2. Objetivos.....	20
1.3. Organização do Texto	20
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. Processos de Transesterificação.....	30
2.1.1. Catálise Homogênea	35
2.1.2. Catálise Heterogênea	36
2.1.3. Catálise Heterogênea em Fluidos Supercríticos	44
2.1.4. Preparação dos Catalisadores Heterogêneos	51
2.1.5. Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$)	60
3. TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA SEM CO_2 SUPERCRÍTICO	71
3.1. Materiais e Métodos.....	71
3.1.1. Metodologia de Síntese do $ZnAl_2O_4$	73
3.1.2. Caracterização do $ZnAl_2O_4$	74
3.1.3. Aparato Experimental	78
3.1.4. Pré-tratamento da Matéria-Prima (OGR)	79
3.1.5. Reação de Transesterificação	79
3.1.6. Caracterização do Biodiesel	81
3.2. Resultados e Discussão	83
3.2.1. Caracterização do $ZnAl_2O_4$	83
3.2.2. Pré-tratamento e Caracterização do OGR	99
3.2.3. Reação de Transesterificação	100
3.2.4. Caracterização do Biodiesel	106
3.2.5. Rendimentos em Ésteres Metílicos e Etílicos	119
4. TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA COM CO_2 SUPERCRÍTICO	125
4.1. Materiais e Métodos	125

4.1.1.	Caracterização do $ZnAl_2O_4$ Recuperado da Reação de Transesterificação.....	128
4.1.2.	Caracterização do Biodiesel	129
4.2.	Resultados e Discussão	130
4.2.1.	Caracterização do $ZnAl_2O_4$ Recuperado da Reação de Transesterificação.....	130
4.2.2.	Caracterização do Biodiesel	134
4.3.	Análise comparativa entre a alcoólise convencional e a alcoólise com CO_2 supercrítico.....	142
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
	ANEXO 1- Fundamentação Teórica Complementar	183
	Catalisadores sólidos básicos.....	183
	Catalisadores sólidos ácidos.....	202

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reação de (a) craqueamento e (b) hidrocraqueamento.....	29
Figura 2: Reação de esterificação de óleos vegetais	30
Figura 3: Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo	30
Figura 4: Mecanismo da reação de transesterificação, onde R ¹ , R ² e R ³ são as cadeias do ácido graxo, e R ⁴ é o grupo alquil do álcool.....	32
Figura 5: Mecanismo para a reação de transesterificação alcalina, R ² e R ³ são as cadeias do ácido graxo, e R ¹ é o grupo alquil do álcool.....	34
Figura 6: Mecanismo da reação de transesterificação ácida, onde R ² e R ³ são as cadeias do ácido graxo, e R ¹ é o grupo alquil do álcool.....	34
Figura 7: Diagrama de Fases do CO ₂	45
Figura 8: Esquema do método de precipitação	54
Figura 9: Esquema do método de impregnação.....	55
Figura 10: Estrutura de um espinélio (a) arranjo dos íons e (b) arranjo dos sítios	61
Figura 11: Reação de acetilação proposta por (FARHADI & PANAHANDEHJOO, 2010)	66
Figura 12: Aluminato de zinco após a reação de combustão.....	73
Figura 13: Etapas de trituração e peneiração do catalisador	74
Figura 14: Reator utilizado em condições subcríticas	78
Figura 15: Difratograma de Raio-X do ZnAl ₂ O ₄ puro e recuperado	84
Figura 16: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do ZnAl ₂ O ₄	86
Figura 17: Espectroscopia Raman do ZnAl ₂ O ₄ após a reação de combustão	87
Figura 18: Densidade (g/cm ³) do aluminato de zinco.....	88
Figura 19: Isotermas de adsorção/dessorção do ZnAl ₂ O ₄	90
Figura 20: TG/DTG antes da reação de combustão (a), após a reação de combustão (b) após a reação de transesterificação com etanol (c) e (d) após a reação de transesterificação com metanol.....	91
Figura 21: Dessorção termoprogramada de NH ₃ (a) e de CO ₂ (b) do ZnAl ₂ O ₄	93
Figura 22: Redução termoprogramada (TPR) do aluminato de zinco	95
Figura 24: TEM do pó precursor ZnAl ₂ O ₄	97

Figura 24: Diferença na coloração dos catalisadores puro (branco) e recuperado da reação de transesterificação (amarelo)	98
Figura 25: Fluxograma esquemático do pré-tratamento do OGR.....	99
Figura 26: Influência da temperatura de reação e da razão de catalisador no rendimento em ésteres metílicos (a) reação principal, (b) $ZnAl_2O_4$ recuperado uma vez e (c) $ZnAl_2O_4$ recuperado duas vezes.....	103
Figura 27: Influência da temperatura de reação e da razão de catalisador no rendimento em ésteres etílicos (a) reação principal, (b) $ZnAl_2O_4$ recuperado uma vez e (c) $ZnAl_2O_4$ recuperado duas vezes.	104
Figura 28: Influência da razão molar de álcool:OGR.....	105
Figura 29: Biodiesel de OGR com etanol com (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$, (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$	108
Figura 30: Biodiesel de OGR com etanol e (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$ rec., (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ rec. e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$ rec.....	109
Figura 31: Biodiesel de OGR com etanol e (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$ rec2; (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ rec. rec. e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$ rec. rec.....	110
Figura 32: Biodiesel de OGR com metanol e (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$, (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$	111
Figura 33: Biodiesel de OGR com metanol e (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$ rec., (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ rec. e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$ rec.....	112
Figura 34: Biodiesel de OGR com metanol e (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$ rec2, (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ rec. rec. e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$ rec. rec.....	113
Figura 35: RMN ¹ H do OGR utilizado nos experimentos.....	115
Figura 36: Estrutura química proposta para o OGR com R ₁ sendo o ácido linoléico	115
Figura 37: Estrutura sugerida para o biodiesel metílico.....	117
Figura 38: Estrutura sugerida para o biodiesel etílico.....	118
Figura 39: RMN ¹ H do biodiesel (a) metílico e (b) etílico.....	118
Figura 40: Rendimento em ésteres metílicos em função da temperatura: 60 °C (a), 70 °C (b), 100 °C (c), 150 °C (d) e 200 °C (e).....	121

Figura 41: Rendimento em ésteres etílicos em função da temperatura: 60 °C (a), 70 °C (b), 100 °C (c), 150 °C (d) e 200 °C (e).....	123
Figura 42: Fluxograma do Processo	126
Figura 43: Reator utilizado com CO ₂ supercrítico	127
Figura 44: Amostra de ZnAl ₂ O ₄ recuperado da reação de transesterificação	129
Figura 45: FTIR do ZnAl ₂ O ₄ recuperado das reações de transesterificação com CO ₂ supercrítico a (a) 100 °C, (b) 150 °C e (c) 200 °C.....	132
Figura 46: FTIR do ZnAl ₂ O ₄ recuperado das reações de transesterificação com CO ₂ supercrítico a (a) 100 °C, (b) 150 °C e (c) 200 °C.....	133
Figura 47: Diferença de coloração entre o aluminato de zinco puro, recuperado da reação de transesterificação antes da calcinação e após a calcinação.	134
Figura 48: TG/DTG do biodiesel a 200 °C, 10 % de ZnAl ₂ O ₄ com (a) etanol e (b) metanol.....	136
Figura 49: Rendimento em ésteres (a) etílicos (b) metílicos a 100 °C, 2 horas e 40:1 de razão molar álcool:óleo.	139
Figura 50: Rendimento em ésteres (a) etílicos e (b) metílicos a 150 °C, 2 horas e 40:1 de razão molar álcool:óleo	140
Figura 51: Rendimento em ésteres etílicos (a) e metílicos (b) a 200 °C, 2 horas e 40:1 de razão molar álcool:óleo	141
Figura 52: Ésteres etílicos e metílicos a 200 °C, 2 horas, 40:1 de razão molar de álcool:óleo, sem a adição de catalisador.....	142
Figura 53: Comparação entre as resções sem e com CO ₂ supercrítico a (a) 100 °C e P = 74 bar, (b) 150 °C e P = 100 bar, (c) 200 °C e P = 150 bar.....	146
Figura 54: Perfis térmicos de TG/DTG para o OGR (a), para os ésteres etílicos (b) e metílicos (c) produzidos sem a adição de CO ₂ supercrítico e, para os ésteres etílicos (d) e metílicos (e) com a adição de CO ₂ supercrítico.	149
Figura 55: Mecanismo da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador SrO.....	185

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de Inversão (λ) de alguns espinélios	62
Tabela 2: Condições de Reação	80
Tabela 3: Análise da composição dos ácidos graxos do OGR.....	100
Tabela 4: Identificação dos picos detectados por RMN ¹ H (Adaptado de CANDEIA, 2008)	115
Tabela 5: Condições críticas dos solventes	127
Tabela 6: Condições Experimentais na Presença de CO ₂ Supercrítico	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
B2	Mistura com 2 % de biodiesel e 98 % de óleo diesel mineral
B3	Mistura com 3 % de biodiesel e 98 % de óleo diesel mineral
B4	Mistura com 4 % de biodiesel e 98 % de óleo diesel mineral
B5	Mistura com 5 % de biodiesel e 98 % de óleo diesel mineral
BET	Área Superficial Específica
c	Concentração molar
cfc	Arranjo Cúbico de Face Centrada
d	Densidade
DG	Diglicerídeos
DIN EN	Deutsches Institut Für Norming e. V.
DRX	Difratograma de Raios X
DTG	Análise Termica Diferencial
ET	Etanol
F	Função Objetivo
FAEE	Fatty Acid Ethyl Ester
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GL	Glicerina
JSPDS	Joint Commitee on Powder Diffraction

LabCat	Laboratório de Catálise e Materiais do Instituto de Química da UFBA
LAPESCA	Laboratório de Pescados e Cromatografia Aplicada – Escola de Farmácia da UFBA
LEN	Laboratório de Energia e Gás da Escola Politécnica da UFBA
MET	Metanol
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MG	Monoglicérides
MM	Massa Mola
OGR	Óleos e Gorduras Residuais
PAH	Hidrocarbonetos poliaromáticos
P.A.	Grau de pureza
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
rec1	Catalisador recuperado do 1º ciclo de reação
rec2	Catalisador recuperado do 2º ciclo de reação
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear Protônica
T	Temperatura
TG	Triglicérides
THF	Tetrahidrofurano
TPD NH ₃	Dessorção Termoprogramada de Amônia
TPD CO ₂	Dessorção Termoprogramada de Dióxido de Carbono
TPR	Redução à Temperatura Programada
UE	União Européia

RESUMO

Neste estudo, o aluminato de zinco foi sintetizado através da reação de combustão e caracterizado de acordo com suas propriedades físicas e texturais. O catalisador foi utilizado na reação de transesterificação em condições subcríticas e supercríticas, via rotas metílica e etílica a partir de óleos e gorduras residuais (OGR). As condições experimentais utilizadas foram previamente estudadas através do acervo bibliográfico e fixadas em 2 horas de reação, razão molar de álcool:óleo 40:1, agitação mecânica de 700 rpm, razão de catalisador em peso com relação à quantidade inicial de óleo entre 1 e 10 % e temperatura de reação entre 60 e 200 °C. O estudo da reação de transesterificação indicou resultados promissores para as duas metodologias utilizadas. Os resultados obtidos indicaram que o rendimento em ésteres aumentou significativamente em temperaturas amênas quando a razão de catalisador:óleo foi acrescida de 1 % para 5,5 % e 10 % de catalisador em relação à quantidade inicial de óleo para as duas metodologias avaliadas. Estes dados foram justificados pela possibilidade de formação de mais do que uma fase entre o óleo e o álcool em baixas temperaturas. Contudo, a influência desta razão decresceu à medida que se aumentou a temperatura de reação até 200 °C, sendo obtidos rendimentos em ésteres > 98 % em 30 minutos de reação em condições severas utilizando-se 1 % de catalisador e dióxido de carbono em estado supercrítico.

Palavras-chave: Ésteres, catálise heterogênea, solvente supercrítico.

ABSTRACT

In this study, the zinc aluminate was synthesized by the combustion reaction and characterized according to their physical and textural properties. The catalyst was used in the transesterification reaction in supercritical and subcritical conditions, via methylic and ethylic routes from waste frying oils (WFO). The experimental conditions used were previously studied and fixed in 2 hours of reaction time, 40:1 of alcohol:oil molar ratio, 700 rpm of mechanical stirring, 1, 5.5 % and 10 % by weight of catalyst ratio and 60 to 200 ° C of reaction temperature. The study of the transesterification reaction indicated promising results for both methodologies. The results indicated that the yield of esters at moderate temperatures significantly increased when the ratio of catalyst:oil was increased from 1 % to 5.5 % and 10 % of catalyst relative to the initial quantity of oil to the two methodologies evaluated. These data were substantiated by the possibility of forming more than one phase between the oil and the alcohol at low temperatures. However, the influence of this ratio is decreased as the reaction temperature increased to 200 ° C, were obtained > 98% of esters yields in 30 minutes of reaction under stringent conditions using 1 % catalyst and supercritical carbon dioxide.

Keywords: Esters, heterogeneous catalysis, supercritical solvent.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de todos os países em reduzir seus níveis de emissões atmosféricas e minimizar seus efeitos danosos ao meio ambiente tem levado a uma tendência crescente de substituição dos combustíveis fósseis pelos chamados biocombustíveis, particularmente, no setor de transportes.

Diante da premência em buscar alternativas energéticas para proporcionar um desenvolvimento sustentável e uma melhoria da qualidade do ar, do solo e das águas, o desenvolvimento tecnológico e a preservação dos recursos naturais estão caminhando juntos para proporcionar melhores condições do ambiente aos seus usufrutuários.

O aumento da frota de automóveis nos dias atuais contribui substancialmente, juntamente com as queimadas, para o incremento das emissões por parte de dióxido de carbono (CO₂), enxofre e outros, além de materiais particulados que normalmente não são levados em consideração.

A preocupação ambiental tem sido o ponto central de grandes discussões ao redor do mundo, principalmente no que diz respeito às emissões de poluentes e ao desequilíbrio nos ciclos como o do carbono e o do enxofre na atmosfera,

causadas pelos combustíveis fósseis. Estas discussões são extremamente promissoras e relevantes para um futuro próximo com relação à qualidade de vida e à permanência de determinadas espécies no Planeta Terra, garantindo a preservação da fauna e da flora, sempre que possível.

À medida que se exige mais conforto, como ambientes climatizados e automóveis pessoais, impactos negativos são causados ao meio ambiente. A produção de energia e de derivados de petróleo implica, necessariamente, na exploração de recursos naturais, bem como na emissão de poluentes para a atmosfera e os mananciais. O grande número de substâncias tóxicas e prejudiciais à saúde humana e à natureza que são lançadas na atmosfera modifica a paisagem e o clima, afeta o ecossistema, a fauna, a flora e conseqüentemente a humanidade.

O montante de poluição gerada atualmente é originado principalmente da síntese proveniente da queima de combustíveis fósseis, como carvão mineral e derivados de petróleo; e a queima desses produtos tem lançado grande quantidade de emissões na atmosfera. Os combustíveis derivados do petróleo apresentam um impacto relevante na qualidade do meio ambiente. Algumas das conseqüências da produção e do uso desses combustíveis são as mudanças climáticas, o efeito estufa, a chuva ácida, o derramamento de óleo e a geração de resíduos tóxicos. Os gases que são emitidos pela queima de combustíveis causam sérios danos ao meio ambiente, além de serem os principais responsáveis pelo aquecimento global.

O presente trabalho teve como objetivo produzir ésteres etílicos e metílicos a partir da transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais utilizando aluminato de zinco como catalisador heterogêneo, em presença ou não de dióxido de carbono supercrítico.

1.1. Justificativa

A poluição que provém do consumo dos combustíveis fósseis, derivados de petróleo, resulta em emissões de partículas manométricas que, quando são inaladas pelos homens, não conseguem ser expulsas dos pulmões, emissões de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e emissões de enxofre, que têm impacto na saúde pública e no ambiente pelas chuvas ácidas, além do aumento da concentração na atmosfera de gases do efeito estufa como o CO₂. A maioria das avaliações do impacto ambiental associado à produção de biocombustíveis concentra-se na determinação da redução na emissão de Gases do Efeito Estufa (GEE) pela substituição de um combustível de origem fóssil por um de origem renovável.

Ao contrário do Biodiesel, do Bioálcool, da Pirólise e do aproveitamento dos resíduos florestais, o Petrodiesel e os derivados do petróleo não são energias renováveis, não fechando assim o ciclo do CO₂.

A fim de minimizar a emissão de poluentes na atmosfera, os combustíveis renováveis estão sendo cada vez mais estudados e seus processos de produção aprofundados. O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer fonte oleaginosa, gordura animal ou vegetal, como matéria-prima, que em contato com um álcool e um catalisador produz éster e glicerol.

A rota de produção do biodiesel a partir da catálise homogênea está bastante consagrada e, pelo fato de ser mais atraente economicamente, o seu processo é o mais utilizado, atualmente, pelas indústrias. Porém, esta rota possui desvantagens na produção de biodiesel, como a saponificação dos ácidos graxos livres, que ocorre quando um ácido entra em contato com uma base. Além disso, há

a necessidade de purificação do produto final, proveniente de um longo período de tempo.

O conteúdo de ácidos graxos livres e de água são os parâmetros-chave para a determinação da viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais utilizando a catálise alcalina. MA & HANNA (1999) relatam que o glicerídeo deve ter um índice de acidez menor do que 1,0 e todos os materiais devem ser substancialmente anídricos, se este índice for superior mais álcalis serão exigidos para neutralizar os ácidos graxos livres.

O uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel vem sendo estudado por diversos centros de pesquisa ao redor do mundo, por ser de fácil recuperação, já que não são solúveis na fase líquida. Essa maior facilidade de remoção e recuperação do catalisador do meio reacional resulta também em um combustível mais limpo. Porém a maioria dos catalisadores utilizados atualmente possui um custo elevado de síntese, o que majora substancialmente o processo de produção do biodiesel, associado a aproximadamente 70 % dos custos que são relacionados às matérias-primas.

No que se refere à adição de CO₂ supercrítico para solubilizar o sistema óleo+álcool, utilizando-se óxidos mistos como catalisadores heterogêneos, até o presente momento, não foram encontrados trabalhos disponíveis na bibliografia. A produção de biodiesel utilizando-se CO₂ supercrítico está sempre relacionada com a utilização de enzimas como catalisadores, o que encarece substancialmente o processo.

Neste trabalho, foi desenvolvido um catalisador heterogêneo através de um processo de síntese de baixo custo e mais rápido em relação aos demais disponíveis na bibliografia, contrapondo a questão de que este processo é muito

mais dispendioso do que o processo com catálise homogênea. O catalisador sintetizado através do método de combustão foi vantajoso para o processo, resultando através da reação de transesterificação rendimentos em ésteres acima de 95 % para os melhores resultados, com e sem a utilização de dióxido de carbono supercrítico. Os melhores resultados foram obtidos para as reações com adição de dióxido de carbono supercrítico, resultando em rendimentos em ésteres acima de 98 %.

1.2. Objetivos

Diante disso, o objetivo geral dessa tese foi o estudo da viabilidade técnica de produção de biodiesel via transesterificação de óleos e gorduras residuais (OGR) utilizando os álcoois etanol e metanol, e aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) como catalisador heterogêneo, em escala de bancada.

Para se atingir o objetivo geral, diversos objetivos específicos foram estipulados, tais como a caracterização da matéria-prima OGR; a síntese do catalisador heterogêneo aluminato de zinco através da reação de combustão; caracterização do catalisador heterogêneo; avaliação da estabilidade e atividade catalítica do aluminato de zinco e avaliação experimental do processo visando as condições ótimas do processo proposto.

1.3. Organização do Texto

Este documento está estruturado em 5 (cinco) capítulos e 1 (um) anexo. O presente capítulo exhibe uma introdução sobre o contexto da importância da busca

de novas alternativas energéticas. Apresenta ainda o foco central deste trabalho, a motivação, a justificativa e os objetivos.

No capítulo 2 é apresentada a revisão do estado da arte e a fundamentação teórica que dá suporte ao entendimento dos processos de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos e os recentes desenvolvimentos científicos e tecnológicos alcançados nessa área.

O capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados para a síntese e a caracterização física e textural do catalisador heterogêneo na sua forma pura e também após o processo de recuperação e para os experimentos realizados com o método convencional para produzir ésteres etílicos e metílicos. Este capítulo ainda inclui os resultados e discussão para a caracterização do catalisador heterogêneo e para os produtos obtidos da reação de transesterificação convencional.

O capítulo 4 apresenta os materiais e métodos e os resultados e discussão para os experimentos realizados utilizando o dióxido de carbono (CO_2) em estado supercrítico. Além disso, o presente capítulo apresenta caracterizações do catalisador com relação à sua estrutura química no pós-reação e uma discussão sobre as duas metodologias testadas.

O capítulo 5 apresenta as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros. O anexo 1 apresenta a continuação do referencial teórico sobre catalisadores heterogêneos sólidos básicos e sólidos ácidos, complementando a fundamentação teórica indicada no capítulo 2.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Biocombustíveis são fontes de energias renováveis, derivados de produtos agrícolas como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Em alguns casos, podem ser usados tanto isoladamente, como adicionados aos combustíveis convencionais. Como exemplos, podem-se citar o biodiesel, o etanol, o metano, o carvão vegetal e etc. No Brasil, boa parte da energia primária gerada é proveniente da queima de combustíveis derivados de refino de petróleo. O óleo diesel é o derivado do petróleo mais consumido, responsável por 19,1 % do consumo de energia no Brasil e por 47,3 % do consumo de energia no setor de transportes, no ano de 2011 (BEN, 2012). Dentro do setor de transportes, o rodoviário corresponde a aproximadamente 64 % do seu consumo (ANP, 2011), além de ser empregado ainda no transporte terrestre, ferroviário e aquático, na alimentação de equipamentos industriais e em termoelétricas para a geração de energia (PINTO *et al.*, 2005).

O uso de biocombustíveis proporciona um alto ganho ambiental para o planeta, porque contribui com a diminuição da poluição proveniente do efeito estufa,

além de ser uma fonte limpa e renovável de energia que gera emprego e renda, contribuindo assim com a inclusão social. Esta contribuição está diretamente relacionada com a produção e o cultivo de matérias-primas que visem a produção de biodiesel criando empregos na agricultura familiar e possibilitando aos agricultores renda adicional e, ainda, a utilização de biocombustíveis em tratores e até em geradores para fornecimento de energia elétrica.

No Brasil, durante uma grave crise de abastecimento de petróleo entre 1970 e 1980, foram desenvolvidos programas para obtenção de combustíveis a partir de biomassa, o Pró-álcool e o Pró-óleo.

Com o Pró-álcool, regulamentou-se o uso de etanol hidratado, produzido a partir da cana-de-açúcar. O álcool produzido a partir da cana-de-açúcar apresenta a vantagem de ser menos poluente, tanto durante a sua produção quanto na combustão em motores automotivos. O primeiro resultado do Pró-álcool foi a produção de etanol anidro, utilizado como um dos componentes da gasolina; posteriormente começou a ser usado na sua forma hidratada, como fonte única de combustíveis de motores a combustão interna. A partir deste momento, uma nova matriz energética proveniente de uma fonte renovável estava instalada no Brasil, tornando o país conhecido mundialmente como o pioneiro nessa tecnologia (PINTO *et al.*, 2005; FARIA, 2008).

O Pró-óleo foi desenvolvido pela Comissão Nacional de Energia em 1980 e previa a regulamentação de uma mistura de 30 % de óleo vegetal ou derivado ao óleo diesel e uma substituição integral a longo prazo. Com a queda do preço do petróleo naquela época, este programa foi abandonado em 1986 (PINTO *et al.*, 2005; FARIA, 2008).

Com o fim deste programa, pesquisas sobre biocombustíveis continuaram a ser desenvolvidas por pesquisadores nacionais, mas com menor ênfase. Apesar da principal motivação para o uso dos biocombustíveis ter sido de natureza econômica, indiretamente, algumas vantagens ambientais ocorreram. A eliminação do uso de aditivos à base de chumbo foi um dos benefícios que tiveram impactos ambientais positivos, já que o etanol é um combustível com alto poder de compressão, comparado à gasolina. A redução de emissões de SO₂, CO e hidrocarbonetos também beneficiou a qualidade do meio ambiente.

O processo de plantio das matérias-primas, a produção e o uso dos biocombustíveis resultam em um ciclo fechado para o elemento carbono. O consumo de biocombustíveis não contribui efetivamente para o aumento do estoque de carbono atmosférico, porque o CO₂ liberado durante a combustão do motor é absorvido pelas plantas (fornecedoras dos combustíveis) durante o processo de fotossíntese.

A substituição do uso de uma parte do petróleo por biocombustíveis, preferencialmente, o biodiesel, o bio-óleo e o etanol, se tornou “peça-chave” para os países que dependem do petróleo. Por apresentarem um baixíssimo teor de enxofre e por contribuírem satisfatoriamente com a diminuição do estoque de dióxido de carbono atmosférico, diversos países estão produzindo comercialmente estes biocombustíveis e estimulando o seu desenvolvimento em escala industrial para o uso em veículos do ciclo-diesel.

A união europeia (UE) é a maior produtora de biodiesel no mundo com 245 plantas atualmente, obteve uma capacidade de produção de 22 milhões de toneladas em 2010. Somente a Alemanha, maior produtor mundial, tem possibilidade

de produção de 5 milhões de toneladas de biodiesel por ano (National Biodiesel Board, 2011).

O Brasil, que em 2011 possuía 67 plantas autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a produção e comercialização de biodiesel, produziu em 2010 um total de pouco mais de 5 milhões de toneladas deste biocombustível (ANP, 2011). Comparando com a UE, apenas a Alemanha, um país de 81.500.000 habitantes (Index Mundi, 2011), é capaz de produzir o mesmo que o Brasil, um país de área 24 vezes maior e condições climáticas que favorecem o plantio e o cultivo de plantas oleaginosas.

Para o nosso país, é de primeira necessidade o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de biocombustíveis, já que o mundo vive em um momento de instabilidade política que pode diversificar a matriz energética, modificando substancialmente a produção de óleo diesel, que importa em média 10 % do seu consumo doméstico. A produção e o uso em larga escala do biodiesel no país podem promover ganhos econômicos e sociais, como a geração de empregos e a melhoria da qualidade do ar. O biodiesel pode substituir diretamente o óleo diesel, sem que seja necessária qualquer alteração nos motores do ciclo diesel atuais. O Brasil é um dos países mais promissores para a produção deste biocombustível, por ter boa parte do seu território na zona tropical, contém uma variedade imensa de oleaginosas disponíveis para serem testadas.

Em 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), que visa estimular a produção viável de biocombustíveis, tendo como ênfase a inclusão social e o desenvolvimento regional. A partir deste momento foi

lançada a introdução dos biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Com esta Lei, estava previsto o uso opcional de mistura de 2 % de biocombustível ao diesel de petróleo chamado de B2. Em 2008 o uso de do B2 tornou-se obrigatório nos postos de todo o país, e no mesmo ano começou a utilização de 3 % em volume na mistura com o diesel, chamado de B3. Em 2010 passou-se para 5 % de biodiesel na mistura com o diesel (B5), mistura esta que continua em vigor no Brasil (ANP, 2011).

As matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, a gordura animal e os óleos e gorduras residuais. Algumas fontes para a extração de óleo vegetal com potencial na produção de biodiesel são: dendê, babaçu, girassol, soja, semente de algodão, canola, pinhão-manso e pequi, entre outras (MA & HANNA, 1999; GERPEN *et al.*, 2004; LEUNG & LEUNG, 2010).

Os óleos vegetais, produtos naturais constituídos por uma mistura de triglicerídeos cujos ácidos graxos contêm cadeias entre 8 e 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação, também são fontes para a produção de biocombustíveis. A cada tipo de óleo, variações na composição química do óleo vegetal são indicadas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000; CANAKCI, 2007; MAHER & BRESSLER, 2007; FARIA, 2008).

A matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil é a soja, contribuindo com cerca de 80 % da produção total, por ser mais economicamente acessível e produzido em larga escala, cerca de 15 % é de sêbo bovino e 5 % de outras fontes oleaginosas. O óleo de soja apresenta os ácidos

graxos palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3). Os números presentes nos parênteses indicam o número de carbonos do ácido graxo e os seus respectivos graus de insaturações (FARIA, 2008).

Os óleos vegetais não podem ser utilizados diretamente em motores a diesel, devido à sua alta viscosidade, elevada massa molecular, alto ponto de ignição, e seu baixo poder calorífico, quando comparado com o diesel fóssil. Diante dessas desvantagens, tornou-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para a transformação química desses óleos, tornando suas propriedades mais adequadas ao seu uso como combustível. O biocombustível mais notório produzido a partir de fontes oleaginosas é o Biodiesel. A reação de transesterificação tem o objetivo de diminuir a viscosidade dos óleos vegetais e produzir um biocombustível muito semelhante ao óleo diesel. A inserção direta de óleos vegetais nos motores causa entupimento dos bicos devido a sua alta viscosidade e pode provocar a combustão incompleta nos motores por causa de algumas propriedades físicas e o caráter poliinsaturado, o que justifica a necessidade da transesterificação (FUKUDA & NODA 2001; GERPEN *et al.* 2004; FERRARI, OLIVEIRA & SCABIO, 2005; DEMIRBAS, 2008).

Portanto, o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (ANP, 2011).

Os principais processos utilizados para a obtenção de biocombustíveis, derivados de óleos vegetais e gorduras animais, são as reações químicas de

craqueamento térmico, esterificação e transesterificação. Estes processos são muito promissores porque podem contribuir para a diminuição da dependência dos derivados de petróleo e aumentar o mercado para as oleaginosas, além de trazer vantagens ambientais (MEHER *et al.*, 2006; MONTEIRO *et al.*, 2008; ENWEREMADU *et al.*, 2009).

O craqueamento térmico ou catalítico é um processo que produz bio-óleo através do fornecimento de calor. O processo resume-se na quebra das moléculas constituintes dos óleos vegetais ou gorduras animais, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos muito semelhante ao diesel convencional além de compostos oxigenados. Pelo fato de possuir propriedades físico-químicas muito próximas às de um combustível fóssil, pode ser utilizado diretamente em motores do ciclo diesel. Quando o craqueamento ocorre na presença de moléculas de hidrogênio, o processo é chamado de hidrocraqueamento e o produto final é chamado de H-bio. Esse processo tem como principal vantagem a eliminação completa de produtos oxigenados no final da reação, o que dificilmente acontece apenas por craqueamento. A eliminação total dos produtos oxigenados é vantajosa, principalmente, pela diminuição do caráter oxidante da mistura, que pode levar a problemas de corrosão no motor (WEISZ *et al.*, 1979; PIOCH *et al.*, 1993; MA & HANNA, 1999; ETERIGHO *et al.*, 2011). A Figura 1 apresenta um esquema que representa reações de craqueamento e hidrocraqueamento.

Um segundo processo bastante utilizado para a obtenção de biocombustível é a esterificação, que consiste na reação de um ácido carboxílico, na presença de um catalisador ácido, formando ésteres. A produção de biodiesel através da reação de esterificação é normalmente realizada quando a matéria-prima

possui alto índice de acidez. O rendimento desta reação pode ser aumentado através da remoção da água na mistura reacional (DEMIRBAS, 2008). A Figura 2 indica a reação de esterificação.

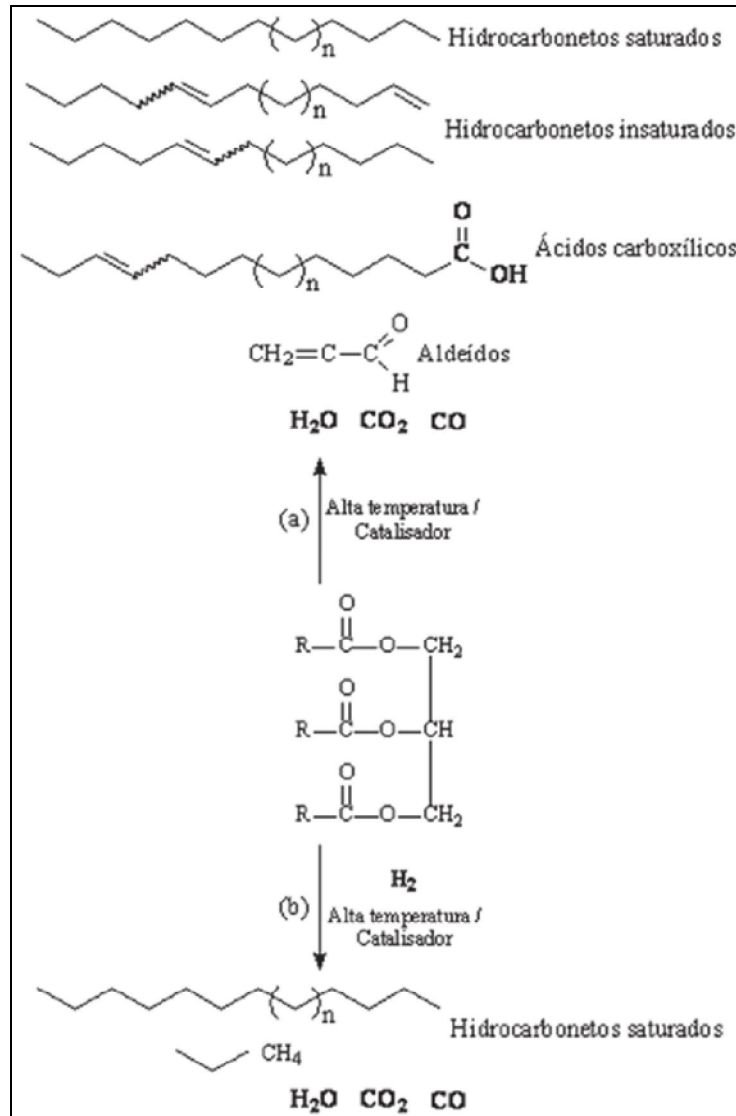


Figura 1: Reação de (a) craqueamento e (b) hidrocrackeamento.
 Fonte: (OLIVEIRA et al., 2008).

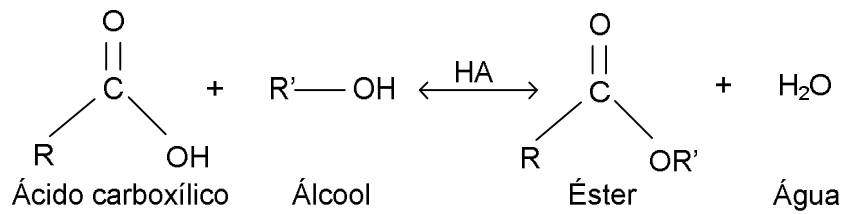


Figura 2: Reação de esterificação de óleos vegetais

A obtenção de biocombustível também pode ser realizada pelo método de transesterificação. Nesta reação, um triacilglicerídeo reage com um álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico produzindo ésteres e glicerol (MA *et al.*, 1999; FUKUDA *et al.*, 2001). A Figura 3 mostra o esquema da reação de transesterificação.

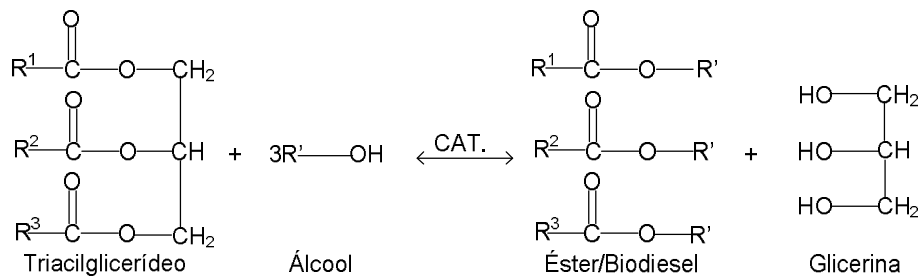


Figura 3: Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo

2.1. Processos de Transesterificação

O Biodiesel é definido quimicamente como um éster de ácido graxo de cadeia longa derivado de fontes de lipídios renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. O uso dos triacilglicerídeos como matéria-prima predominante para a produção de biodiesel provém da relativa facilidade com que são convertidos

em ésteres alquílicos simples por transesterificação química (KNOTHE, GERPEN & KRAHL, 2010).

A reação de transesterificação também pode ser chamada de alcoólise e é caracterizada por uma reação onde um triacilglicerídeo (matéria-prima) reage com um álcool (preferencialmente de cadeia curta), na presença de um catalisador ácido ou básico, produzindo ésteres alquílicos e glicerol. Estes produtos devem ser formados a partir da quebra de moléculas dos triacilglicerídeos. Para que o biodiesel seja considerado especificado pela ANP através da Resolução Nº07/2008, a reação de transesterificação deve ser completa, ou seja, sem a presença de ésteres de glicerol remanescentes, com alta pureza, sem traços de glicerina, catalisador e excedentes de álcool da reação, além de ter que atender a rigorosas análises (ANP, RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 s.d.).

O mecanismo geral é composto por 3 reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários na equação. Sua estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de álcool, mas devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool se faz necessário para aumentar o rendimento de produção dos ésteres alquílicos e permitir a sua fácil separação da glicerina formada (SUAREZ *et al.*, 2007). A Figura 4 indica as três reações consecutivas e reversíveis, onde há a formação de diglicerídeos e éster (i) através do ataque do álcool ao triglicerídeo, em seguida ocorre a formação de monoglicerídeos e éster (ii) como produtos intermediários e, por fim, a formação dos produtos éster e glicerina (iii).

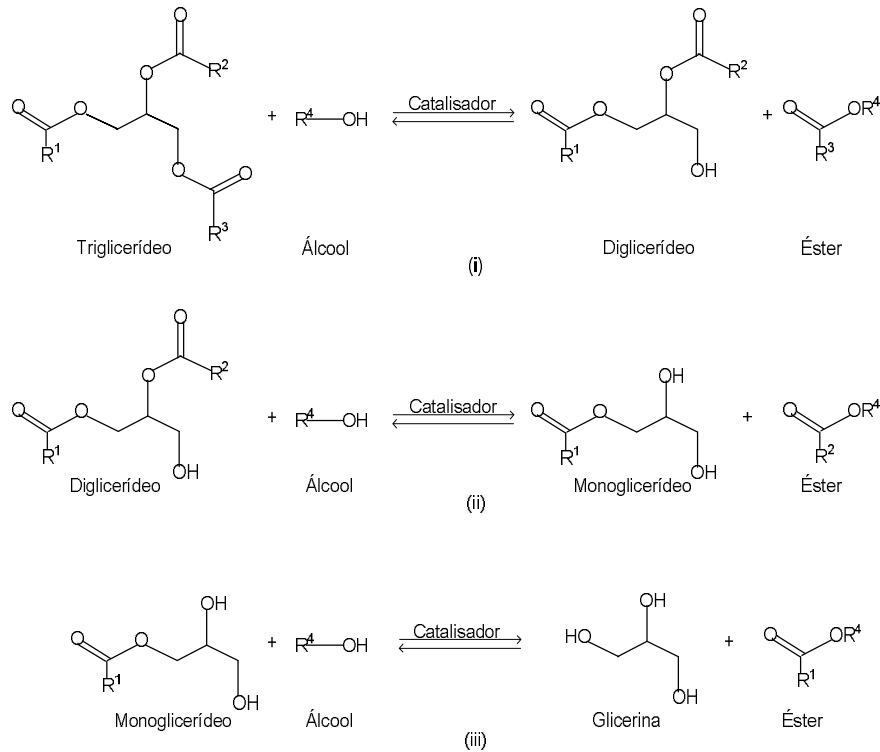


Figura 4: Mecanismo da reação de transesterificação, onde R^1 , R^2 e R^3 são as cadeias do ácido graxo, e R^4 é o grupo alquil do álcool.

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (HANNA, ALI & CUPPETT, 1996; CANAKSI & VAN GERPEN, 1999; ZAGONEL, 2000). O tempo de duração da reação afeta a produção de biodiesel realizada por bateladas, no entanto, deixa de ser uma variável em instalações onde o biodiesel é produzido em regime contínuo (DROWN, COX & WOOD, 1995).

A depender do tipo de catálise aplicada na reação de transesterificação, o mecanismo da reação é alterado. Na Figura 5 é indicado o mecanismo para a reação de transesterificação de triglicerídeos com álcoois utilizando um catalisador

básico. Na reação alcalina, primeiramente, a base reage com o álcool formando um alcóxido (i). Ao se utilizar catalisadores alcalinos (KOH e NaOH) a espécie formada com o alcóxido é a água, que levará a reações secundárias de hidrólise e saponificação (SUAREZ *et al.*, 2007). Em seguida, uma carbonila do triglicerídeo sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme indicado na reação (ii), formando um intermediário tetraédrico onde são formados os diglicerídeos e o éster (ECKEY, 1956; VICENTE, MARTÍNEZ & ARACIL, 2004; SUAREZ *et al.*, 2007). Este composto intermediário desprotona o catalisador e regenera o álcool do diglicerídeo, que se torna apto a reagir novamente, agora com a segunda molécula de álcool. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são formados através deste mesmo método formando na reação final glicerina e éster (ECKEY, 1956; VICENTE, MARTÍNEZ & ARACIL, 2004; SUAREZ *et al.*, 2007; FARIA, 2008).

A reação de transesterificação realizada pela catálise ácida ocorre de forma mais lenta do que a via alcalina, porém a sua utilização se faz necessária quando altos teores de ácidos graxos livres estão presentes nos glicerídeos. Na Figura 6 indica-se o mecanismo para a reação de transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta em meio ácido. Uma carbonila, do triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H^+ , indicado na reação (i), formando um carbocátion. Em seguida, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico do álcool, formando um intermediário tetraédrico (diglicerídeos e éster) indicado na reação (ii). Este composto intermediário regenera o álcool do diglicerídeo e está apto a reagir novamente, agora com a segunda molécula de álcool. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são formados através deste mesmo método formando na reação final glicerina e éster (ECKEY, 1956; VICENTE, MARTÍNEZ & ARACIL, 2004; SUAREZ *et al.*, 2007; FARIA, 2008).

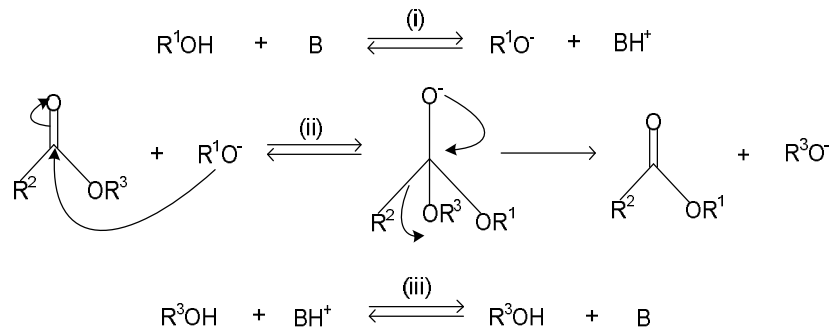


Figura 5: Mecanismo para a reação de transesterificação alcalina, R^2 e R^3 são as cadeias do ácido graxo, e R^1 é o grupo alquil do álcool.

Adaptado de ECKEY, 1956 & SUAREZ et al., 2007

No que se refere ao tipo de catalisador, a reação de transesterificação pode ser conduzida tanto com catalisadores homogêneos quanto com heterogêneos, sendo que a catálise homogênea é mais comum e a mais utilizada. Esta catálise apresenta problemas de processo, como a dificuldade de separação entre o catalisador e o produto na mistura reacional.

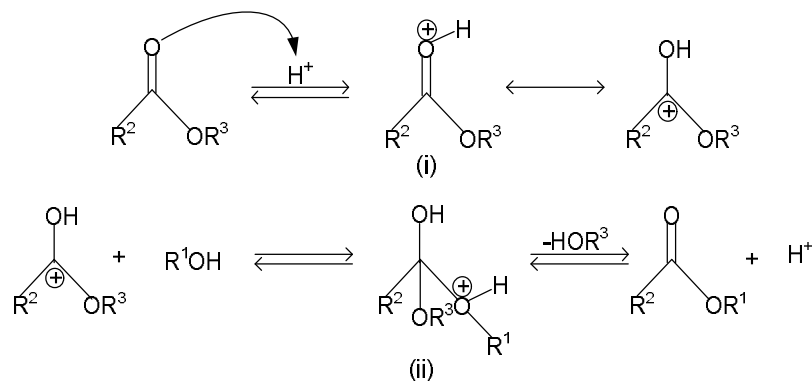


Figura 6: Mecanismo da reação de transesterificação ácida, onde R^2 e R^3 são as cadeias do ácido graxo, e R^1 é o grupo alquil do álcool.

Adaptado de ECKEY, 1956 e SUAREZ et al., 2007

Na catálise homogênea alcalina existe ainda a preocupação com as perdas através da saponificação dos produtos da reação. Outra desvantagem da catálise homogênea é a etapa de purificação dos produtos, que se torna extremamente difícil, já que é necessário retirar o catalisador dos mesmos, além de possíveis emulsões formadas, água e excesso de álcool. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação trouxe vantagens na produção comercial de biodiesel, como a recuperação e a reutilização do catalisador, a eliminação da etapa de purificação, com a consequente redução de efluentes, a necessidade de poucos equipamentos na indústria, a produção de glicerina com teor de pureza mais elevado, entre outras.

2.1.1. Catálise Homogênea

A reação de transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos é uma reação relativamente simples e eficiente, que pode ocorrer à pressão atmosférica e temperaturas amênas, mas possui a desvantagem de formar sabões. A saponificação ocorre devido à presença de água ou ácidos graxos livres no meio reacional e é indesejável, pois diminui o rendimento da transesterificação e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (GRYGLEWICZ, 1999; JULIANA *et al.*, 2005; DEMIRBAS, 2008). Sendo assim, o uso de catalisadores homogêneos em reações de transesterificação envolve um número maior de etapas na produção de biodiesel, elevando os custos com o aumento da produção de resíduos provenientes da purificação do produto e de recuperação da glicerina.

O emprego de catalisadores ácidos leva a uma cinética de reação muito lenta, quando comparada ao uso de catalisadores básicos (PINTO *et al.*, 2005).

Em contrapartida à catálise homogênea, os catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos surgem como alternativas promissoras. Estes catalisadores apresentam como vantagem a facilidade de separação do meio reacional e a possibilidade de serem reutilizados (CHAIYA & REUBROYCHAROEN, 2010; DEHKHODA, SAMART, WEST & ELLIS, 2010; LEE & SAKA, 2010; MUTREJA, SINGH & ALI, 2011).

2.1.2. Catálise Heterogênea

Grupos de pesquisa têm trabalhado o desenvolvimento de sistemas alternativos que minimizem os problemas relativos às etapas finais de produção de biodiesel. Neste contexto, catalisadores heterogêneos foram relatados na literatura para a produção de biodiesel, incluindo argilas, bases orgânicas, complexos metálicos, enzimas, hidrotalcitas, resinas de troca iônica, óxidos, zeólitas e outros (SUPPES *et al.*, 2001; ALBERS *et al.*, 2002; BELAFI *et al.*, 2002; SUPPES *et al.*, 2004; ARZAMENDI *et al.*, 2007; ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2008; BARAKOS, PASIAS & PAPAYANNAKOS, 2008; BENJAPORNKULAPHONG, NGAMCHARUSSRIVICHAI & BUNYAKIAT, 2008).

Os catalisadores heterogêneos simplificam consideravelmente o pós-tratamento dos produtos, são separados facilmente do sistema ao término da reação e podem ser reutilizados (SUPPES *et al.*, 2004). Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não produz sabões por neutralização de ácidos graxos livres (KITAKAWA *et al.*, 2006; KAFUKU *et al.*, 2010), oferecendo a possibilidade de

realizar a transesterificação e a esterificação simultaneamente (FURUTA, MATSUHASHI & ARATA, 2004).

Por outro lado, uma desvantagem do uso de catalisadores heterogêneos é a formação de 3 fases no meio reacional, o óleo, o álcool e o catalisador, o que limita a difusão e pode diminuir a taxa global da reação (MBARAKA & SHANKS, 2006). O problema da dificuldade da transferência de massa é amenizado quando utilizam-se co-solventes, como o tetrahidrofurano (THF), o dimetilsulfóxido (DMSO), o n-hexano e o etanol. Estes co-solventes ajudam na miscibilidade do óleo e do metanol aumentando a taxa global da reação. O uso de catalisadores suportados também pode ajudar, pois fornecem maior área específica e poros para as espécies ativas reagirem com as moléculas de triglicerídeos (ZABETI, DAUD & AROUA, 2009).

Uma das principais vantagens do uso de catalisadores sólidos é o baixo consumo de catalisador. Segundo estudos, para se produzirem 8.000 toneladas de biodiesel, 88 toneladas de hidróxido de sódio seriam necessárias (MBARAKA & SHANKS, 2006), porém somente 5,7 toneladas de um catalisador sólido suportado em MgO seriam suficientes para produzir 100.000 toneladas de biodiesel (DOSSIN *et al.*, 2006).

Por outro lado, o custo de aquisição de catalisadores heterogêneos suportados em óxido de magnésio é elevado quando comparados aos hidróxidos utilizados na catálise homogênea. O custo de aquisição de uma tonelada de MgO é de U\$ 750-1.350 enquanto que para se adquirir a mesma quantidade de NaOH o custo é de U\$ 544,55, tornando a utilização de catalisadores heterogêneos em níveis industriais mais dispendioso (FOB).

Muitos trabalhos têm sido publicados com artigos ressaltando a importância dos catalisadores sólidos para a produção de biodiesel (DI SERIO *et al.*, 2007; SEMWAL *et al.*, 2011). Contudo poucos detalham os estudos cinéticos e os mecanismos da reação de transesterificação utilizando catalisadores sólidos ácidos e básicos.

A química dos catalisadores heterogêneos incluem hidróxidos metálicos, complexos metálicos e óxidos metálicos tais como óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de zircônia, zeólitas, hidrotalcitas e catalisadores suportados (ABREU *et al.*, 2003; JIPUTTI *et al.*, 2006; XIE & HUANG, 2006; GRANADOS *et al.*, 2007; WANG & YANG, 2007; LEE & SAKA, 2010).

Uma fundamentação teórica minuciosa sobre os catalisadores sólidos básicos e sólidos ácidos está apresentada no Anexo 1.

2.1.2.1. Catalisadores sólidos ácido-básicos

Matérias-primas de baixo custo, como óleos usados e gorduras de animais não podem ser convertidos em biodiesel através dos métodos convencionais por causa da elevada quantidade de ácidos graxos livres que criam problemas como a saponificação. Ácidos podem esterificar os ácidos graxos livres, porém as suas baixas taxas de velocidade e limitações quanto ao alto custo os tornam pouco aceitos. Catalisadores heterogêneos têm a vantagem de serem sintetizados e possuírem tanto caráter ácido quanto básico e podem esterificar os ácidos graxos livres e ao mesmo tempo transesterificar os triglicerídeos em biodiesel.

LIN *et al.* (2006) reportaram sínteses de óxidos metálicos mesoporosos mistos de sílica, para a transesterificação de triglicerídeos e simultaneamente a esterificação de ácidos graxos livres em biodiesel. Os autores prepararam os catalisadores mesoporosos à base de silicato de cálcio como catalisadores metálicos mistos, tendo diferentes quantidades de óxido de cálcio. O método de co-condensação foi utilizado para a preparação no qual o brometo de cetilmetil amônio (CTAB) foi fornecido pelo modelo de micelles em reação catalisada por NaOH, tetraetilortosilicato (TEOS) e óxido metálico. O catalisador foi liberado do surfactante (CTAB) através da calcinação a 600 °C por 6 horas. O difratograma de Raios X (DRX) do material não indicou nenhuma presença de CaO no estado sólido e a ressonância mostrou que a estrutura do sólido é similar ao silicato de cálcio cristalino. Estes catalisadores, segundo os autores, podem esterificar o óleo de soja em metanol em 24 horas, a 80 °C, e, também, ácidos graxos livres. Os catalisadores recuperados suportam ser reutilizados por 30 ciclos para a transesterificação e 8 ciclos para a esterificação sem nenhuma perda significativa na atividade catalítica.

LIN *et al.* (2008) sintetizaram cálcio mesoporoso, silicato de magnésio e silicato de bário através do método de co-condensação. Formando um óxido metálico misto básico forte e sílica ácida fraca, com isso a acidez da sílica foi significativamente reforçada. Nos óxidos metálicos de silicatos de cálcio, os sítios encontrados representaram os ácidos de Lewis na sílica, os ácidos de Brønsted foram representados pelo grupo hidroxil na superfície, e os sítios de cálcio representaram a base. Segundo os autores, os três catalisadores possuindo diferentes razões de Ca/Si estavam habilitados para transesterificarem o óleo de soja, resultando em conversões entre 90 e 100 %. A temperatura de reação foi de 80 °C e, para completar a reação, foram necessárias mais de 26 horas. Condições

similares foram encontradas para a esterificação completa de ácidos graxos livres em 24 horas. Todos os catalisadores foram avaliados quanto ao seu reuso, e não perderam a atividade catalítica antes de 20 ciclos.

MACARIO *et al.* (2010) estudaram a produção de biodiesel através de sistemas catalíticos homogêneos/heterogêneos ácido-básicos. O catalisador ácido foi preparado através do procedimento de síntese hidrotérmica. Na preparação do catalisador ácido-base, potássio (K) foi carregado em diferentes materiais através de métodos de troca iônica. Para o carregamento de potássio, os materiais calcinados foram tratados com uma solução de KCl 1M a 80 °C, com a razão de sólido/solução mantida em 0,01 g/mL. As amostras de potássio foram calcinadas novamente a 300 °C por 8 horas. As reações de transesterificação ocorreram entre 100 e 180 °C, razão molar de metanol:óleo de 20:1 e 5 % em peso de catalisador. Ao final da reação, o catalisador foi separado através de centrifugação, lavado com água e secado a 120 °C. Os autores observaram que os catalisadores ácidos fortes sem o potássio, não se mostraram ativos para os triglicerídeos, já o silicato de potássio apresentou resultados superiores. O potássio carregado no catalisador ácido aumentou a conversão de triglicerídeos significativamente, e o carregamento de potássio em determinadas zeólitas apresentou conversões de 97 % dos triglicerídeos. Porém os autores identificaram uma queda expressiva a partir do segundo ciclo do catalisador, e isto foi atribuído à presença de potássio.

A síntese e utilização de catalisadores sólidos ácido-básicos visando a produção de biodiesel possui limitações e, atualmente, grupos de pesquisas têm intensificado os trabalhos nesta área, já que estes sólidos possuem muitas vantagens neste processo e altos rendimentos em ésteres. Estes catalisadores podem catalisar com facilidade matérias-primas com altos teores de ácidos graxos

livres por possuírem sítios ácidos e básicos. Além disso, simultaneamente realizam a esterificação e a transesterificação, no caso da matéria-prima ser ácida. Com base na bibliografia apresentada, o tempo de reação ainda é um fator limitante, aumentando significativamente os custos de processo, contudo são obtidas altas atividades catalíticas e altos rendimentos ao final da reação.

O presente trabalho traz a síntese de um catalisador inovador com características ácidas e básicas, para a produção de ésteres metílicos e etílicos. A bibliografia apresentada indica que ainda existem gargalos na utilização e síntese destes catalisadores. O alto custo de aquisição e síntese é um fator limitante para a utilização destes materiais na produção de biodiesel, contudo, a reação de combustão utilizada como método para a sintetização do aluminato de zinco neste trabalho, é de baixo custo e rápida, quando comparada às demais disponíveis, apresentadas a seguir.

A versatilidade da utilização de catalisadores ácido-básicos é uma das vantagens destes catalisadores, uma vez que podem transesterificar com rapidez e eficácia uma grande variedade de matérias-primas oleaginosas com variações significativas de índice acidez. Os resultados apresentados nesta tese intensificam esta versatilidade, uma vez que os OGR's são fontes oleaginosas com misturas de diversos ácidos graxos, e difíceis de serem identificados. O tempo de reação é outro fator importante na reação de transesterificação e pôde-se verificar através da bibliografia supracitada que é relativamente alto quando comparados com demais catalisadores heterogêneos. Contudo, o aluminato de zinco foi utilizado na reação de transesterificação entre 30 e 120 minutos em presença ou não de dióxido de carbono supercrítico, no presente trabalho, e obtêve rendimentos em ésteres metílicos e etílicos acima da especificação da ANP, de 96,5 %.

2.1.2.2. *Catalisadores enzimáticos*

Considerando os problemas de saponificação durante a reação de transesterificação, a partir de óleos com altos teores de ácidos graxos livres e a baixa taxa de reação nas reações catalisadas por ácidos, muitas pesquisas têm sido realizadas com catalisadores enzimáticos visando um produto final com melhores qualidades. A transesterificação enzimática evita a formação de produtos saponificáveis, ocorrendo em pH neutro e temperaturas baixas. A lipase é a principal enzima utilizada na reação de transesterificação, pelo seu custo relativamente baixo comparado às demais enzimas e por ser capaz de catalisar reações de hidrólise e de transesterificação de triglicerídeos em condições amenas (HUGE-JENSEN, GALLUZO & JENSEN, 1988; GOLÇALVES *et al.*, 1996; OLIVEIRA *et al.*, 1997; SEMWAL *et al.*, 2011).

O comportamento catalítico da lipase *Rhizomucor miehei* (RML) imobilizada em zeólitas foi estudado por MACARIO *et al.* (2007), para a síntese de biodiesel utilizando óleo de oliva, contendo 76 % em peso de ácido oléico, e metanol. Os resultados mostraram que o biocatalisador possui altas capacidades de transesterificar os ácidos graxos do óleo de oliva por muitos ciclos sem perder a sua atividade catalítica, comparada a uma enzima livre. Segundo os autores, os materiais zeolíticos possuem muitos grupos Si-OH, que absorvem a enzima lipase. As reações de transesterificação ocorreram a 40 °C, razão molar de metanol:óleo de 5:1 e 3 horas, com diversas quantidades de catalisador. A conversão do ácido oléico ficou entre 90 e 100 %.

MACARIO *et al.* (2009) estudaram a mesma enzima através do método de sol-gel. O biocatalisador encapsulado foi submetido à reação de

transesterificação da trioleína com metanol. O rendimento máximo encontrado foi de 77 % após 96 horas a 40 °C, com razão molar de metanol:trioleína de 3:1 e 5 % em peso de catalisador.

CABALLERO *et al.* (2009) pesquisaram a enzima lipase de pâncreas de porco (PPL) imobilizada em “sepiolite” e livre para a transesterificação do óleo de girassol com álcool. As condições ótimas de reação tanto para a enzima imobilizada quanto para a livre foi: 40 °C, razão volumétrica de etanol:óleo de 2:1, pH do catalisador 12 contendo 0,01g da PPL livre e 0,5g de sepiolite desmineralizada contendo 0,01g de PPL imobilizada, para a PPL imobilizada. A atividade da PPL expandiu com o aumento do pH e o rendimento de biodiesel máximo encontrado, após 10 horas de reação, foi de 57,7 % e 26,9 % para a PPL imobilizada e livre, respectivamente.

DIZGE *et al.* (2009) testaram lipase imobilizada (*Thermomyces lanuginosus*) em uma matriz polimétrica microporosa nova (MPPM), na reação de transesterificação do óleo de girassol, óleo de soja e óleo de fritura com metanol. A reação de transesterificação se baseou no método de Taguchi, a 65 °C, razão molar de metanol:óleo de 6:1, 250 rpm de agitação e 0,0108 % em peso da lipase imobilizada, por 24 e 5 horas, em reator batelada. Com 5 horas de reação, o melhor rendimento de biodiesel para o óleo de girassol foi 86,9 % utilizando o MPPB em pó. O biocatalisador mais eficiente foi o MPPB em pó para a produção de biodiesel, permanecendo ativo por 10 ciclos.

A utilização de enzimas na produção de biodiesel tem como vantagens a inexistência de rejeitos aquosos alcalinos, menor produção de contaminantes, maior seletividade, bons rendimentos, reutilização em outras reações, além de melhorar a estabilidade e a atividade destas enzimas. Essas vantagens motivam, atualmente, a

realização de pesquisas científicas em todo o mundo, que visem diminuir as principais desvantagens de se utilizar esta metodologia: o alto custo das enzimas puras e os longos tempos de reação requeridos.

2.1.3. Catálise Heterogênea em Fluidos Supercríticos

Um fluido supercrítico é obtido através do aquecimento de um gás, acima da sua temperatura crítica ou da compressão de um líquido acima de sua pressão crítica. A temperatura crítica de uma determinada substância é a temperatura acima da qual a fase líquida não existe independente da pressão. A pressão de vapor de uma determinada substância em sua temperatura crítica é a pressão crítica. Em temperaturas e pressões superiores, porém próximas às críticas, uma substância é identificada como fluido supercrítico.

Os fluidos supercríticos possuem inúmeras propriedades incomuns, sendo elas de líquidos e gases, tais como difusividade e solvatação.

Existe um envolvimento direto entre a densidade de um fluido supercrítico e seu poder de solvatação a qual, devido à sua alta compressibilidade, é extremamente dependente da pressão (CARRILHO, TAVARES & LANÇAS, 2001). A viscosidade de um fluido supercrítico é muito similar a dos gases e com isso ele apresenta boas características dinâmicas.

Os fluidos supercríticos possuem coeficientes de difusão maiores do que em líquidos, porém menores que os gases. Com isso, a transferência de massa é mais rápida e eficiente em meios supercríticos do que em meios líquidos. Ao mesmo tempo, a tensão superficial muito baixa atribui uma adequada penetrabilidade para estes fluidos (CARRILHO, TAVARES & LANÇAS, 2001).

O dióxido de carbono supercrítico tem a densidade próxima à dos líquidos, baixa viscosidade e se difunde como um gás, o que lhe confere excelentes qualidades no processo de transesterificação de um reagente viscoso, como é o caso do OGR. Por causa destas características, os ésteres são facilmente extraídos com CO₂ supercrítico. O CO₂ por ser apolar possui temperatura crítica de 31,04 °C e pressão crítica de 73,8 bar, como pode ser observado na Figura 7.

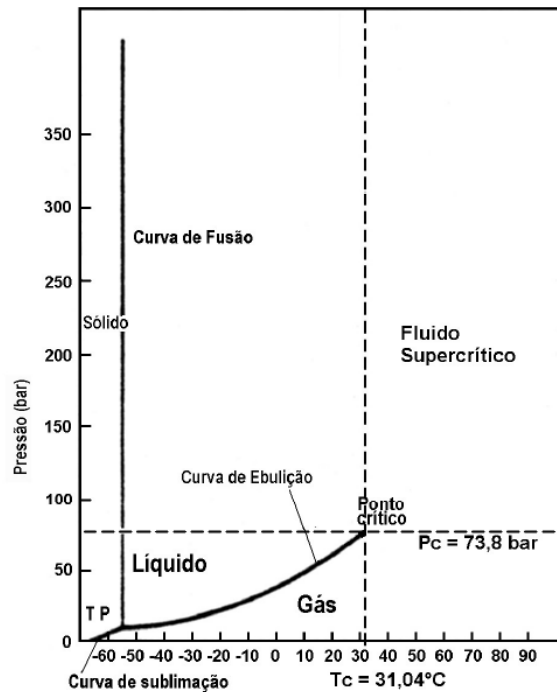


Figura 7: Diagrama de Fases do CO₂

Adaptado de FILIPPIS (2001)

Por ser inerte, o CO₂ não oferece riscos de reações secundárias como oxidações, reduções, hidrólise e degradações químicas. Ainda não é explosivo, não tóxico, a sua polaridade está próxima a do hexano e a do pentano, solventes apolares comumente utilizados em extrações tradicionais por solventes (SAVAGE *et al.*, 1995).

Diversas pesquisas mostraram que várias reações podem ser conduzidas em CO₂ líquido ou supercrítico, sendo obtidas taxas de reação e seletividade

maiores que as obtidas com solventes tradicionais (SAVAGE *et al.*, 1995; BRENNECKE & CHATEAUNEUF, 1998; OLIVEIRA, 2000; OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2001; KNEZ & HABULIN, 2001).

No que diz respeito às reações heterogêneas, muitas das dificuldades ambientais e de engenharia encontradas nos processos convencionais vêm sendo superadas através do uso de fluidos supercríticos no meio reacional (FAHLMAN, 2002). O estudo realizado por PETKOVIC, GINOSAR & BURCH (2005) indicou que o uso do CO₂ supercrítico aumenta o ciclo de vida do catalisador heterogêneo devido à sua baixa viscosidade nestas condições, o que promove uma lavagem efetiva e contínua dos poros.

A produção de biodiesel através da rota supercrítica envolve poucas etapas se comparado com os demais métodos, o seu tempo de reação é substancialmente menor, além de não necessitar etapa de purificação do produto.

O processo supercrítico envolve severas condições (altas temperaturas e altas pressões), equipamentos sofisticados (porém são poucos os equipamentos necessários) e alta demanda energética. Todavia propicia altas conversões em ésteres em curto período de tempo, além de produzir glicerina de alta pureza. O alto custo desse processo se deve às condições de pressão e temperatura, e custo fixo elevado, devido à necessidade de equipamentos para operar a pressões elevadas. A maior parte das pesquisas atuais envolvendo a produção de biodiesel com a utilização de fluidos supercríticos está relacionada à adição de álcool no estado supercrítico, sem a utilização de catalisadores.

Estudos têm reportado o emprego de álcoois em estado supercrítico num processo sem a adição de catalisador, entre eles destacam-se os trabalhos de SAKA & KUSDIANA (2001) e DERMIBAS (2002). Os autores desenvolveram estes estudos

na tentativa de superar o problema da baixa solubilidade do álcool no óleo, que diminui a efetividade da reação. Na reação supercrítica, uma fase homogênea da mistura reacional pode ser formada como resultado da diminuição da constante dielétrica do álcool neste estado (SAKA & KUSDIANA, 2001).

Ainda que as reações que utilizem álcoois supercríticos requeiram menores tempos de reação apresentem maior tolerância na quantidade de água presente na matéria-prima e tornem o processo de purificação do biodiesel muito mais simples, requerem altas razões molares álcool:óleo e, ainda, são conduzidas em altas temperaturas e pressões, aumentando consideravelmente o custo de produção.

Para que a pressão e a temperatura da reação em meio supercrítico sejam diminuídas, diversos estudos indicaram o uso adicional de solventes para diminuir o ponto crítico da mistura e permitir que a reação seja conduzida em condições mais amenas, aumentando a solubilidade mútua da mistura álcool/óleo, reduzindo as limitações de transporte e aumentando a taxa da reação (CAO, HAN & ZHANG, 2005). Diferentes co-solventes foram testados na produção de biodiesel via metanol supercrítico, como o propano (CAO, HAN & ZHANG, 2005), o CO₂ (HAN, CAO & ZHANG, 2005; YIN, XIAO & SONG, 2008; IMAHARA, XIN & SAKA, 2009), o hexano (YIN, XIAO & SONG, 2008; IMAHARA, XIN & SAKA, 2009) e o N₂ (IMAHARA, XIN & SAKA, 2009). O uso de co-solventes na produção de biodiesel utilizando etanol supercrítico foi estudado por ANITESCU *et al.* (2008) e por BERTOLDI *et al.* (2009), ambos propuseram a adição de CO₂ ao meio reacional. Em todos os estudos mencionados o uso de co-solvente levou a uma diminuição das condições operacionais e a altos rendimentos da reação.

2.1.3.1. Transesterificação catalítica em álcool supercrítico

A transesterificação utilizando-se catalisadores heterogêneos em vez de homogêneos vem sendo estudada por diversos grupos de pesquisas, com o objetivo de diminuir custos de processo e de produzir biodiesel de boa qualidade sendo menos danosos ao meio ambiente. Estes catalisadores têm as vantagens de simplificar o processo, além de serem reutilizáveis através de processos simples de separação por filtração (XIE & LI, 2006; LIU et al., 2008; ZABETI, DAUD & AROUA, 2009; FALCÃO, 2010).

DERMIBAS (2007) estudou a metanólise supercrítica do óleo de girassol utilizando óxido de cálcio como catalisador heterogêneo e, segundo o autor, a conversão em ésteres melhora sensivelmente com a presença deste catalisador. A conversão completou-se em praticamente 6 minutos de reação a 252 °C, razão molar álcool:óleo de 41:1 e 3 % de óxido de cálcio em relação ao óleo.

DI SERIO *et al.* (2008) realizaram um estudo de revisão sobre a tecnologia de produção de biodiesel utilizando catálise heterogênea. Os autores citam a produção de biodiesel em escala industrial utilizando uma mistura catalítica de óxidos de zinco e de alumínio, operando entre 200 e 250 °C. Os altos rendimentos em ésteres metílicos e glicerina foram observados com a obtenção de produtos com pureza superior a 98 %.

Não foram encontrados trabalhos que mencionassem a produção de biodiesel em álcool supercrítico com a utilização de catalisador heterogêneo. Observando os trabalhos citados acima, conclui-se que ainda que os resultados sejam satisfatórios e que a qualidade do produto final esteja dentro das especificações previstas na ANP, o custo de produção é substancialmente elevado

em comparação aos demais métodos de produção de biodiesel. É preciso novas pesquisas que possam reduzir os custos, principalmente energéticos, deste processo.

2.1.3.2. Transesterificação catalítica em CO₂ supercrítico

A produção de biodiesel através da rota supercrítica não-catalítica é bastante difundida na bibliografia utilizando a alcoólise supercrítica, porém utilizando o dióxido de carbono supercrítico é muito limitada, atualmente.

RODRIGUES *et al.* (2011) estudaram a produção contínua de biodiesel utilizando CO₂ supercrítico como solvente, metanol, e a enzima *Lipozyme TL IM* como catalisador heterogêneo. As matérias-primas utilizadas foram óleo de girassol residual e óleo de girassol virgem. Os melhores resultados encontrados foram para 20 MPa de pressão, 40 °C de temperatura, tempo de residência de 20 segundos e razão molar de metanol:óleo de 24:1. O rendimento em ésteres metílicos encontrado para as melhores condições ultrapassou os 96 %.

CIFTCI & TEMELLI (2011) estudaram a produção contínua de biodiesel utilizando CO₂ supercrítico com a lipase imobilizada *Novozym 435* como catalisador heterogêneo, metanol e óleo de milho como reagentes. As condições operacionais testadas foram variadas entre 11-35 MPa de pressão, 35 - 63 °C de temperatura, razão de metanol:óleo de 9:1 e taxa de vazão de CO₂ de 0,4-3,6 L/min. Altas conversões foram obtidas tanto para baixas como para altas temperaturas, e as condições ótimas encontradas foram de 19,4 MPa, 62,9 °C, razão de metanol:óleo de 7,03 e 0,72 L/min de CO₂, obtendo conversão de 98,8 %.

VARMA, DESHPANDE & MADRAS (2010) produziram biodiesel em CO₂ supercrítico utilizando catálise enzimática. Óleo de sésame e de mostarda foram testados juntamente com metanol e etanol para a reação de transesterificação e a maior conversão encontrada foi de 70 %.

HAN, CAO e ZHANG (2005) estudaram a produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja utilizando metanol e CO₂ supercrítico como solvente da reação. Segundo os autores, a adição do dióxido de carbono teve o objetivo de diminuir a temperatura de reação, a pressão do sistema e a razão molar de metanol:óleo. As condições ótimas foram de 280 °C de temperatura reacional, razão de metanol:óleo de 24:1 e razão de metanol:CO₂ de 0,1:1; com estas condições foi possível obter rendimentos de 98 % em ésteres metílicos com uma pressão de 14,3 MPa. De acordo com os autores este processo se tornaria viável em escala industrial.

VARMA, DESHPANDE e MADRAS (2010) produziram biodiesel via rota enzimática em CO₂ supercrítico. A máxima conversão encontrada pelos autores foi de 70 % a 50 °C e 10 % de catalisador no meio reacional.

FALCÃO (2010) estudou a produção de biodiesel a partir do óleo de soja em CO₂ supercrítico via rota enzimática, utilizando a lipase *Novozym® 435*. A partir do aparato experimental, o autor encontrou conversões em ésteres etílicos de cerca de 36,4 % a 45,16 °C, 87,4 bar, 5,01 de razão molar de etanol:óleo e 10 % de catalisador. Neste estudo, o autor também informou a perda da atividade catalítica da lipase de 79,5 % após 15 ciclos de reuso do catalisador.

2.1.4. Preparação dos Catalisadores Heterogêneos

A atividade do catalisador pode ser determinada pela velocidade da reação que é catalisada, embora outras medidas de atividade relativa sejam visualizadas, tais como: a temperatura necessária para se atingir uma conversão obtida em condições pré-fixadas das variáveis processuais e o tempo de contato para o qual se obtém, com um dado reator, uma conversão pré-fixada e constantes cinéticas. A formulação do catalisador é também o fator mais importante que determina a sua atividade intrínseca.

A estabilidade do catalisador é de fundamental importância para ter uma vida longa e útil e é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela sua resistência aos diversos processos de desativação, entre os quais a sinterização, conhecida como processo no qual pós com preparação cristalina ou não, uma vez compactados, recebem tratamento térmico, no qual a temperatura de processamento é sempre menor que a sua temperatura de fusão. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base. Para impedir a sinterização do catalisador, com a consequente diminuição da sua atividade e seletividade, suporta-se a fase ativa sobre um material refratário (FIGUEIREDO & REBEIRO, 1989).

Com reagentes líquidos, podem ser utilizados reatores agitados e o catalisador deve ser microparticulado (75-200 μm) para se manter em suspensão no líquido. É fundamental que o catalisador apresente uma elevada resistência à compressão para poder suportar as cargas a que fica sujeito e para evitar a sua desagregação durante cargas e descargas do reator (SANTOS, 2007).

Um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é encontrar sistemas catalíticos alternativos que evitem a formação de emulsões com produtos saponificáveis, que não sejam associados à corrosão e que apresentem alta atividade e longos tempos de vida, podendo ser reutilizados por muitos ciclos.

A catálise homogênea apresenta o inconveniente da difícil separação do catalisador do meio reacional, enquanto que na catálise heterogênea este problema é consideravelmente reduzido. O uso de sólidos insolúveis como catalisadores na reação de transesterificação tem recebido bastante atenção nos últimos anos, principalmente porque minimizam os custos de separação e purificação, tornando o processo mais atrativo.

Os métodos de síntese de catalisadores heterogêneos podem ser melhorados para eliminar processos adicionais associados aos altos custos dos catalisadores homogêneos. Para os catalisadores homogêneos, altas conversões são simples de encontrar em temperaturas de 40-65 °C e em poucas horas de reação (SUPPES *et al.*, 2004).

Na catálise heterogênea, a massa catalítica fica suportada em sólidos, não se dissolvendo nos reagentes durante a reação. Dessa forma, o catalisador não necessita ser separado da fase reacional após a síntese, evitando custos associados a estas operações e a geração de águas residuais, podendo ser reciclados e reutilizados (QUEIROZ & CAPAZ, 2007). Isto minimiza os impactos ambientais e simplifica a produção e purificação em condições moderadas (KAWASHIMA, MATSUBARA & HONDA, 2008).

Devido a estas vantagens, uma grande variedade de catalisadores tem sido estudada tais como metais alcalinos suportados por γ -Al₂O₃, zeólitas e ácidos

orgânicos e inorgânicos suportados em sólidos (QUEIROZ & CAPAZ, 2007). O processo ácido utiliza um sólido ácido como catalisador e é perfeitamente aplicável na transesterificação, principalmente os óxidos metálicos, complexos metálicos, metais ativos carregados em suportes, zeólitas, resinas, membranas e lipases. Alguns destes catalisadores já foram patenteados para a produção industrial, sobretudo para produção de biodiesel utilizando óleo de soja e de canola (KANSEDO, LEE & BHATIA, 2008).

A utilização de sólidos básicos tem muitas vantagens, eliminando etapas para isolar os produtos na operação de processos contínuos. Sólidos básicos incluem zeólitas, óxidos alcalinos e hidrotalcitas. Estes vêm sendo investigados para reações de transesterificação e mais recentemente sólidos de Li dopados com CaO e Hidrotalcitas de Mg têm sido utilizados na transesterificação de gorduras ácidas (NARASIMHARAO *et al.*, 2007).

Diversas variáveis influenciam no curso da reação de transesterificação, entre as quais: razão molar álcool:óleo, temperatura, tempo de reação, concentração do catalisador, presença de água e ácidos graxos livres e tipo de catalisador e seu método de síntese.

A escolha do método de preparação do catalisador é determinante para estabelecer as principais propriedades dos catalisadores, como a atividade, a seletividade, a estabilidade, a resistência mecânica e a condutividade térmica. Quando se pretende preparar um catalisador, necessita-se fazer uma seleção entre os diversos materiais de base e escolher o método de preparação adequado para que o catalisador seja ativo com os reagentes que serão utilizados na reação química.

A preparação do catalisador envolve algumas operações unitárias, cuja ordenação e condições de operação variam conforme se identifica um catalisador mássico ou catalisador suportado.

2.1.4.1. Precipitação

O método de precipitação é utilizado em catalisadores sólidos, permitindo uma mistura mais uniforme, na escala molecular, dos vários ingredientes catalíticos e um maior controle sobre a distribuição de tamanho de poros. O esquema deste método é apresentado na Figura 8.

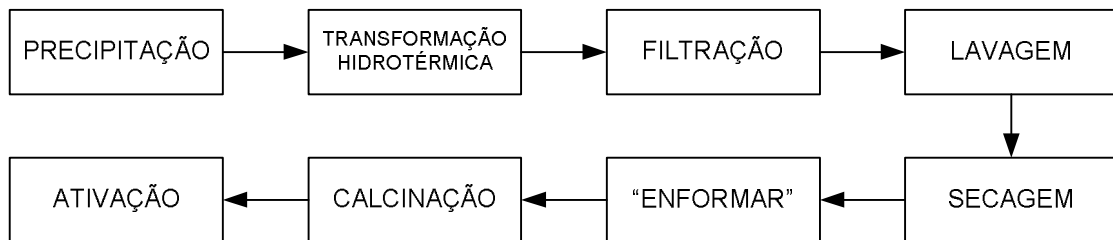


Figura 8: Esquema do método de precipitação

Este método tem a desvantagem de, se dois ou mais compostos metálicos estiverem presentes, poder precipitar em diferentes velocidades ou em sequência, em vez de simultaneamente como deveria ser, afetando assim a estrutura final do catalisador. Outra característica deste método é o tipo de estrutura porosa e a área específica que dependem das condições experimentais, como o pH do meio, a concentração das soluções utilizadas, o tipo de solvente, a temperatura, a velocidade de precipitação, a maturação do precipitado, a lavagem, a secagem e os tratamentos térmicos.

2.1.4.2. Impregnação

Quando se prepara catalisadores por impregnação, o suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, textura e resistência mecânica. Neste caso, a dispersão da fase ativa no suporte, depende da concentração das soluções, do tipo de solvente, da temperatura, da agitação, da secagem e dos tratamentos térmicos. O esquema deste método está ilustrado na Figura 9.

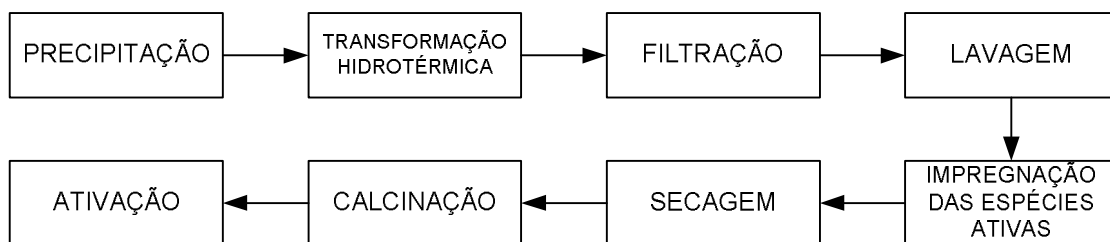


Figura 9: Esquema do método de impregnação

2.1.4.3. Co-precipitação

Este método pode ser realizado com pH variável ou constante. O método de co-precipitação com pH variável consiste na adição de uma solução contendo o hidróxido e o ânion a ser intercalado. Neste caso, é necessário que a precipitação seja realizada em temperatura relativamente baixa para evitar a precipitação de hidróxidos simples.

Para a síntese por co-precipitação a pH constante, uma solução contendo sais dos cátions, é adicionada sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. O pH durante a síntese é controlado e mantido constante através da adição controlada de uma solução alcalina, sob forte agitação à temperatura constante (CREPALDI & VALIM, 1997).

MACEDO *et al.* (2006) realizaram a preparação de novos catalisadores, pelo método de co-precipitação de alumina e óxidos de estanho e zinco e estudaram o uso destes como sistemas catalíticos ativos para a alcoólise de óleos vegetais. A mistura reacional ocorreu em um reator de 50 mL com refluxo de 60 °C e agitação magnética para os tempos programados. O produto obtido foi lavado 3 vezes com água destilada. Os autores observaram que os óxidos metálicos do tipo $(Al_2O_3)_x(SnO)_y(ZnO)_z$ são ativos para a alcoólise do óleo de soja usando diversos álcoois, incluindo os de cadeias ramificadas. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o metanol como álcool, atingindo conversões acima de 80 %, em 4 horas de reação, a 60 °C. Os catalisadores foram recuperados e resistiram por 10 ciclos, atingindo resultados similares.

2.1.4.4. Síntese hidrotérmica

Neste método utilizam-se dois cátions na forma de óxido. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos, no lugar da solução de ácido, utiliza-se o anidrido do mesmo. Esta reação é realizada sempre a altas temperaturas e pressões. Apesar de ser eficiente em certos casos, este procedimento é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples que produzem resultados semelhantes (CREPALDI & VALIM, 1997).

2.1.4.5. Sol-gel

O processo sol-gel envolve a obtenção de uma matriz inorgânica através da formação de um sol e sua transformação em um gel úmido, que após a retirada

do líquido forma o gel seco e poroso que pode ser sinterizado em um sólido denso e amorfo. Aditivos químicos de controle da secagem são adicionados ao sol a fim de reduzir o tempo de processamento durante a etapa da secagem (LENZA & VASCONCELOS, 2002).

MONTEIRO & CRUZ (2004) estudaram a atividade catalítica de diversos catalisadores heterogêneos sintetizados pelo método sol-gel contendo Zr, Co, Cu, Fe, Mo e Na em silício, além de MgO e CaO comerciais, em reações de transesterificação metílica com óleo de soja *in natura*. As reações foram conduzidas em balão de 50 mL de fundo redondo acoplado a um condensador e a mistura foi vigorosamente agitada sob refluxo a 70 °C por 8 horas. De acordo com os autores, os catalisadores à base de Co, Cu, Fe, Mo e Zr não apresentaram atividade catalítica. Diante disto o catalisador à base de Zr foi modificado quimicamente com solução de KOH a 1,2 % (massa/volume), e esta modificação o deixou ativo, chegando a apresentar rendimentos acima de 90 % de ésteres metílicos. Os catalisadores Na₂O-SiO₂ e CaO também se mostraram-se ativos para a transesterificação metílica com óleo de soja apresentando rendimentos de 76 % e 67 %, respectivamente.

Na catálise heterogênea, as variáveis de processo são temperatura, quantidade de catalisador, razão molar de álcool/óleo, tempo de reação e agitação, sendo que as três primeiras contribuem de forma expressiva para o aumento ou para a diminuição do rendimento do biodiesel. É difícil realizar uma anuência entre as variáveis de processo na catálise heterogênea, pelo fato da bibliografia apresentar diversos tipos de catalisadores capazes de se adaptarem à produção de biodiesel. Os catalisadores possuem propriedades físicas e químicas próprias e muito

diferentes entre si. O aumento da razão molar de álcool/óleo favorece a reação, assim como o aumento da temperatura, que contribui para a melhor homogeneidade do óleo no meio reacional álcool e catalisador. Porém o excesso da quantidade de catalisador na reação pode contribuir para problemas como não reagir no meio reacional, formação de produtos secundários e o baixo rendimento de ésteres.

2.1.4.6. Calcinação ou tratamento térmico

As superfícies dos óxidos metálicos em muitos casos são cobertas por dióxido de carbono, água e oxigênio, pela exposição ao ar. Por causa disso a presença de sítios básicos, muitas vezes expostos na superfície, é necessário devido ao pré-tratamento necessitar de altas temperaturas. A natureza dos sítios básicos varia a cada condição de pré-tratamento, juntamente com a remoção do dióxido de carbono e da água. O rearranjo de átomos na superfície e no volume altera a natureza do catalisador e o número de sítios básicos presentes, conforme aumenta a temperatura de calcinação (REFAAT, 2011). A temperatura de pré-tratamento varia com o tipo de reação ao qual o catalisador será exposto (HATTORI, 2001). Se a temperatura aumentar, as moléculas que se encontram nas superfícies serão sucessivamente dessorvidas de acordo com a sua força de interação com os sítios presentes na superfície. As moléculas onde ocorrem interações fracas são dessorvidas com temperaturas mais baixas e as que interagem fortemente são dessorvidas em altas temperaturas.

A atividade do óxido de zircônio carregado com óxido de tungstênio foi estudada por LÓPEZ *et al.* (2007) para investigar o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades catalíticas de ZrO_2/WO_3^{2+} , como um ácido forte e

catalisador sólido, na transesterificação da triacetina. O catalisador mais ativo foi obtido após calcinação a 800 °C com formação de sítios ácidos de Brønsted ($161 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Este catalisador foi ativo tanto para a transesterificação quanto para a esterificação, mesmo com o longo tempo de reação. Por outro lado, RAMU *et al.* (2004) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação sobre o desempenho catalítico do mesmo catalisador, na esterificação do ácido palmítico com metanol. Os resultados indicaram que o catalisador que havia sido calcinado a 500 °C teve a maior atividade.

2.1.4.7. Reação de combustão

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de materiais cerâmicos (REBOUÇAS, 2008).

O método de combustão é autossustentável após o início da reação e atinge altas temperaturas que garantem a cristalização e a formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Sendo assim, considerado simples, o método de combustão não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em escala nanométrica (BARROS *et al.*, 2005). A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa (COSTA *et al.*, 2006b).

A técnica é derivada de conceitos da reação de combustão usados na química de explosivos e propelentes e envolve uma reação redox entre os sais dos metais de interesse e um combustível. As propriedades dos óxidos preparados por este método dependem da natureza do combustível e das condições de combustão. A ureia é considerada um excelente combustível para este tipo de reação tendo baixo poder de redução e produz pouco volume de gases (COSTA, MORELLI & KIMINAMI, 2001).

Este método foi escolhido para a preparação do catalisador utilizado neste trabalho, por ser uma técnica bastante simples e rápida de obtenção de materiais, de dimensões nanométricas e com propriedades físicas e químicas desejáveis, como alta estabilidade térmica, além de custo baixo de produção.

2.1.5. Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$)

A estrutura do espinélio AB_2O_4 foi determinada em 1915 por Bragg e Nishikawa (GRIMES, ANDERSON & HEUER, 1989), na qual A e B representam íons metálicos com carga 2^+ e 3^+ , respectivamente. Esta estrutura consiste em um arranjo cúbico de face centrada (cfc) de íons óxidos (O^{2-}), na qual os íons metálicos ocupam metade dos sítios octaédricos e um oitavo dos sítios tetraédricos intersticiais (WALDRON, 1955) (Figura 10).

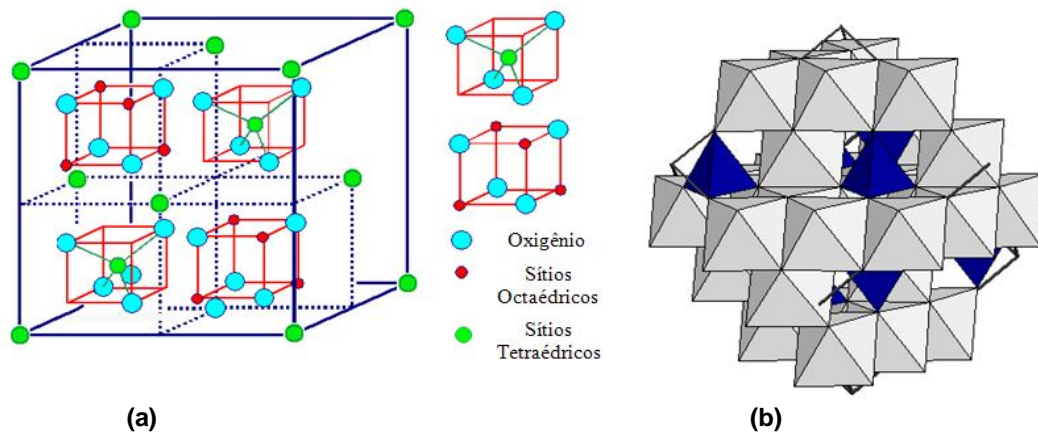


Figura 10: Estrutura de um espinélio (a) arranjo dos íons e (b) arranjo dos sítios

Se todos os sítios tetraédricos são ocupados por íons A e todos os sítios octaédricos por íons B, $A[B_2]O_4$, a estrutura é denominada espinélio normal. Os cátions dentro dos colchetes representam os sítios octaédricos e os cátions fora dos colchetes representam os sítios tetraédricos. Se os sítios tetraédricos são totalmente ocupados por B íons e os sítios octaédricos são ocupados por números iguais dos íons B e A, $B[BA]O_4$, a estrutura é denominada espinélio invertido (WALDRON, 1955; GRIMES, ANDERSON & HEUER, 1989).

As distribuições, normal e inversa, representam distribuições extremas do espinélio. Uma distribuição estatística em que os sítios tetraédricos contêm $1/3$ A e $2/3$ B é definida como aleatória. O parâmetro de inversão, λ , é usado num espinélio de fórmula:



O parâmetro de inversão (λ) possui valores que variam de 0 a 1. Por exemplo, a ferrita $ZnFe_2O_4$ tem parâmetro de inversão $\lambda = 0$ na temperatura ambiente e é um espinélio normal, enquanto que a ferrita $NiFe_2O_4$ possui $\lambda = 1$ e é

um espinélio inverso. Se $\lambda = 2/3$, isto corresponde a uma distribuição completamente aleatória dos cátions entre os dois sítios (AL-HAJ, 2004; NAKATSUKA, NAKAYMA & MIZOTA, 2006).

Em muitos espinélios, os valores do parâmetro de inversão (λ) observados em temperatura ambiente podem variar entre 0 e 2/3 ou 2/3 e 1. Nestes casos, são denominados espinélio predominantemente normal e predominantemente inverso, respectivamente (NAKATSUKA, NAKAYMA & MIZOTA, 2006). O parâmetro de inversão depende não só das espécies que constituem os cátions, mas também da temperatura (WALDRON, 1955; GRIMES, ANDERSON & HEUER, 1989; NAKATSUKA & NAKAYMA & MIZOTA, 2006). A Tabela 1 mostra os parâmetros de inversão (λ) para alguns espinélios.

Tabela 1: Parâmetros de Inversão (λ) de alguns espinélios

M^{3+}/M^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Al^{3+}	0	0,3	0	0	0,75	0
Cr^{3+}	0	0	0	0	0	0
Fe^{3+}	1,9	0,2	1	1	1	0
Mn^{3+}	0	0	0,67	0	1	0
Co^{3+}	/	/	/	0	/	0

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal AB_2O_4 . Este catalisador é encontrado em aplicações na cerâmica industrial devido à elevada performance (COSTA, MORELLI & KIMINAMI, 2001).

O aluminato de zinco é muito utilizado como suporte catalítico e em camadas ópticas. Consiste de um arranjo de empacotamento fechado *cfc* de átomos $Fd3m$, apresentando sítios cristalográficos não equivalentes tetraédricos A e octaédricos B, onde A e B são os sítios de rede ocupados pelos íons bivalentes e trivalentes, respectivamente (BARROS *et al.*, 2005). Diversos métodos de síntese têm sido utilizados para a obtenção de pós com partículas nanométricas de

aluminato de zinco, dentre as quais podem-se citar a síntese hidrométrica, coprecipitação e sol-gel (BARROS *et al.*, 2005).

Entre os métodos químicos, a síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica promissora para a preparação de $ZnAl_2O_4$. Este método é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação e não a partir de uma fonte externa. Por isso, o método de combustão é auto-sustentável após o início da reação. Outra característica importante é que a reação de combustão atinge temperaturas altas o suficiente para garantir a cristalização e a formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases (BARROS *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2006a).

Nesta tese, o $ZnAl_2O_4$ foi escolhido como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel, por se tratar de um óxido do tipo espinélio com características ácidas e básicas, e pela sua estrutura mesoporosa que facilita a adsorção dos reagentes durante a reação de transesterificação a partir de fontes oleaginosas ácidas (ex. OGR). O aluminato de zinco foi sintetizado pelo método de combustão (descrito anteriormente): um método simples, rápido e de custo baixo se comparado aos demais métodos de síntese de catalisadores sólidos insolúveis disponíveis na bibliografia pesquisada. Por se tratar de um sólido mesoporoso, se adapta perfeitamente aos padrões mesoporosos, para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação.

O aluminato de zinco possui inúmeras vantagens: por ser reutilizável, diminui os custos com catalisador na reação (comum na catálise homogênea); por ser sólido insolúvel nos reagentes, é de fácil recuperação, necessitando apenas de

filtração a vácuo e secagem em estufa; não forma emulsão ao final da reação de transesterificação, o que praticamente elimina as perdas de reação.

O caráter ácido da reação de transesterificação com o $ZnAl_2O_4$ reforça a contribuição inédita para a produção de biodiesel, pois os catalisadores ácidos apresentados na bibliografia são de elevado custo, como os heteropoli ácidos e as resinas sulfônicas, além de não apresentarem resultados com altos rendimentos de ésteres.

Nos últimos anos trabalhos têm reportado à síntese do aluminato de zinco através de diversos métodos de sínteses.

WRZYSZCZ *et al.* (2001) sintetizaram o aluminato de zinco através do método de síntese hidrotérmica a partir do acetato de zinco e diferentes tipos de alumínios: nitrato de alumínio e hidróxido de alumínio, com fórmula empírica $Al_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x$. O nitrato de alumínio básico foi obtido através da digestão do metal alumínio em pó em solução aquosa de nitrato de alumínio em elevadas temperaturas (348-358K) por alguns dias. O hidróxido de alumínio foi preparado através da hidrólise do isopropóxido de alumínio em excesso de água, aquecido até 353K. As misturas sintetizadas foram preparadas através de adição controlada de solução de acetato de zinco em solução aquosa de nitrato de zinco básico (S1) ou hidróxido de alumínio (S2), com razão molar de Al:Zn de 2:1. As misturas foram tratadas hidrotermicamente em autoclave por 3 horas a 443K com agitação. A mistura foi em seguida filtrada, lavada e o produto resultante foi extrudado, seco a 413K e por fim calcinado a 873K por 4 horas. A área superficial específica dos catalisadores S1 e S2 foram 184 e 88 m^2/g , respectivamente. Segundo os autores, as propriedades texturais do aluminato de zinco preparado através da síntese hidrotérmica foram próximas às da alumina convencional (Al_2O_3).

GRABOSKA, ZAWADZKI & SYPER (2006) utilizaram o aluminato de zinco preparado através da síntese hidrotérmica, na reação de alquilação da 2-hidroxipiridina com metanol. O catalisador foi preparado através da co-precipitação utilizando uma solução aquosa de amônia em água, adicionada em solução de nitratos de alumínio e zinco. A razão molar de Al:Zn foi de 2:1 e o pH controlado em 9. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água destilada até a remoção dos íons nitrato e em seguida o processo hidrotérmico foi conduzido a 180 °C por 5 horas com agitação constante de resfriamento até a temperatura ambiente. O produto obtido foi lavado com água e condensado, seguido de evaporação em temperatura elevada. O gel resultante foi extrudado, seco, calcinado a 600 °C por 4 horas e transformado em partículas de 0,6 a 1,2 mm. O aluminato de zinco obteve área superficial específica de 155 m²/g antes da calcinação e 85 m²/g após a mesma. Segundo os autores, durante a reação de alquilação, a atividade do aluminato de zinco foi estável.

ZHU *et al.* (2011) sintetizaram a estrutura cúbica-porosa do aluminato de zinco através de um método de solução química simples. Al(NO₃)₂.9H₂O e Zn(NO₃)₂.6H₂O foram adicionados em etilenoglicol a fim de obter uma solução clarificada. Em seguida, um agente protetor NH₄Ac foi adicionado à solução em agitação vigorosa em temperatura ambiente. Após, a mistura foi colocada em autoclave de aço inoxidável com capacidade de 50 mL, e permaneceu a 180 °C por 24 horas. Por fim, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente naturalmente e o precipitado obtido foi coletado para filtração, lavado com etanol absoluto e água destilada por diversas vezes e seco a vácuo em 50 °C por 4 horas. A estrutura do ZnAl₂O₄ identificou a estrutura de um espinélio inverso. A amostra preparada através

do método de solução química obteve uma grande área superficial específica (165,5 m²/g).

FARHADI & PANAHANDHJOO (2010) prepararam o aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) através do método de co-precipitação com soluções aquosas de nitratos metálicos, utilizando amônia como agente precipitante (Zn(NO₃)₂.6H₂O) dissolvida em 10 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada à solução de Al(NO₃)₃.9H₂O dissolvido em 10 mL de água destilada. Uma quantidade apropriada da solução aquosa de amônia foi adicionada à solução menos densa e a mistura foi agitada até a completa precipitação, com pH entre 8 e 9. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada, e seco. O precipitado seco foi calcinado a 600 °C por 4 horas, para obtenção do aluminato de zinco em nanopartículas. A Figura 11 indica o processo de acetilação. A área superficial obtida através do método de co-precipitação foi de 86 m²/g e o tamanho de partícula de 8 nm.

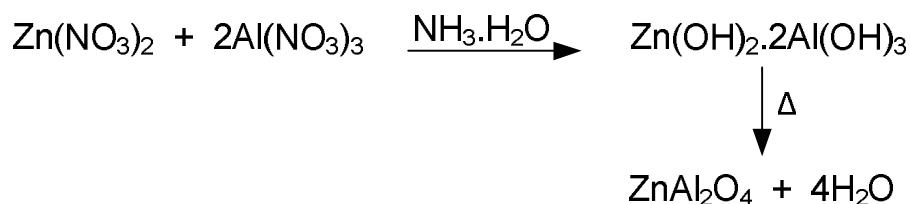


Figura 11: Reação de acetilação proposta por (FARHADI & PANAHANDHJOO, 2010)

OKAL & ZAWADZKI (2011) sintetizaram o ZnAl₂O₄ com grande área superficial através do método de co-precipitação, e o utilizaram para preparar um novo catalisador Ru/ZnAl₂O₄. Os catalisadores foram preparados através da impregnação utilizando o Ru(NO)(NO₃)₃. Os catalisadores Ru/ZnAl₂O₄ exibiram boa atividade na combustão com propano rico em oxigênio e 100 % de conversão foi encontrada a 230 °C.

WEI & CHEN (2006) sintetizaram o aluminato de zinco através da decomposição térmica do gel Zn-Al preparado através do método de sol-gel. As matérias-primas $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %) e etilenoglicol foram dissolvidos em etanol (95 %), e em seguida lentamente foi adicionada uma solução de ácido oxálico (99,8 %) à temperatura ambiente, com agitação constante, utilizando a razão molar de Al/Zn de 2:1. A mistura foi agitada por 24 horas e depois seca a 80 °C por 2 horas em agitação constante. Enquanto a mistura era aquecida, ocorria a reação de poliesterificação e por consequência a formação de um sol homogêneo. O sol homogêneo foi aquecido a 120 °C até a formação de um gel e, em seguida, seco e transformado em pó. O material resultante foi calcinado a 700 °C por 5 horas. Os autores encontraram tamanhos de partícula entre 15 e 20 nm e a área superficial específica de 58 m²/g.

DAVAR & SALAVATI-NIASARI (2011) sintetizaram o aluminato de zinco como espinélio através do método sol-gel modificado. O complexo $\text{Zn}(\text{en})_2^{2+}$ foi dissolvido em éter monoetílico dietilenoglicol e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e esta solução foi aquecida a 60 °C por 2 horas. Posteriormente, foi adicionado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em éter monoetílico dietilenoglicol. A solução foi aquecida a 80 °C por 2 horas, para remover o excesso de solvente e, em seguida, continuou a ser aquecida por 120 °C durante 1 hora, a fim de formar o gel. O gel foi tratado termicamente a 230 °C por 1 hora, e o pó resultante foi considerado como precursor. Este catalisador foi tratado nas temperaturas entre 350 e 550 °C, em ar num forno, e resfriado até a temperatura ambiente. Os autores verificaram que a estabilidade do aluminato de zinco sintetizado através deste método aumentou em comparação com os demais métodos de síntese e a temperatura mínima de calcinação deve ser em torno de 550 °C.

QUINTANA-SOLORZANO *et al.* (2008) prepararam o aluminato de zinco através do método sol-gel e o utilizaram como aditivo para a redução de enxofre na gasolina, a partir do craqueamento com alimentação de alto teor de enxofre em reator de bancada de leito fixo. Os resultados identificaram uma redução de até 35 % de enxofre na gasolina incluindo o benzotiofeno, e até 50 % excluindo-o quando se utilizaram blendas de zinco-aluminatos como catalisador base. Este estudo mostrou também que sólidos com acidez de Lewis altas são bastante eficientes para a redução de enxofre da gasolina.

VAN DER LAAG *et al.* (2004) prepararam o aluminato de zinco através de 3 diferentes rotas: síntese do estado sólido, co-precipitação e sol-gel. Na síntese do estado sólido, quantidades equimolares de óxido de zinco e γ -alumina foram adicionados em um container de plástico. Água destilada foi adicionada e a mistura foi agitada. Após evaporação, a mistura foi seca a 110 °C por 2 horas e na sequência os grandes aglomerados formados foram pulverizados. A mistura foi separada em 3 bateladas e cada batelada foi aquecida em ar a 1000 °C por 8 horas, 800 °C por 8 horas e 800 °C por 12 horas, respectivamente. Após o aquecimento, as bateladas foram secas por 1 hora a 110 °C. No método de co-precipitação, uma quantidade equimolar de nitrato de zinco e de alumínio foram dissolvidos em uma solução de ácido nítrico (pH=2). Uma solução de 16 % de amônia foi adicionada lentamente e um quelato foi formado. O quelato foi seco por 20 horas e, na sequência, seco novamente a 50 °C por 68 horas e a 110 °C por 20 horas. O pó resultante foi dividido em 3 bateladas. As amostras foram aquecidas a 1000 °C por 8 horas, 800 °C por 10 horas e 800 °C por 12 horas, respectivamente. Em seguida, foram secas a 110 °C por 1 hora e a 300 °C por 6 horas, a fim de remover os nitratos. A síntese do aluminato de zinco através do método de sol-gel foi com

cloreto de alumínio e zinco, dissolvidos em água. Posteriormente, uma quantidade de gelatina foi dissolvida em água com agitação e aquecimento para se obter uma mistura homogênea. A solução com gelatina foi adicionada à solução de cloretos, com aquecimento e agitação até se obter uma solução homogênea, seguido de resfriamento em refrigerador a 4 °C por 30 minutos. O gel resultante foi colocado por 96 horas à temperatura ambiente e seco a 180 °C por 40 horas. Para retirar a gelatina, o gel seco foi posto em cadinho de alumina e aquecido até 400 °C, e mantido a esta temperatura por 7 horas. Após resfriamento, o pó foi novamente aquecido a 800 °C e mantido por 12 horas.

LI, ZHANG & LEE (2007) sintetizaram o aluminato de zinco através de uma reação equimolar de ZnO e Al₂O₃ em cloretos alcalinos (LiCl, NaCl, KCl). A formação do ZnAl₂O₄ começou a 700 °C em LiCl e a 80 °C em NaCl e KCl. Com o aumento da temperatura, a quantidade do aluminato de zinco nos pós resultantes também aumentava, com o decréscimo de ZnO e Al₂O₃. O catalisador sintetizado manteve o tamanho e a morfologia da alumina original, indicando que o mecanismo de formação do modelo foi dominado pela formação do aluminato de zinco através da síntese de sal fundido.

Diversas publicações indicam o uso de aluminas como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. NOIROJ, LUENGNARUEMITCHAI & JAI-N (2009) reportaram o catalisador KOH/Al₂O₃ na transesterificação do óleo de palma e com 25 % em peso de KOH dopado em alumina conseguiram 91,07 % de rendimento em biodiesel. BENJAPORNKULAPHONG, NGAMCHARUSSRIVICHAI & BUNYAKIAT (2008) também realizaram a transesterificação utilizando aluminas suportadas em óxidos metálicos básicos, e encontraram rendimento mássico acima de 90 %, porém a quantidade de catalisador chegou a 20 % em peso.

O inconveniente dos materiais alcalinos na reação é que uma grande quantidade do mesmo pode provocar saponificação na reação, já que este é solúvel no álcool.

Com relação à produção de biodiesel com o aluminato de zinco, ainda existe um trabalho reportado em periódicos (PUGNET *et al.*, 2010), que utiliza diretamente o aluminato de zinco para produzir biodiesel, porém os autores sintetizam o mesmo através de outra rota. Este catalisador pode ser sintetizado por diversos métodos, como já visto, e tem uma elevada atividade catalítica, além de sítios ácidos e básicos de Lewis. Adicionado às grandes áreas superficiais específicas e tamanhos de partículas em escala nanométrica, este catalisador se mostra promissor na produção de biodiesel, como mostrado nas demais seções desta tese.

3. TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA SEM CO₂ SUPERCRÍTICO

3.1. Materiais e Métodos

O aluminato de zinco foi sintetizado através do método de combustão para ser empregado como catalisador heterogêneo no processo de produção de biodiesel através das rotas etílica e metílica. A síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica promissora para a preparação de ZnAl₂O₄. Esta técnica é simples, utiliza uma reação química rápida e exotérmica para formar o material, produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e partículas com tamanhos bem pequenos em curto período de tempo, que se adaptam perfeitamente aos padrões utilizados na bibliografia para a produção de biodiesel através da reação de transesterificação.

O caráter ácido e básico da reação de transesterificação com o ZnAl_2O_4 reforça a contribuição inédita para a produção de biodiesel, se for possível, pois os catalisadores ácidos apresentados na bibliografia são de elevado custo, além de não apresentarem resultados com altos rendimentos de ésteres.

O ZnAl_2O_4 foi sintetizado no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), localizado no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia e coordenado pela Professora Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade.

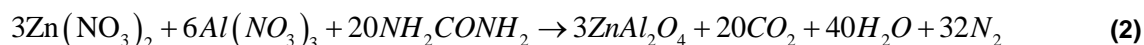
O catalisador foi caracterizado quanto às propriedades físicas e texturais de acordo com os seguintes ensaios:

- Difração de raios-X (DRX);
- Espectrometria de infra-vermelho (FTIR) e Microscopia Raman;
- Densidade e Porosidade por Picnometria de Hélio (He);
- Área Superficial Específica (BET);
- Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTG);
- Dessorção termo-programada de amônia e de dióxido de carbono (TPD NH_3 e TPD CO_2);
- Redução à temperatura programada (TPR);
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Os testes foram realizados no Instituto de Química da UFBA e na Universidade de Birmingham (Birmingham, Inglaterra/UK).

3.1.1. Metodologia de Síntese do $ZnAl_2O_4$

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) foi sintetizado através do método de combustão. A reação química de formação do espinélio (produto desejado) é a seguinte:

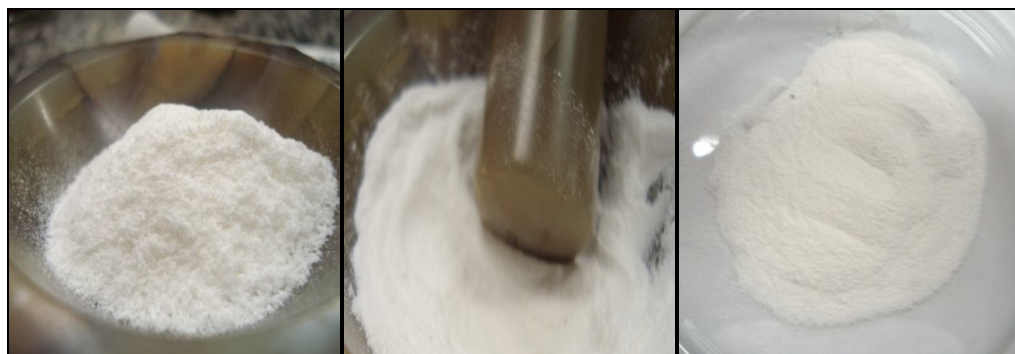


Em um cadinho de porcelana, com auxílio de um bastão de vidro, dissolveu-se $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e ureia. Após a completa dissolução dos cristais, o cadinho com a mistura homogênea foi inserido em uma mufla e aquecido até cerca de 400 °C a uma taxa de aquecimento de 25 °C/min até o início da reação de combustão. A temperatura da mufla permaneceu constante a 500 °C por 20 minutos para eliminar qualquer resquício de materiais voláteis e, em seguida, o aquecimento foi desligado permitindo que a mesma alcançasse a temperatura ambiente. Em seguida, o catalisador foi triturado e peneirado em peneira de 100 mesh (0,149-0,105 mm) (Figura 12).



Figura 12: Aluminato de zinco após a reação de combustão

Em seguida, o aluminato de zinco foi triturado (Figuras 13a, e 13b), peneirado em peneira de 100 mesh (Figura 13c), pesado e armazenado para posteriores análises e procedimentos experimentais.



(a)

(b)

(c)

Figura 13: Etapas de trituração e peneiração do catalisador

3.1.2. Caracterização do ZnAl_2O_4

O ZnAl_2O_4 foi caracterizado quanto às suas propriedades físicas e texturais conforme citado adiante.

3.1.2.1. Difratogramas de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para revelar a estrutura do material sintetizado, já que esta análise indica resultados qualitativos, além de que a análise é não-destrutiva. O catalisador foi caracterizado quanto à formação do espinélio através da difração de Raios-X (DRX) em um difractômetro Shimadzu modelo XRD 6000, utilizando radiação de $\text{Cu K}\alpha$ com Ni filtrado com variação de $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, em 2θ com taxa de variação de $20\text{-}60^\circ$.

3.1.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção do sólido foram obtidos com o espectrômetro Spectrum BX (perkin Elmer) a partir de pastilhas de KBr com uma amostra diluída do aluminato de zinco, no Laboratório de Catálise (LabCat) na UFBA.

3.1.2.3. Microscopia Raman

Os espectros Raman do material foram obtidos utilizando o Microscópio Raman confocal Witec Alpha 300R (LDT Oriel, UK) operando a 0,3W de frequência simples de 785 nm com laser díode (Toptica Photonics, Germany) e o espectrógrafo monocromador da Acton SP2300 (Princeton Instruments, USA) em número de onda entre 0 e 3000 cm^{-1} , usando o tempo de integração de 1 segundo. Esta técnica é complementar à FTIR, utilizada para a identificação do material e este método é não destrutivo.

3.1.2.4. Densidade e Volume de Poros por Picnometria de Hélio

O aluminato de zinco foi caracterizado fisicamente quanto a sua densidade média, real e quanto ao volume de poros. A densidade real da amostra foi avaliada utilizando o Picnômetro AccuPyc II 1340 da (Micromeritics, UK), operando com um volume de 1 cm^3 de amostra em uma câmara. A câmara e a amostra foram purgadas com gás hélio até que todo o ar fosse removido da mesma. Os valores reportados foram analisados em 30 medidas consecutivas. As análises de densidade

foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade de Birmingham.

3.1.2.5. Área Superficial Específica (BET)

Os parâmetros estruturais do ZnAl_2O_4 foram obtidos de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K conduzidos em um porosímetro automático da marca MICROMETRICS, modelo ASAP 2020, no Instituto de Química da UFBA, conectado a um microcomputador.

A amostra foi desgaseificada a 350 °C no vácuo durante 3 horas antes da análise. A análise de BET é utilizada como modelo padrão de determinação de áreas superficiais de sólidos, utilizando N_2 como adsorbato a 77K (GUO & LUA, 2002; TOMASZEWSKI *et al.*, 2003; GONZÁLEZ-GARCIA *et al.*, 2004).

3.1.2.6. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise térmica diferencial (DTG)

A análise térmica do aluminato de zinco foi avaliada através da análise termogravimétrica (TG) e pela análise térmica diferencial (DTG), utilizando o TG 209 F1 da Netzsch. A taxa de ar foi de 50 mL/min com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 120 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Em seguida a uma taxa de 10 °C/min, o aquecimento continuou até 1000 °C, permanecendo por 20 minutos nesta temperatura. Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Engenharia de Reações da Universidade de Birmingham.

3.1.2.7. Dessorção Termoprogramada (TPD)

Os sítios ácidos, básicos e a distribuição da força ácida e da força básica do ZnAl_2O_4 foram avaliados através do método da dessorção termoprogramada de amônia (TPD NH_3) e de dióxido de carbono (TPD CO_2) de acordo com o seguinte procedimento. As amostras foram avaliadas entre 20 e 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando o sistema com o aparelho Chemsorb 2720, com sistema Pulse Chemisorption (Micromeritics). A amônia foi o gás utilizado para ser quimissorvido no TPD de NH_3 e o dióxido de carbono foi o gás utilizado para ser quimissorvido no TPD de CO_2 , de forma que os sítios ativos ácidos e básicos do catalisador fossem determinados.

3.1.2.8. Redução à Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR foram realizadas em um sistema convencional Chemisorption II 2920 da Micromeritics, utilizando uma mistura de 10 v% de hidrogênio em argônio, com 50 mL/min, e temperatura entre 28 e 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.1.2.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no XL30 ESEM FEG utilizando uma voltagem de aceleração de 20,0 kV, no Instituto de Metalurgia da Universidade de Birmingham.

3.1.3. Aparato Experimental

As reações de transesterificação foram realizadas em condições subcríticas do agente transesterificante, numa faixa de pressão entre a atmosférica e 70 bar.

Os experimentos foram realizados em duplicatas, variando-se a temperatura entre 60 e 200 °C, quantidade de catalisador entre 1 e 10 % em peso em relação à quantidade de óleo inicial, 700 rpm de agitação, e razão molar de álcool:óleo de 40:1 em 2 horas de reação. Após a reação, o catalisador foi recuperado por meio de filtração a vácuo e secagem em estufa a 50 °C e reutilizado por 2 ciclos, com o objetivo de verificar a sua atividade e estabilidade catalítica. O biodiesel foi caracterizado de acordo com a DIN EN 14105, em Cromatógrafo Gasoso 3800A (Varian), de acordo com o método descrito adiante.

A Figura 14 mostra a foto do reator utilizado na produção de biodiesel. O reator possui um controlador de agitação, temperatura e pressão.

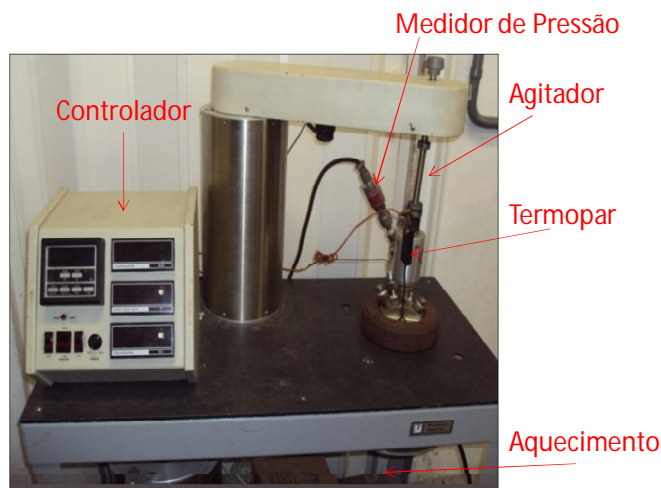


Figura 14: Reator utilizado em condições subcríticas

3.1.4. Pré-tratamento da Matéria-Prima (OGR)

O OGR recebido no Laboratório de Energia e Gás da Universidade Federal da Bahia, por meio de doações de restaurantes, hospitais e estabelecimentos comerciais, passou por um pré-tratamento. O objetivo do pré-tratamento do óleo foi retirar materiais sólidos, água e materiais que causariam saponificação no mesmo.

O procedimento utilizado foi primeiramente filtração com papel filtro, para a retirada de materiais sólidos provenientes de frituras, seguido de neutralização com hidróxido de potássio e água aquecida, para remover impurezas (pH final 7), e secagem a 120 °C para eliminar a água.

3.1.5. Reação de Transesterificação

Todos os experimentos foram realizados em reator Parr de aço inoxidável com capacidade de 1000 mL. As condições de reação foram estabelecidas através de estudos preliminares que incluíram testes de bancada e revisão da bibliografia. As variáveis de processo avaliadas nas reações de transesterificação foram quantidade de catalisador, temperatura reacional e razão molar de metanol:óleo e etanol:óleo que foi primeiramente estudada e testada para em seguida ser fixada, como será observado no ítem Resultados e Discussão. O tempo reacional foi fixado em 2 horas.

A variável razão molar de álcool:óleo foi testada experimentalmente de acordo com os trabalhos que indicam que as razões molares de álcool:óleo entre 6:1 e 60:1 são necessárias para a obtenção de rendimentos/conversões em ésteres

entre 20 e 95 % (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; CARMA Jr *et al.*, 2009; ALONSO *et al.*, 2010; DEHKHODA, WEST & ELLIS, 2010; ETERIGHO, LEE & HARVEY, 2011), para em seguida ser fixada em 40:1.

A temperatura foi testada entre 60 e 200 °C, e a quantidade de catalisador entre 1 e 10 % em peso em relação à quantidade de óleo inicial.

A Tabela 2 apresenta os 15 experimentos realizados em duplicatas na UFBA, tanto para o metanol quanto para o etanol, em 3 ciclos de reutilização do $ZnAl_2O_4$, sendo o primeiro ciclo com o catalisador puro e os dois ciclos seguintes com o mesmo recuperado.

O etanol anidro (99,9 % de pureza) e o metanol (99,9 % de pureza) foram adquiridos da Synth[®].

Tabela 2: Condições de Reação

Variáveis				
Exp.	%cat.	Álcool:Óleo	Tempo(h)	Temp.(°C)
1	1	40	2	60
2	5,5	40	2	60
3	10	40	2	60
4	1	40	2	70
5	5,5	40	2	70
6	10	40	2	70
7	1	40	2	100
8	5,5	40	2	100
9	10	40	2	100
10	1	40	2	150
11	5,5	40	2	150
12	10	40	2	150
13	1	40	2	200
14	5,5	40	2	200
15	10	40	2	200

3.1.6. Caracterização do Biodiesel

Ao final de cada reação, após a recuperação do catalisador do meio reacional por filtração, os produtos foram transferidos para uma centrífuga NT860 da Bunker com velocidade de 1000 rpm, a fim de retirar a glicerina do processo através da diferença de densidade entre os componentes da mistura. Em seguida, o biodiesel foi seco em rota-evaporador para a retirada do excesso de álcool.

Os ésteres metílicos e etílicos foram caracterizados de acordo com as técnicas descritas a seguir:

3.1.6.1. *Espectroscopia na Região do Infravermelho com*

Transformadas de Fourier: O objetivo da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve uma frequência característica de radiação na região do IV. Esta técnica bastante utilizada permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido. Algumas das vantagens desta técnica são: a facilidade de preparação da amostra e a possibilidade do uso de amostras sólidas, líquidas e gasosas. Os espectros de absorção em estado líquido foram obtidos em espectrômetro Spectrum BX (Perkin Elmer).

3.1.6.2. *Ressonância Magnética Nuclear Protônica:* Os experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (300 MHz) foram realizados à temperatura ambiente, no equipamento GEMINI 300 da

Varian, localizado no Instituto de Química da UFBA. As amostras diluídas no solvente CDC13, e o padrão (solvente deuterado) foram tabulados através de espectros na ordem quanto ao número de núcleos, multiplicidade e constante de acoplamento (J) em Hz e os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em ppm.

3.1.6.3. *Análise Cromatográfica:* As alíquotas de biodiesel foram diluídas em butanotriol (Padrão Interno diluído em Piridina P.A.), N-Metil-N-trimethylsilyltrifluoroacetamida grau de derivatização (MSTFA), tricaprina (Padrão Interno diluído em Piridina P.A.) e n-heptano (solvente). As soluções obtidas foram analisadas quanto aos teores mássicos de mono-, di-, e tri-glicerídeos, em cromatógrafo gasoso (CG) CP3800A Varian Chrompack, de acordo com a DIN EN 14105. A coluna utilizada na caracterização do biodiesel foi Ultimet VF 5HT com 30 metros de comprimento (30 m x 0,32 mm x 0,10 μ m). O método de análise seguiu a norma DIN EN 14105 utilizando o gás de arraste hélio (He) (3 mL.min⁻¹) e o cromatógrafo equipado com detector de ionização de chamas. O programa de temperatura da coluna foi o seguinte: temperatura inicial de 50 °C com a primeira taxa de aquecimento de 15 °C/min até 180 °C a segunda taxa de aquecimento de 7 °C/min até atingir 230 °C e a terceira taxa de aquecimento de 30 °C/min até 380 °C, somando-se um tempo de aquecimento de 10 minutos.

3.2. Resultados e Discussão

3.2.1. Caracterização do ZnAl_2O_4

O aluminato de zinco foi sintetizado através do método de combustão utilizando nitratos de alumínio e de zinco P.A., como reagentes e ureia como combustível. As quantidades estequiométricas dos nitratos metálicos e da ureia foram calculadas utilizando-se as valências totais de oxidação e de redução dos componentes, e foram utilizados como coeficientes numéricos para o equilíbrio estequiométrico, de modo que a máxima energia fosse liberada na reação de combustão (COSTA *et al.*, 2006a).

3.2.1.1. Difratoograma de Raios-X (DRX)

A Figura 15 apresenta os resultados da análise de DRX nas amostras de ZnAl_2O_4 puro, recuperado do 1º ciclo (rec1, catalisador recuperado uma vez) e do 2º ciclo (rec2, catalisador recuperado duas vezes) da reação de transesterificação realizadas em condições subcríticas. Os espectros apresentaram picos bem definidos e identificaram a fase única espinélio com alto grau de cristalização, estando conforme o esperado e de acordo com a bibliografia estudada.

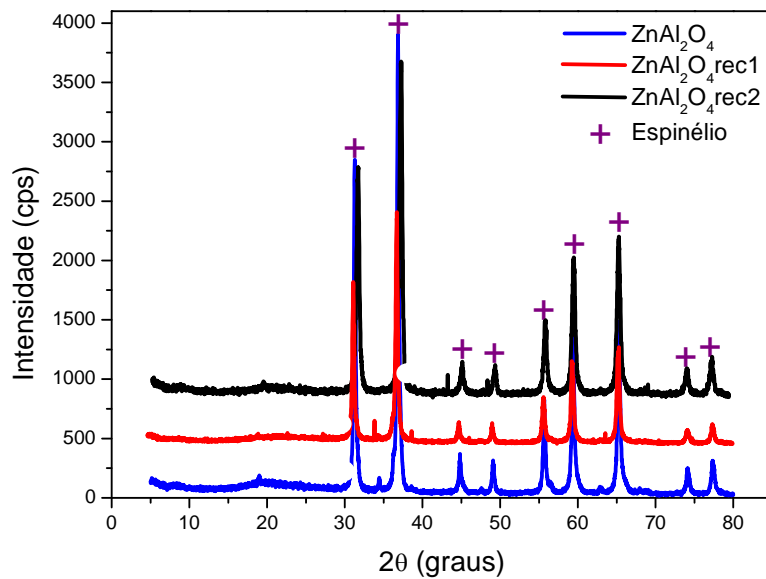


Figura 15: Difratoograma de Raio-X do ZnAl₂O₄ puro e recuperado

Em todas as amostras analisadas foram identificados picos de difração bem definidos e com elevado grau de cristalização, característicos da fase majoritária com estrutura do tipo espinélio (JCPDS 05-0669). Foram identificados 8 picos (31,3; 36,9; 44,9; 55,6; 59,4; 65,2; 74,1 e 77,3 em 2θ) que estão em acórdância com o acervo bibliográfico (WRZYSZCZ *et al.*, 2001; VAN DER LAAG *et al.*, 2004; BARROS *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2006a; GRABOSKA, ZAWADZKI & SYPER, 2006; WEI & CHEN, 2006; FARHADI & PANAHANDEHJOO, 2010; OKAL & ZAWADZKI, 2011).

Alguns autores citam a formação de uma fase secundária de óxido de zinco (ZnO) para calcinações do aluminato de zinco abaixo de 700 °C, através dos métodos de síntese de co-precipitação e sol-gel (WEI & CHEN, 2006). A formação de uma fase secundária no aluminato de zinco pode ser indesejada. Portanto, é necessário que este catalisador quando sintetizado através de outros métodos (que não o de combustão) seja calcinado a temperaturas muito altas para que seja

possível a obtenção de uma fase cúbica única do tipo espinélio, como reportado acima.

3.2.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 apresenta os espectros de FTIR do ZnAl_2O_4 puro, juntamente com o recuperado 1 vez ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{rec1}$) e 2 vezes ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{rec2}$) da reação de transesterificação em condições subcríticas. A recuperação do catalisador e o seu reuso são importantes etapas em escala industrial, já que a reutilização de um catalisador heterogêneo cuja síntese possui baixo custo e requer equipamentos simples, geram economia à indústria. O espectro do ZnAl_2O_4 puro indicou duas bandas fortes entre 670 e 560 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos Al-O e O-Al-O, bandas de vibração características dos grupos AlO_6 presentes na estrutura do espinélio, e duas bandas entre 450 e 700 cm^{-1} , características dos modos vibracionais dos grupos tetraédricos e octaédricos, congruentes com a bibliografia pesquisada (NAKAMOTO, 2009; FARHADI & PANAHANDEHJOO, 2010).

O catalisador foi recuperado da mistura reacional através de filtração à vácuo e secagem em estufa a 50 °C, sem a utilização de solventes para a extração de materiais orgânicos adsorvidos no catalisador antes do seu reuso. Por este motivo, bandas características para os produtos da reação de transesterificação podem ser observadas nos dois ciclos de recuperação do catalisador.

Uma banda forte entre 3600 e 3200 cm^{-1} , característica do estiramento OH, e duas bandas entre 3000 e 2850 cm^{-1} indicam a presença do grupo alcano (CH). Duas bandas entre 1465 e 1375 cm^{-1} características de CH_3 e CH_2 , indicam a

presença de glicerol nos catalisadores recuperados ZnAl_2O_4 rec1 e ZnAl_2O_4 rec2, estando assim de acordo com a bibliografia (NAKAMOTO, 2009).

Por outro lado, as bandas entre 1750 e 1730 cm^{-1} e 1300 e 1000 cm^{-1} , respectivamente, correspondem aos estiramentos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$ sugerindo a presença do grupo éster no catalisador poroso. Resultado este esperado, já que o catalisador não passou por nenhum processo de purificação após o seu uso na reação de transesterificação. Vibrações características de ácidos carboxílicos (RCOOH) sugerem ainda que a matéria-prima (OGR) não foi completamente convertida em éster.

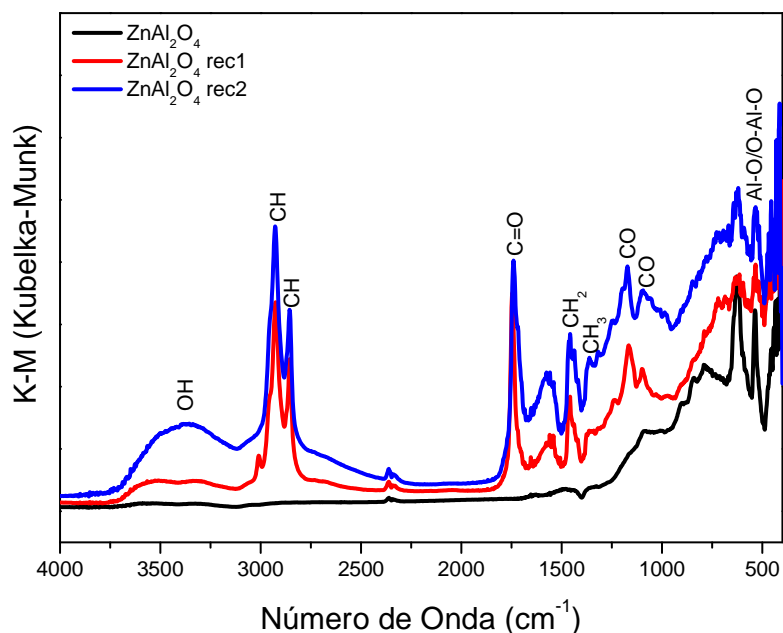


Figura 16: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do ZnAl_2O_4

3.2.1.3. Microscopia Raman

O ZnAl_2O_4 em pó, sintetizado através do método de combustão, foi submetido a esta análise, como complemento da FTIR, na Universidade de Birmingham (Inglaterra). De acordo com Li *et al.*, 2011a, em óxidos cúbicos do tipo

espinélio (AB_2O_4), bandas acima de 600 cm^{-1} correspondem ao oxigênio do grupo tetraédrico tipo AO_4 e, bandas com números de onda mais baixos representam os sítios octaédricos do espinélio (BO_6).

Os resultados apresentados na Figura 17, identificaram bandas fortes entre 300 e 800cm^{-1} que são características das vibrações correspondentes aos estiramentos Al-O e O-Al-O do grupo AlO_6 , identificadas na estrutura do catalisador através da FTIR. Estas bandas são características dos grupos tetraédricos e octaédricos, complementando a análise de infravermelho, nas quais também foram identificadas estas bandas características da fase espinélio, estando de acordo com a fundamentação teórica.

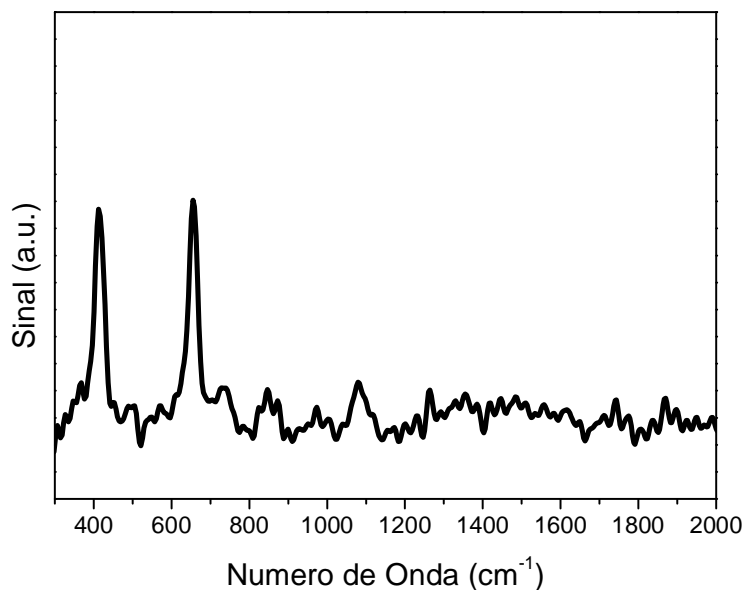


Figura 17: Espectroscopia Raman do $ZnAl_2O_4$ após a reação de combustão

3.2.1.4. Densidade por Picnometria de He

A densidade média do aluminato de zinco (massa de catalisador igual à $0,5546\text{ g}$) foi de $4,4135 \pm 0,0085\text{ g/cm}^3$. Este resultado está de acordo com o

apresentado na bibliografia de $4,61 \text{ g/cm}^3$ (LULA *et al.*, 2005). A Figura 18 apresenta os resultados coletados pelo picnômetro em 30 ciclos consecutivos de medidas.

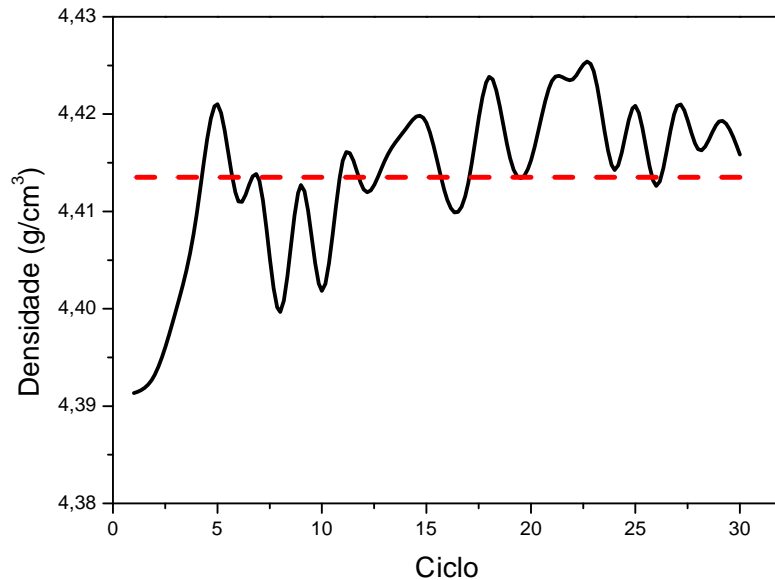


Figura 18: Densidade (g/cm^3) do aluminato de zinco

3.2.1.5. Área Superficial Total (BET)

A área superficial específica do ZnAl_2O_4 sintetizado pelo método de combustão foi de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ e o volume de poros igual a $0,023 \text{ cm}^3/\text{g}$. A isoterma de adsorção/dessorção e a distribuição de poros no aluminato de zinco é apresentada na Figura 19 e se mostrou ser do tipo IV. A área superficial específica e a porosidade do ZnAl_2O_4 é fortemente afetada pelo método de síntese do catalisador e pela temperatura de calcinação. Altas áreas superficiais específicas são reportadas na bibliografia para o ZnAl_2O_4 sintetizado através dos métodos sol-gel e hidrotérmico.

Baixas áreas superficiais específicas são esperadas para a síntese através do método de combustão, como consequência das altas temperaturas obtidas durante a reação de combustão, segundo a literatura estudada (PATIL *et al.*, 2008).

A síntese hidrotérmica foi o método de síntese escolhido por WRZYSZCZ *et al.* (2001) para produzir o aluminato de zinco e a área superficial específica encontrada foi de 184 m²/g. Já FARHADI & PANAHANDEHJOO (2010) sintetizaram o mesmo catalisador através do método de co-precipitação e encontraram 86 m²/g como área superficial específica. O método sol-gel para sintetizar o ZnAl₂O₄ foi realizado por WEI & CHEN (2006) e o resultado encontrado para a análise de BET foi de 58 m²/g.

Os altos valores de área específica encontrados através dos métodos descritos são obtidos principalmente das temperaturas de calcinação durante a síntese, e quanto maior for a temperatura menor é a área específica do material. Portanto, pelo fato do método de combustão atingir temperaturas muito altas, os valores de área específica obtidos são mais baixos.

A análise de BET identificou o fenômeno de histerese, com o “loop” e indicou o ZnAl₂O₄ como sendo mesoporoso, característico de isotermas do tipo IV. De acordo com GRABOSKA, ZAWADZKI & SYPER (2006), o “loop” da histerese aumenta a razão de pressão relativa (P/P₀) de acordo com o aumento da temperatura de calcinação do sólido, o que indica que os poros do catalisador se tornam maiores com o aumento gradativo da temperatura.

A forma do “loop” de histerese, descrito pelo tipo H₂ da amostra de ZnAl₂O₄ analisado, indicou que o tratamento térmico utilizado deu origem à distribuição de tamanho de poros como sendo bimodal e mesoporoso. A mesoporosidade foi resultado da temperatura da chama de combustão (~400 °C) e da liberação de gases que leva à formação de mesoporos em detrimento dos poros menores.

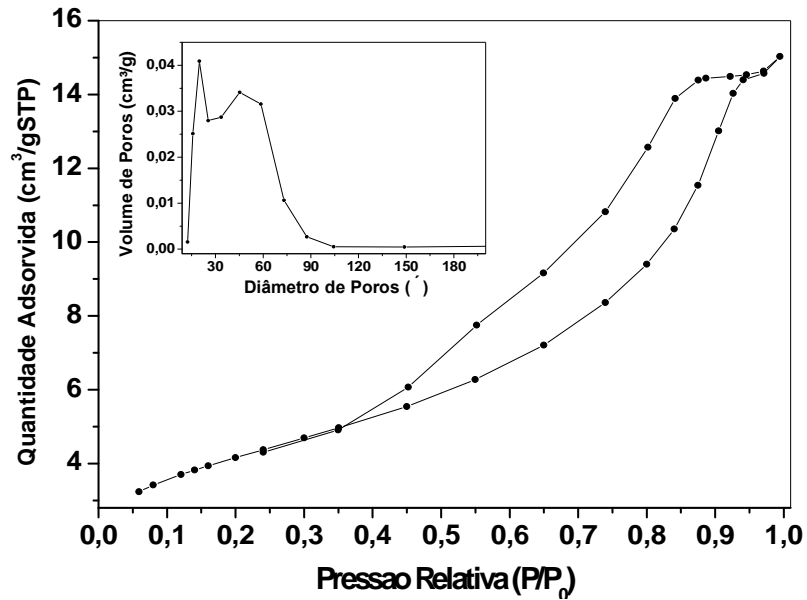


Figura 19: Isotermas de adsorção/dessorção do ZnAl_2O_4

3.2.1.6. Análise Térmica de TG/DTG

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação de taxa de aquecimento controlada. A análise térmica tem sido muito utilizada para avaliar a estabilidade térmica de vários tipos de materiais como polímeros e óleos.

A Figura 20 mostra a decomposição térmica do ZnAl_2O_4 através de TG/DTG, antes e após a reação de combustão (20a e 20b respectivamente), e após a recuperação da reação de transesterificação com etanol (20c) e com metanol (20d), ambos em condições subcríticas.

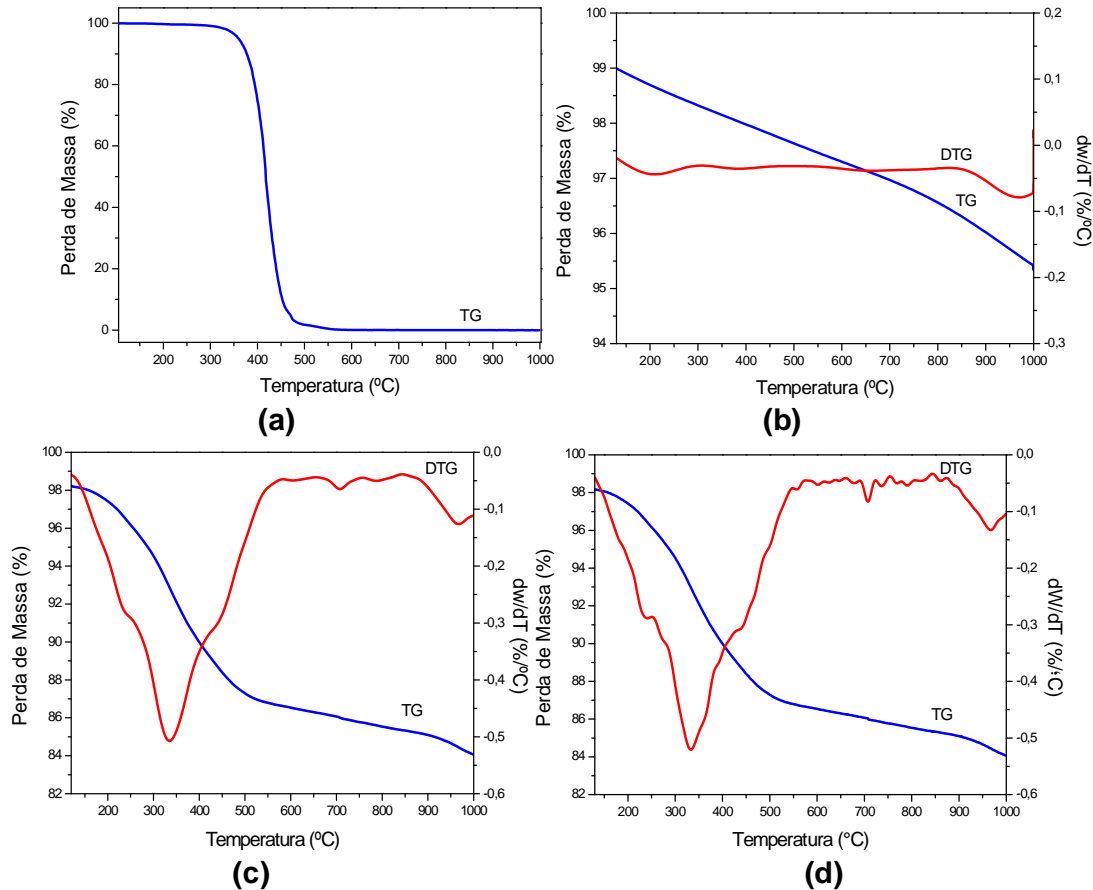


Figura 20: TG/DTG antes da reação de combustão (a), após a reação de combustão (b) após a reação de transesterificação com etanol (c) e (d) após a reação de transesterificação com metanol

O gráfico da Figura 20a indica a análise térmica da mistura homogênea entre os reagentes simulando a reação de combustão na mufla. A curva de TG indica uma etapa de perda de massa entre 300 e 500 °C. Nesta faixa de temperatura, ocorreu a reação de combustão dentro do equipamento (reação exotérmica) com a liberação dos gases de exaustão e de água molecular adsorvida nos reagentes.

O gráfico da Figura 20b representa a análise térmica de TG/DTG do $ZnAl_2O_4$ após a reação de combustão. A perda de massa se deu em duas etapas principais. A primeira ocorreu entre 200 e 850 °C, que corresponde à decomposição dos nitratos a aluminato de zinco (oxidação do produto e do resíduo carbonizado).

Isto confirma que a reação de combustão foi completada. A curva de DTG indicou esta perda de massa como um pico endotérmico, que é associado à evaporação de água molecular adsorvida fisicamente, já que os reagentes são hidratados, e também à remoção de água residual do aluminato de zinco, conforme indica a literatura (GRABOSKA, ZAWADZKI & SYPER, 2006).

A segunda etapa de perda de massa foi indicada entre 250 e 1000 °C na curva de DTG e caracterizada a não ocorrência de recristalização do espinélio disperso em temperaturas acima de 1000 °C.

Os gráficos das Figuras 20c e 20d indicam o TG/DTG do $ZnAl_2O_4$ recuperado através de filtração à vácuo simples e secagem em estufa a 50 °C proveniente das reações de transterificação com etanol e metanol, (temperatura de 200 °C e 10 % de catalisador) respectivamente. A perda de massa foi de aproximadamente 15 % em 3 etapas evidenciadas entre 120 °C e 570 °C para as amostras transesterificadas com etanol e metanol indicando a presença de ésteres etílicos e metílicos, respectivamente, em acórdância com JAIN & SHARMA (2011). Esta faixa de temperatura é evidenciada na curva endotérmica de DTG que descreve a evaporação dos ésteres etílicos e metílicos, confirmando a conversão de OGR em ésteres.

A estabilidade do catalisador foi avaliada através da curva de DTG endotérmica entre 850 e 1000 °C confirmando, segundo JAIN & SHARMA (2011), a não recristalização do aluminato de zinco após a reação de transesterificação. A boa estabilidade deste catalisador heterogêneo na produção de biodiesel também foi confirmada através da análise do rendimento, por cromatografia gasosa, que permaneceu acima de 95 % mesmo após 2 ciclos de reação para as melhores condições de operação.

3.2.1.7. Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD de NH_3) e de Dióxido de Carbono (CO_2)

O aluminato de zinco do tipo espinélio normal é usualmente considerado um sólido neutro, porém a presença dos sítios ácidos de Lewis, contendo forças de intensidades diferentes e a distribuição da acidez superficial têm sido reportadas na bibliografia, e variam de acordo com o método de preparação e com o tratamento que a amostra recebe (WRZYSZCZ *et al.*, 2001; GALETTI *et al.*, 2008).

A dessorção termoprogramada é uma das técnicas mais utilizadas e flexíveis para a caracterização de sítios ácidos e básicos em superfícies catalíticas sólidas. Para avaliar o balanço de sítios ácidos e básicos do aluminato de zinco preparado através da reação de combustão, o número e a distribuição dos sítios na amostra de ZnAl_2O_4 foram determinados através do TPD de NH_3 (Figura 21a) e do TPD de CO_2 (Figura 21b).

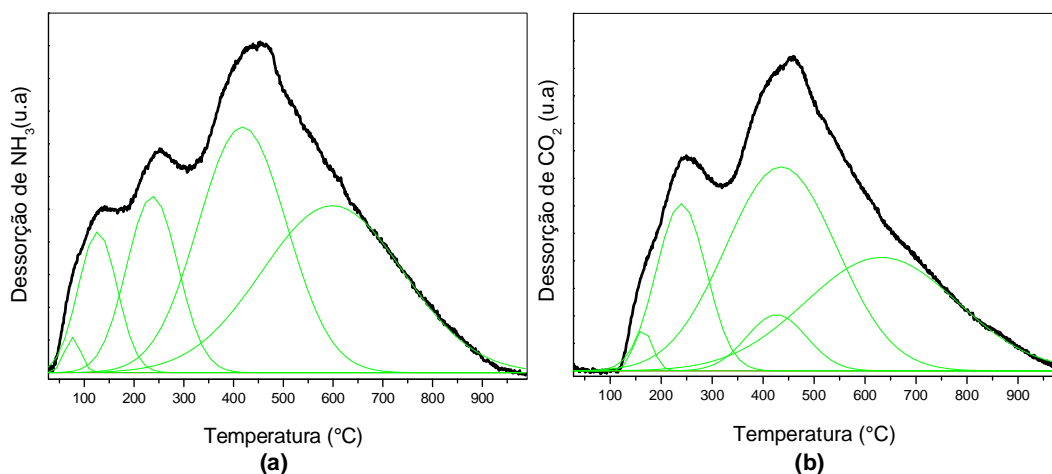


Figura 21: Dessorção termoprogramada de NH_3 (a) e de CO_2 (b) do ZnAl_2O_4

Os perfis de dessorção de NH_3 e de CO_2 correspondem à sobreposição dos picos a partir dos sítios de diferentes forças e tipos, confirmando a presença de ambos os sítios ácidos e básicos na superfície do catalisador avaliado.

As análises quantitativas dos perfis de TPD indicam que a acidez total foi $370 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e que a basicidade total foi de $258 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Em ambos os casos, o pico de temperatura mais baixa ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$) foi adequado à contribuição da fisissorção e correspondeu a menos de 1 % dos sítios ácidos e básicos. Por outro lado, os sítios fortes ($> 400 \text{ }^\circ\text{C}$) corresponderam com 75 % de ambos os sítios ácidos e básicos.

Estes resultados indicam que a acidez do ZnAl_2O_4 preparado através do método de combustão é um pouco mais baixa do que a γ -alumina, segundo WRZYSZCZ *et al.* (2001), em oposição ao espinélio aluminato de zinco preparado através de métodos hidrotérmicos.

Apesar das características ácidas indicadas através do balanço de sítios ácidos e básicos, o catalisador utilizado nesta tese mostrou quantidades similares de sítios ácidos e básicos, e esta característica torna-o útil para a transesterificação de OGR, uma mistura complexa de ácidos.

3.2.1.8. Redução Termoprogramada de H_2 (TPR)

A Figura 22 apresenta a análise de TPR do pó precursor do ZnAl_2O_4 realizada no Laboratório de Catálise e Engenharia de Reações da Universidade de Birmingham.

A composição inicial da solução contendo nitratos e ureia foi baseada na valência inicial dos reagentes oxidantes e redutores usando os conceitos da química dos propelentes. Carbono (+4), hidrogênio (+1), alumínio (+3), e zinco (+2) foram considerados como elementos redutores. O oxigênio foi considerado como elemento

oxidante com valência (-2) e a valência do nitrogênio foi considerada zero (SILVA *et al.*, 2006).

Estando em acordância com a bibliografia (TEODORESCU *et al.*, 1994; TEIXEIRA & GIUDICI, 1999), a reação foi considerada como combustão de uma mistura redutora contendo íons metálicos desejados, reagentes oxidantes (nitratos) e combustíveis (ureia), como agente redutor. Os resultados indicam um alto consumo de hidrogênio a 1020 °C, que corresponde à formação de estruturas do tipo espinélio, indicando a formação do aluminato de zinco estequiométrico. Foram identificados outras duas regiões de reduções leves e mal-definidas, que segundo YOUNG, EUN & HYUN (1997) geralmente são atribuídas a diferentes espécies metálicas (Al^{+3} e Zn^{+2}). A Figura 35 apresenta os resultados obtidos.

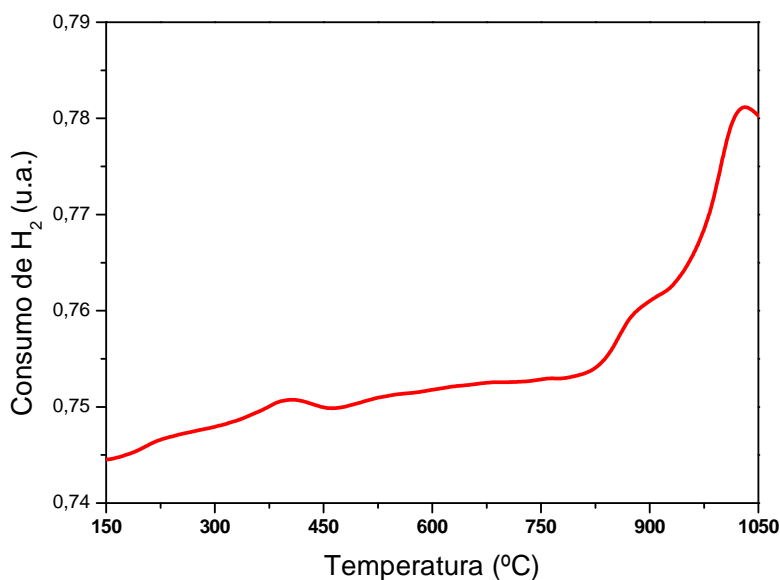


Figura 22: Redução termoprogramada (TPR) do aluminato de zinco

3.2.1.9. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O pó precursor de ZnAl_2O_4 sintetizado através da reação de combustão foi submetido à análise de TEM no Instituto de Metalurgia da Universidade de Birmingham.

Através das micrografias dispostas na Figura 23, observou-se que o sistema estruturado é constituído por aglomerados moles de formas irregulares na forma de placas, e com aspecto poroso. Os resultados obtidos foram atribuídos à temperatura da reação de combustão, que permitiu a formação de partículas em escala nanométrica de característica mesoporosa, e ao excesso de expulsão de gases durante o processo de síntese que promove a formação de “buracos” entre as partículas, conforme cita a bibliográfica estudada (WRZYSZCZ *et al.*, 2001; LULA *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2006a; LI, ZHANG & LEE, 2007; OKAL & ZAWADZKI, 2011).

Este resultado evidencia que o ZnAl_2O_4 sintetizado através da reação de combustão, com área superficial específica de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, permaneceu com alta atividade catalítica mesmo sendo reutilizado por 3 ciclos. Este catalisador heterogêneo, quando utilizado na reação de transesterificação, apresentou uma alta estabilidade catalítica e a sua atividade não foi afetada significativamente, conforme será evidenciado nos resultados de rendimento em biodiesel para os 3 ciclos de reutilização do ZnAl_2O_4 .

As análises estruturais indicaram a presença da estrutura do tipo espinélio normal, de alta pureza e ótima cristalização dos óxidos (quando altas temperaturas são obtidas durante a reação de combustão). A análise térmica evidenciou que a reação de combustão foi completa, já que na estrutura do espinélio não foram encontrados resíduos de carbono. Além disso, o ZnAl_2O_4 apresentou quantidades similares de sítios ácidos e básicos, com caráter predominante de ácidos de Lewis,

indicando que este catalisador pode catalisar a transesterificação de óleos com diferentes índices de acidez, como é o caso do OGR (uma mistura complexa de triglicerídeos).

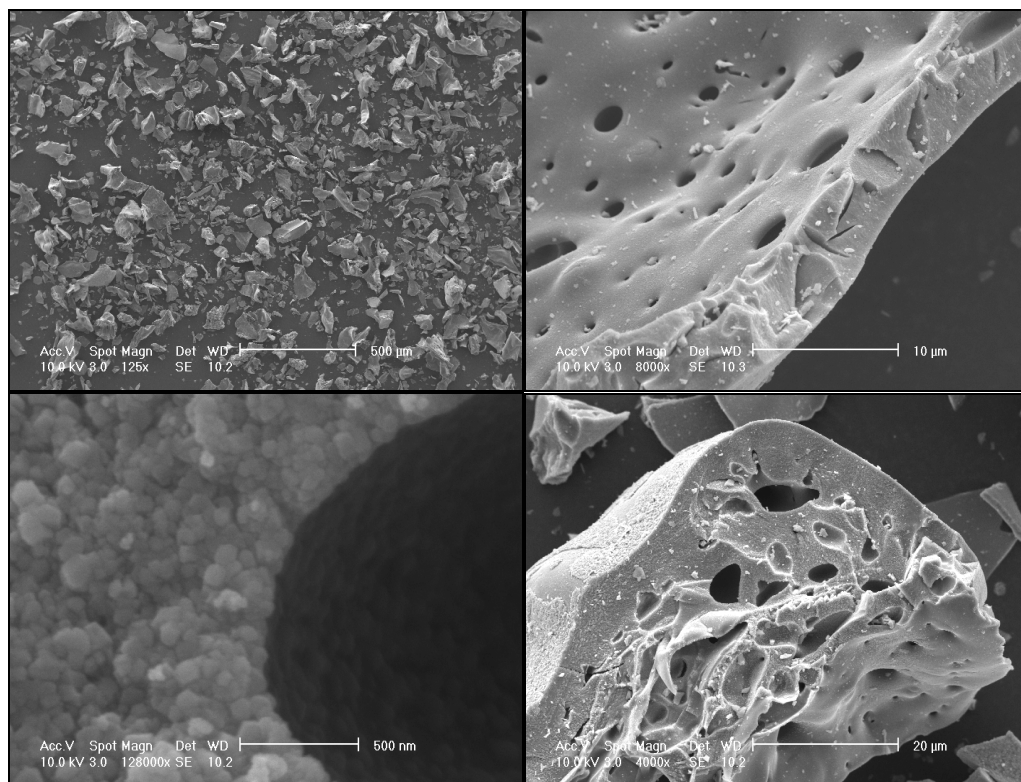


Figura 23: TEM do pó precursor $ZnAl_2O_4$

A baixa área específica encontrada já era esperada pelo fato de se obter temperaturas muito altas na reação de combustão. A estrutura mesoporosa e bimodal foi identificada pela análise de BET e confirmada pela microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O reuso de catalisadores heterogêneos é um importante fator para o uso em instalações industriais. O aluminato de zinco foi utilizado em 3 ciclos de reuso na reação de transesterificação e o FTIR indicou que a estrutura química do $ZnAl_2O_4$ não foi afetada após a sua recuperação. A recuperação do catalisador foi realizada através de filtração a vácuo e secagem em estufa, sem a utilização de solventes ou

calcinação do mesmo. O DRX dos catalisadores recuperados também indicou que não foram observadas mudanças significativas na estrutura do espinélio, indicando a alta estabilidade deste catalisador após 3 ciclos de reuso.

O interesse das indústrias na produção de biodiesel através da catálise heterogênea está direcionado ao custo de operação. Com a possibilidade de reuso por diversas vezes do mesmo catalisador sem perda significativa de atividade catalítica, os custos diminuem e o produto não necessita de etapas de purificação, reduzindo os custos por consequência.

Com as análises de caracterização do aluminato de zinco foi possível concluir que o mesmo apresentou grande estabilidade química e atividade catalítica na produção de biodiesel a partir de OGR, via rotas etílica e metílica. Estes fatores, somados ao baixo custo de síntese, fazem com que o ZnAl_2O_4 seja um catalisador heterogêneo promissor em escala industrial para a produção de biodiesel a partir de materiais residuais (OGR). A Figura 24 apresenta a diferença na coloração dos catalisadores puro (branco) e recuperado da reação de transesterificação (amarelo, devido à adição de óleo ao processo reacional).

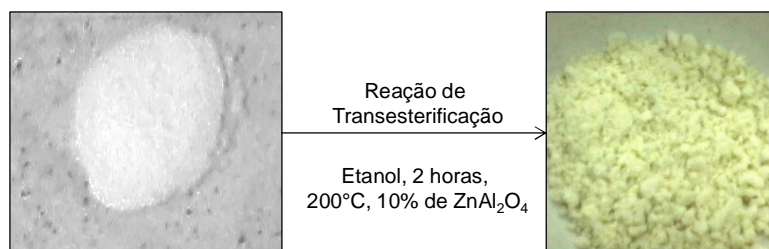


Figura 24: Diferença na coloração dos catalisadores puro (branco) e recuperado da reação de transesterificação (amarelo)

3.2.2. Pré-tratamento e Caracterização do OGR

O OGR foi recebido através de doações de estabelecimentos de Salvador-BA e região metropolitana. O óleo passou por um pré-tratamento antes de ser inserido no reator para o procedimento da reação de transesterificação.

Esta etapa iniciou-se através da análise do índice de acidez da amostra, seguido de uma filtração simples utilizando-se papel filtro, para que os materiais sólidos eventualmente presentes fossem retirados. A segunda etapa realizada foi a neutralização utilizando-se água destilada aquecida e NaOH com o objetivo de remover impurezas indesejáveis dissolvidas no óleo como materiais saponificáveis e ácidos graxos livres. Após a neutralização, realizou-se o teste de índice de acidez em Titulador Automático SCHOTT e em seguida a secagem em chapa de aquecimento a 120 °C para a retirada da água adicionada na etapa de neutralização. As amostras de óleo ao final do pré-tratamento apresentaram I.A. entre 1,0 e 2,5 mgKOH/g de óleo, e a quantidade de OGR recuperado do processo de pré-tratamento foi de aproximadamente 85 %. A Figura 25 indica o fluxograma esquemático utilizado no pré-tratamento do OGR bruto.

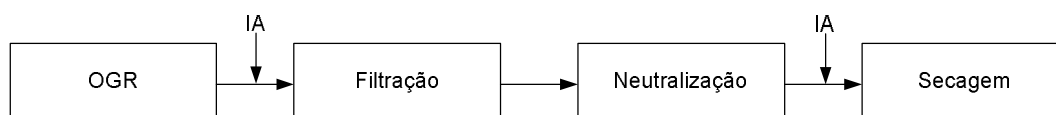


Figura 25: Fluxograma esquemático do pré-tratamento do OGR

As amostras de OGR foram avaliadas quanto a suas análises elementares de ácidos graxos, com o objetivo de caracterizar o óleo e calcular a sua massa molecular. A análise elementar dos ácidos graxos foi realizada no Instituto de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, no Laboratório de Pescados e

Cromatografia Aplicada (Lapesca). Os ácidos graxos foram determinados por cromatografia gasosa – detecção por FID (CG Varian 3800A). A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para as amostras de OGR (dois lotes diferentes), e para uma amostra de óleo de soja refinado. É possível observar uma semelhança considerável entre os principais ácidos do óleo de soja e dos OGR's analisados, já que o ácido palmítico, o ácido oléico e o ácido linoléico foram encontrados em maiores quantidades. A massa molar do OGR foi calculada de acordo com as composições de ácidos graxos das amostras de OGR e o valor encontrado foi de 873,030 g/mol.

Tabela 3: Análise da composição dos ácidos graxos do OGR

Ácidos Graxos	Nomenclatura	Amostra 01 (%)	Amostra 02 (%)	Óleo de soja (%)
C16:0	Ácido Palmítico	11,33	11,48	12,50
C18:0	Ácido Estearico	3,53	3,53	0,65
C18:1 ω 9 cis	Ácido Oleico	22,71	21,73	27,81
C18:1 ω 9 trans	Ácido Eláidico	1,49	1,43	-
C18:2 ω 6 cis	Ácido Linoléico	54,82	55,67	54,19
C18:2 ω 6 trans	Ácido Linolelaídico	0,18	0,16	-
C18:3 ω 3	Ácido Linolênico	5,62	6	4,67
C20:0	Ácido Eicosanóico	0,32	0	-

3.2.3. Reação de Transesterificação

As condições das reações de transesterificação realizadas foram avaliadas previamente com o objetivo de fixar algumas variáveis. A influência da temperatura em relação à quantidade de catalisador, a razão molar de álcool:óleo, o tempo de reação e a velocidade de agitação foram estudados através de dados disponíveis na bibliografia e também através de experimentos.

3.2.3.1. *Influência da Temperatura de Reação e da Razão de ZnAl₂O₄:OGR*

Considerando os estudos analisados para a produção de biodiesel utilizando a catálise heterogênea, a quantidade de ZnAl₂O₄ nos experimentos desta tese variou entre 1 e 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de óleo inicial. O efeito da temperatura foi investigado entre 60 e 200 °C, levando-se em consideração os autores estudados e as análises de caracterização do catalisador sintetizado, que indicaram que o mesmo é mais ativo em temperaturas acima de 100 °C.

O rendimento em ésteres foi calculado com base na análise de cromatografia gasosa, onde foram obtidas as massas correspondentes em mono-, di- e tri-glicerídeos de ésteres e também da amostra de óleo (equação 3).

$$\text{Rend.}(\%) = \frac{[\text{mono} + \text{di} + \text{tri}]_{\text{OGR}} - [\text{mono} + \text{di} + \text{tri}]_{\text{Éster}}}{[\text{mono} + \text{di} + \text{tri}]_{\text{OGR}}} \times 100 \quad (3)$$

Os rendimentos de ésteres metílicos e etílicos em condições subcríticas foram plotados como função da temperatura de reação e são apresentados nas Figuras 26 e 27, respectivamente. Os rendimentos em ésteres foram altos para temperaturas acima de 100 °C, e os rendimentos mais altos foram obtidos para 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de óleo, para todas as variações de temperatura, tanto para o metanol quanto para o etanol.

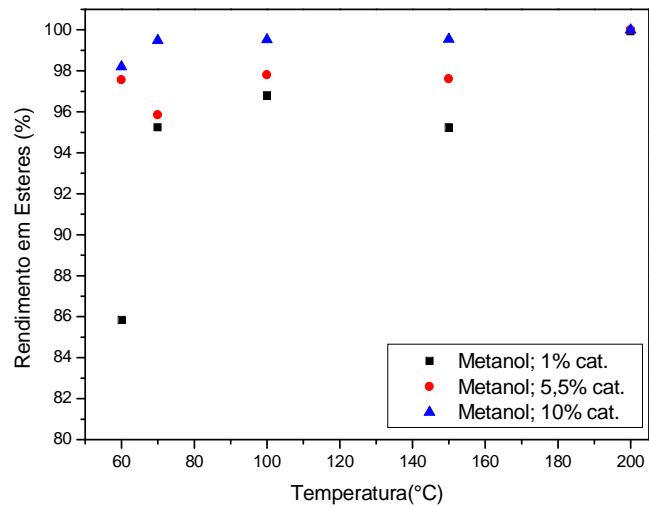
Contudo, em geral, a influência da razão de catalisador é mais significativa em reações com temperaturas baixas, como foram as reações entre 60 °C e 70 °C. As variações indicadas nos gráficos para temperaturas abaixo de 100 °C,

provavelmente indicam a formação de 4 fases na reação, óleo, álcool gasoso, álcool líquido e catalisador, já que a miscibilidade do álcool no óleo em temperaturas amenas é muito comprometida sem a presença de um solvente adequado, e em razões baixas de catalisador. Normalmente, os rendimentos em ésteres aumentam com o aumento da temperatura de reação e da razão de catalisador (ALVES *et al.*, 2012).

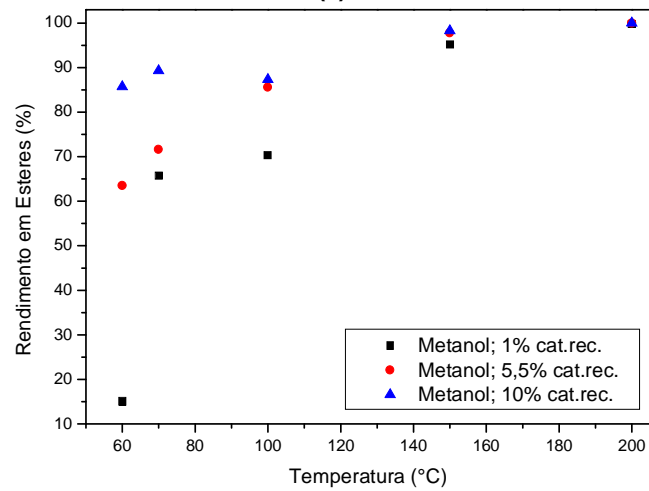
Com base nos resultados apresentados (o desvio padrão entre as médias dos experimentos realizados em duplicata foi de $\pm 0,028$), em temperaturas abaixo ou igual ao ponto de ebulição do álcool utilizado (60-70 °C), a quantidade de catalisador apresentou maior influência na reação de transesterificação, com os melhores resultados para o uso de 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade inicial de óleo.

À medida que a temperatura de reação aumentou, esta influência diminuiu porque quanto maior a temperatura de reação, maior a solubilidade entre os reagentes que possibilita uma redução na viscosidade do OGR, diminuindo as limitações entre transferência de massa na superfície do catalisador.

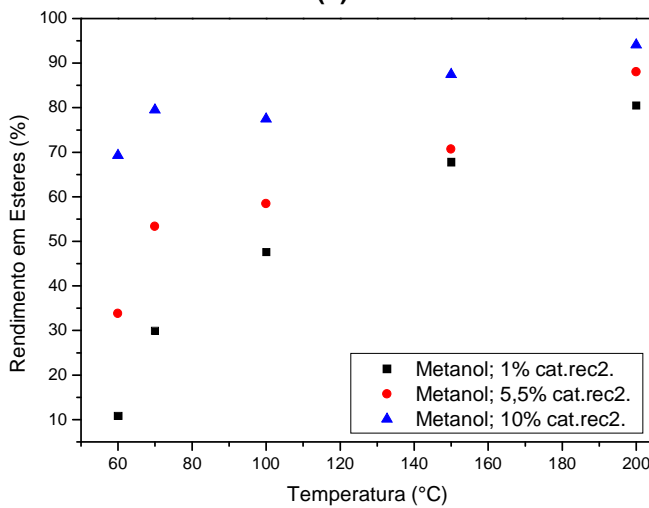
Considerando os 3 ciclos de reuso do aluminato de zinco na reação de transesterificação, os melhores resultados (>96,5 %) foram encontrados tanto para o metanol quanto para o etanol a 200 °C e 10 % de catalisador.



(a)

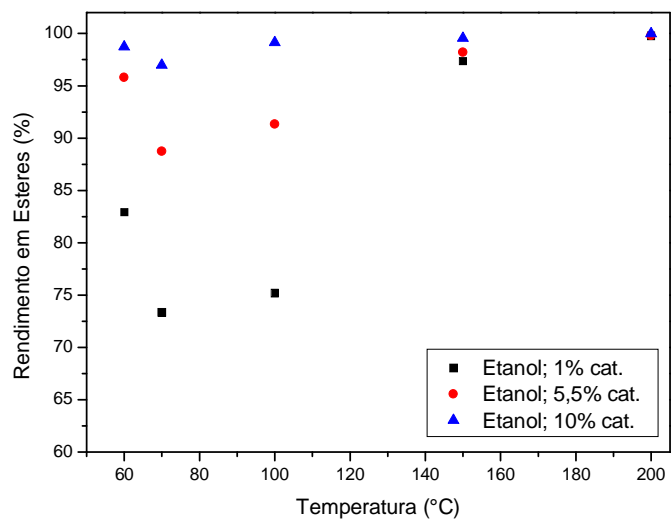


(b)

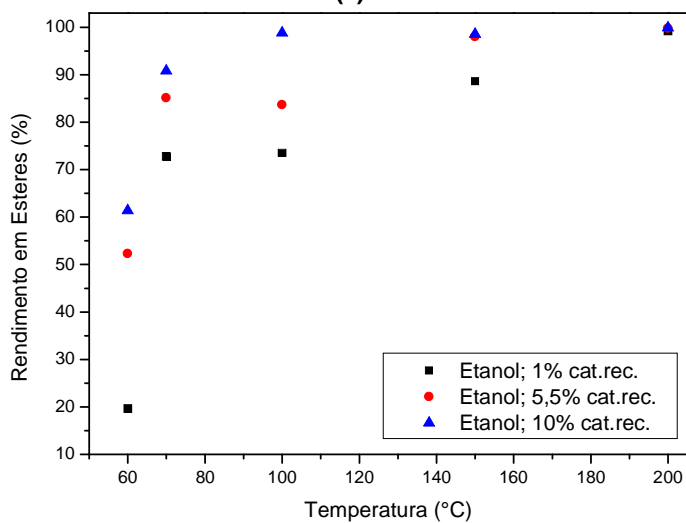


(c)

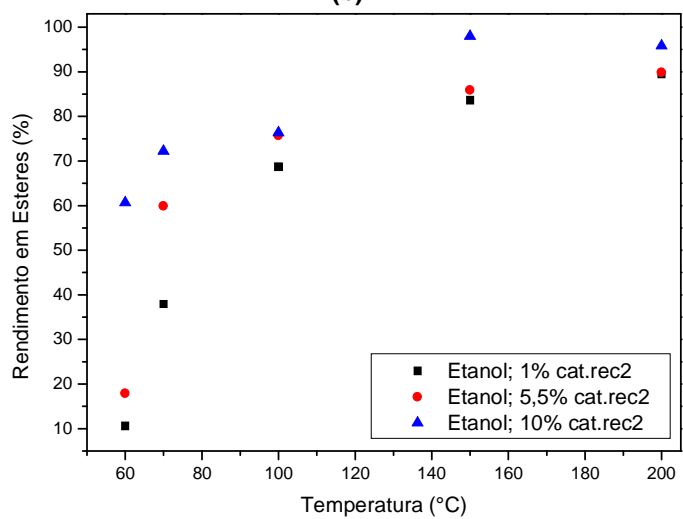
Figura 26: Influência da temperatura de reação e da razão de catalisador no rendimento em ésteres metílicos (a) reação principal, (b) $ZnAl_2O_4$ recuperado uma vez e (c) $ZnAl_2O_4$ recuperado duas vezes.



(a)



(b)



(c)

Figura 27: Influência da temperatura de reação e da razão de catalisador no rendimento em ésteres etílicos (a) reação principal, (b) $ZnAl_2O_4$ recuperado uma vez e (c) $ZnAl_2O_4$ recuperado duas vezes.

3.2.3.2. Influência da Razão Molar de Álcool:Óleo

Com o objetivo de deslocar o equilíbrio da reação de transesterificação estequiométrica (razão de álcool:óleo de 3:1) em direção aos produtos, e tornar a reação irreversível a fim de aumentar o rendimento em ésteres e aumentar também a solubilidade do álcool no OGR, realizaram-se experimentos variando-se a razão molar de álcool:OGR. Os experimentos foram realizados tanto para etanol quanto para metanol na temperatura de 200 °C (temperatura esta em que foram obtidos os mais satisfatórios rendimentos em ésteres), variando-se a razão molar entre 6 e 65.

Os resultados estão dispostos na Figura 28, e indicam que a partir de 40:1 de razão molar de álcool:óleo, o rendimento em biodiesel permaneceu praticamente constante até o último experimento realizado (65:1) e, portanto, foi considerado como variável fixa nos experimentos que se seguiram nesta tese.

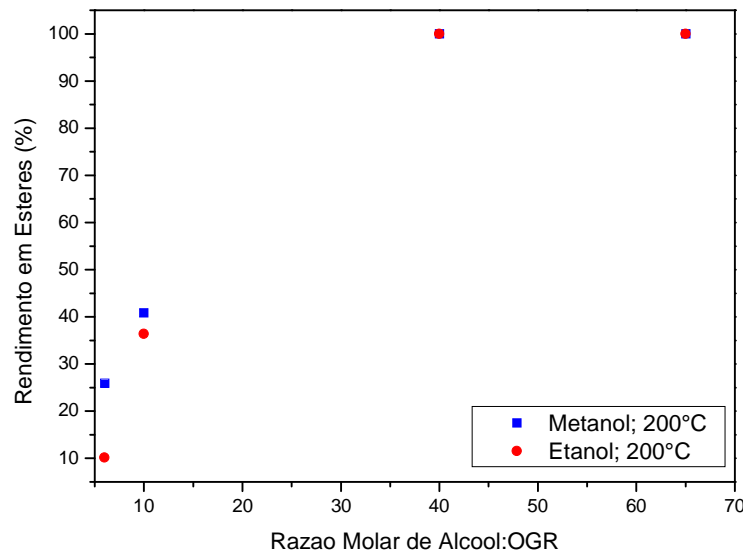


Figura 28: Influência da razão molar de álcool:OGR

3.2.4. Caracterização do Biodiesel

3.2.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

É importante indicar que o biodiesel não é um produto simples, mas sim uma mistura de ésteres de ácidos graxos alquílicos. Durante a decomposição dos ácidos graxos livres pode ocorrer formação de arranjos estruturais novos ou entre si gerando novos produtos (a depender da cadeia carbônica do óleo escolhido como matéria-prima). Segundo OSMONT *et al.* (2007), mesmo com a evolução das pesquisas nos últimos anos, ainda não se podem prever estimativas de todos os radicais esperados durante a decomposição térmica e oxidação dos ésteres de ácidos graxos metílicos e etílicos. A complexidade dos compostos formados aumenta ainda mais quando se trata de óleos provenientes de frituras, já que não é possível identificar a estrutura química desta matéria-prima com precisão, que é o caso deste trabalho.

As bateladas de biodiesel formadas através da reação de transesterificação foram submetidas à análise de FTIR, e os resultados estão dispostos nas Figuras 29 a 34. Cada espectro corresponde a uma temperatura nos gráficos: 60 °C (azul), 70 °C (vermelho), 100 °C (preto), 150 °C (verde) e 200 °C (rosa). Os gráficos foram separados por tipo de álcool e por ciclo de catalisador (indicando “rec” como recuperado do primeiro ciclo e “rec2” recuperado do segundo ciclo).

Os ésteres possuem picos característicos, segundo a bibliografia (STUART, 2004) e, conforme o aumento do rendimento de biodiesel, a intensidade do pico também aumenta. Duas bandas fortes foram identificadas entre 1750 e 1730

cm^{-1} e 1300 e 1000 cm^{-1} , respectivamente, correspondendo aos estiramentos C=O e C-O, indicando a presença do grupo éster nas amostras analisadas estando de acordo com a bibliografia.

Uma banda de intensidade média foi identificada entre 780 e 670 cm^{-1} nos espectros de todas as amostras, característica do grupo metileno (CH_2) presente na estrutura química do biodiesel. De acordo com STUART (2004), esta banda especificamente é associada a cadeias carbônicas longas, geralmente com quatro ou mais grupos CH_2 .

Uma banda de alta intensidade entre 2450 e 2375 cm^{-1} foi caracterizada como estiramento intenso típico de ácido carboxílico associado ou de deformação axial de $\text{C}\equiv\text{C}$, possíveis rearranjos moleculares sofridos logo após o início da reação de transesterificação. Duas bandas entre 3000 e 2850 cm^{-1} indicam a presença do grupo alcano CH, e duas bandas entre 1465 e 1375 cm^{-1} são característicos dos grupos metila (CH_3) e metileno (CH_2), presentes na cadeia carbônica do éster. É possível observar, ainda, que a intensidade das bandas correspondentes aos ésteres aumenta gradativamente conforme cresce a relação de catalisador:óleo no meio reacional indicando o aumento gradativo no rendimento em ésteres.

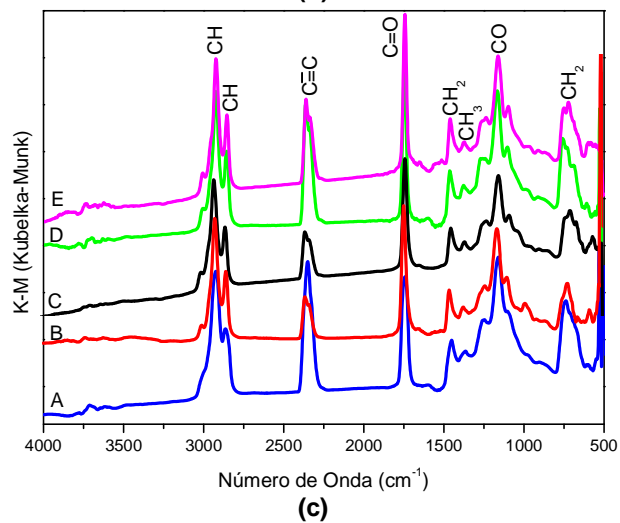
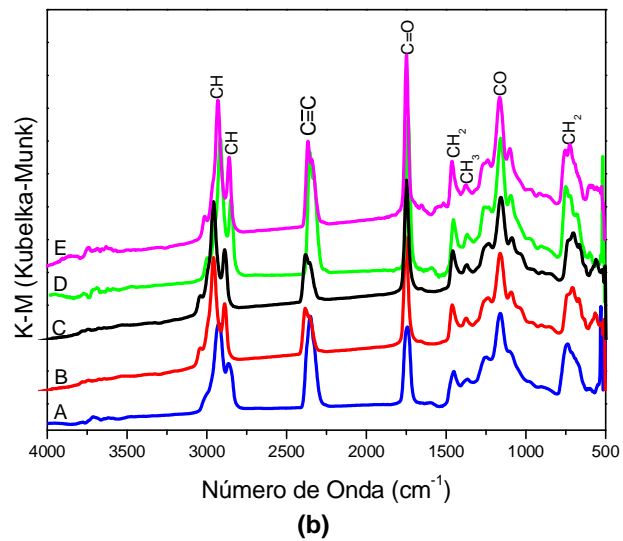
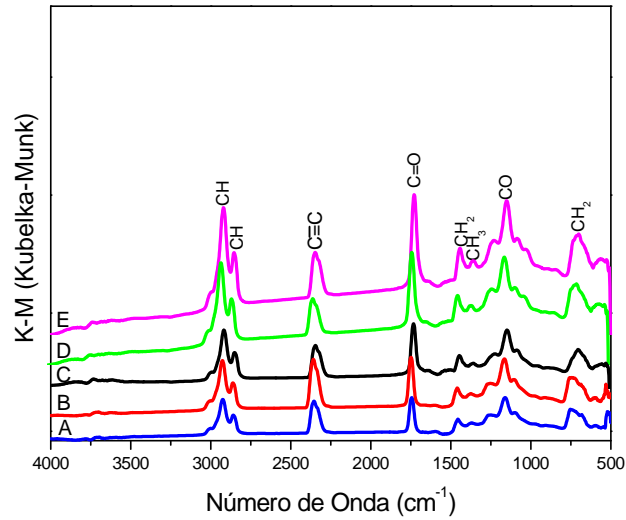
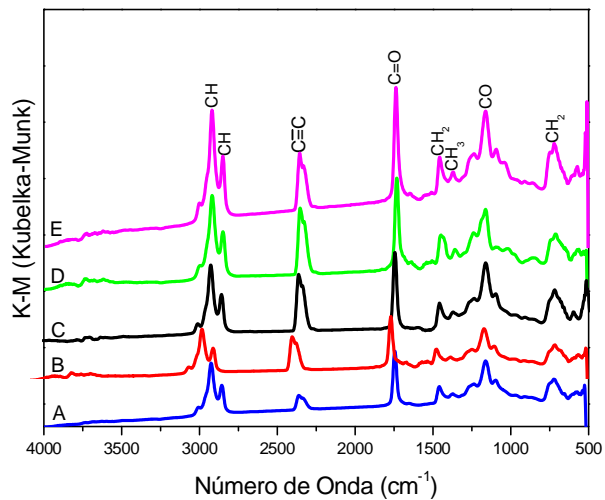
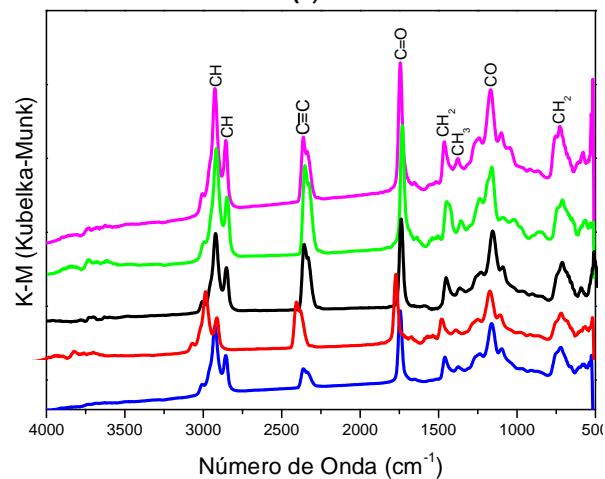


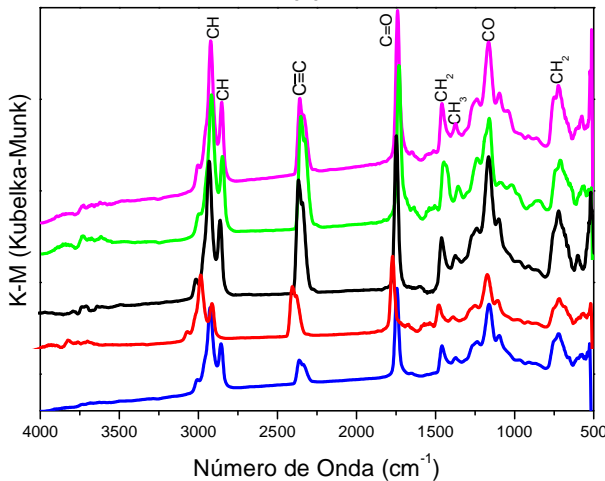
Figura 29: Biodiesel de OGR com etanol com (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$, (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$



(a)

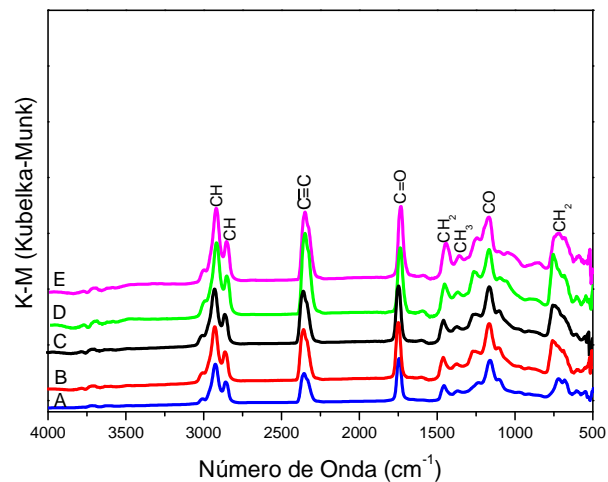


(b)

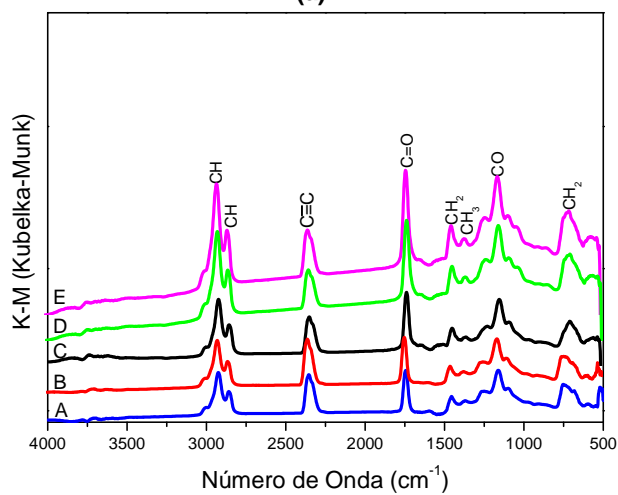


(c)

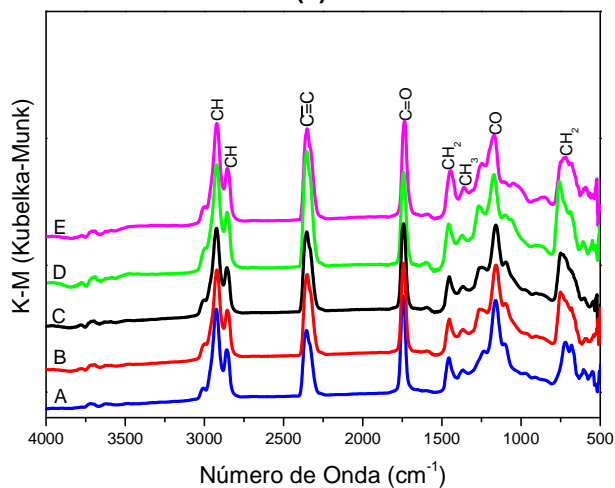
Figura 30: Biodiesel de OGR com etanol e (a) 1 % de ZnAl₂O₄ rec., (b) 5,5 % de ZnAl₂O₄ rec. e (c) 10 % de ZnAl₂O₄ rec.



(a)

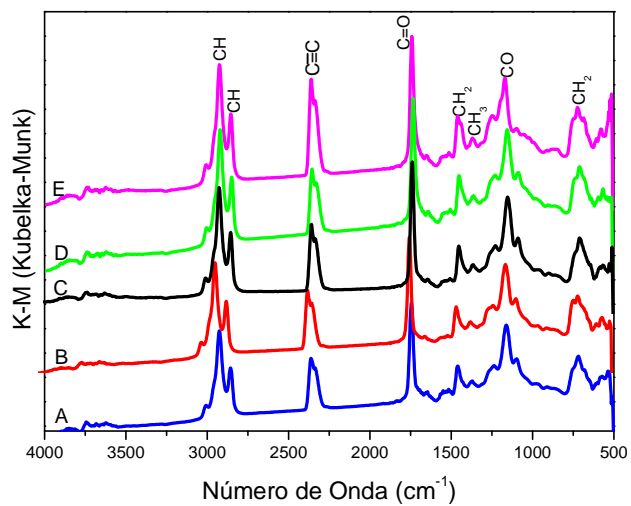


(b)

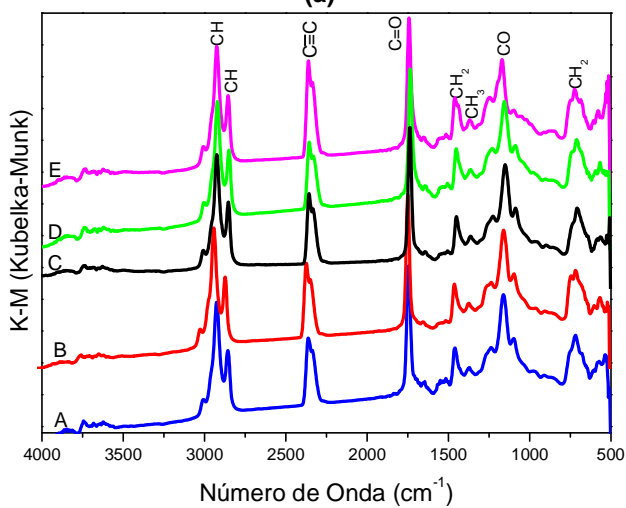


(c)

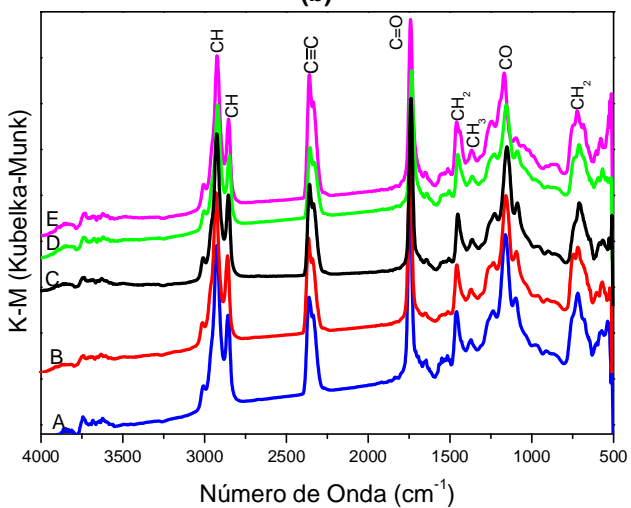
Figura 31: Biodiesel de OGR com etanol e (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$ rec2; (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ rec. rec. e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$ rec. rec.



(a)

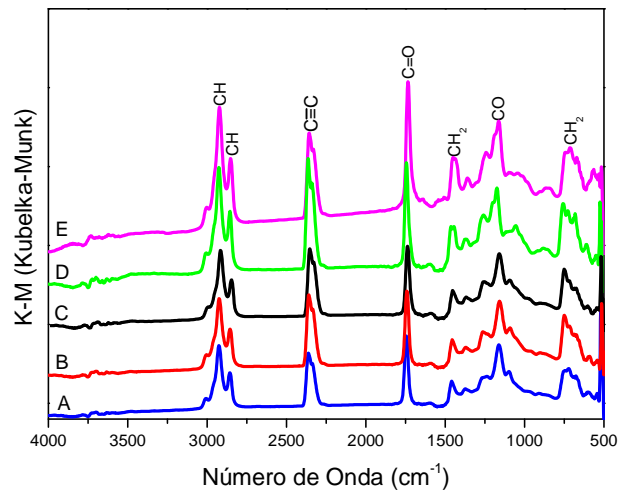


(b)

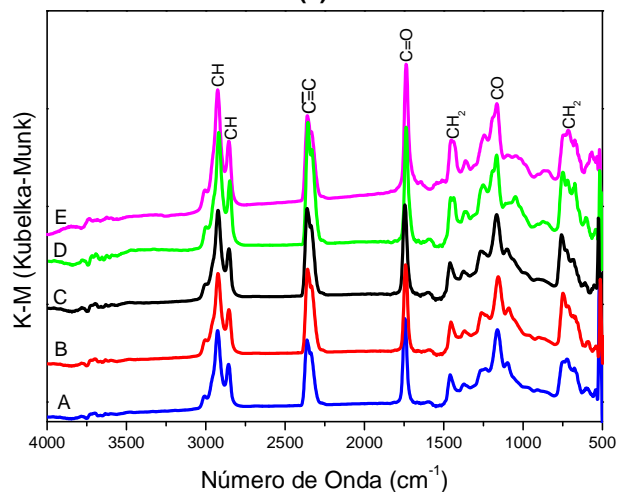


(c)

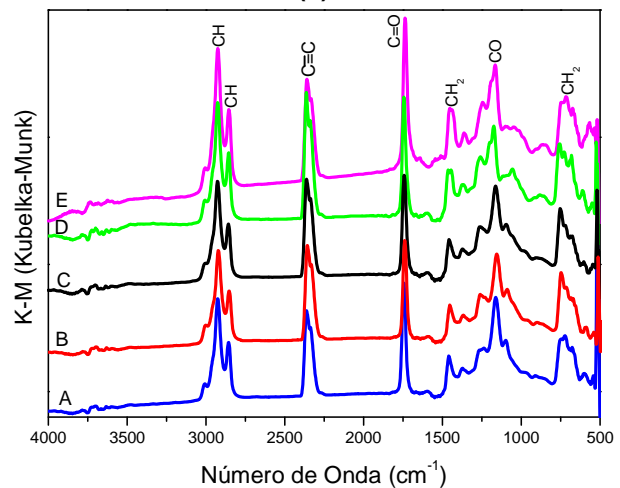
Figura 32: Biodiesel de OGR com metanol e (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$, (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$.



(a)

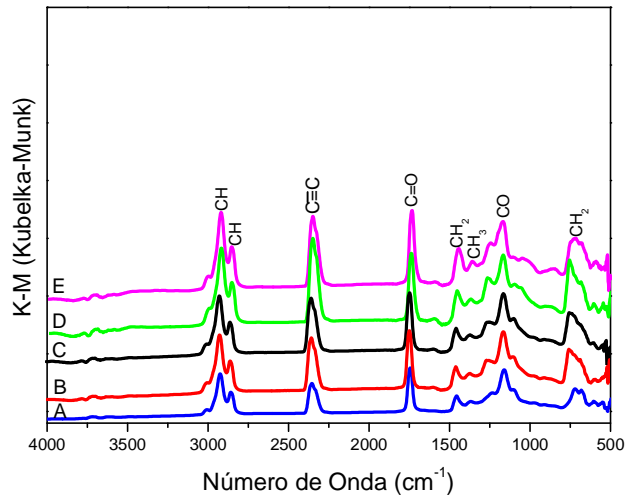


(b)

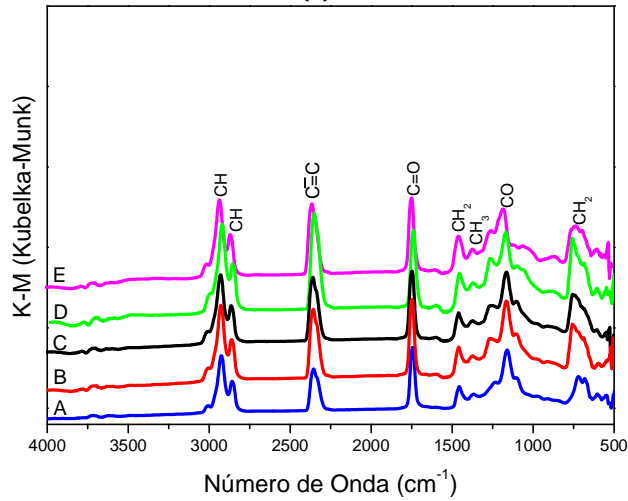


(c)

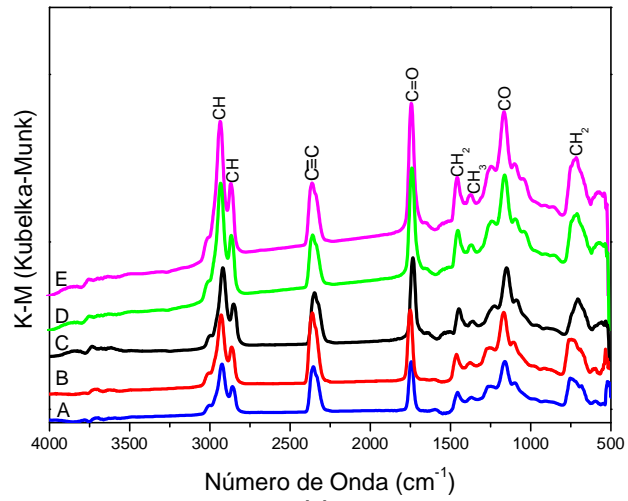
Figura 33: Biodiesel de OGR com metanol e (a) 1 % de ZnAl₂O₄ rec., (b) 5,5 % de ZnAl₂O₄ rec. e (c) 10 % de ZnAl₂O₄ rec.



(a)



(b)



(c)

Figura 34: Biodiesel de OGR com metanol e (a) 1 % de $ZnAl_2O_4$ rec2, (b) 5,5 % de $ZnAl_2O_4$ rec. rec. e (c) 10 % de $ZnAl_2O_4$ rec. rec.

3.2.4.2. Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN¹H)

Esta técnica permitiu monitorar as variações nos sinais dos hidrogênios e foi empregada como complemento na confirmação do processo de transesterificação dos triacilglicerídeos levando à sua conversão em ésteres de ácidos graxos. A Figura 35 apresenta o resultado da análise de RMN¹H do OGR e a Figura 39 apresenta os espectros de RMN¹H para os ésteres metílicos e etílicos que obtiveram melhores resultados de rendimento em biodiesel dentre os experimentos realizados (200 °C e 10 % de catalisador).

O RMN¹H do OGR indicou os grupos característicos da molécula de óleo utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel. Foram observados oito conjuntos de sinais, que estão associados aos componentes apresentados na Tabela 4. Os resultados obtidos para o espectro do OGR estão de acordo com a bibliografia indicada (GERIS *et al.*, 2007; CANDEIA, 2008).

Considerando que a maior percentagem de ácido graxo no OGR, conforme observado na análise de ácidos graxos do óleo utilizado nos experimentos (Tabela 3), é do ácido linoléico (C₁₈H₃₂O₂), foi sugerida uma das prováveis estruturas do triacilglicerídeo, desconsiderando os demais ácidos encontrados no óleo. A estrutura proposta está apresentada na Figura 36. A partir desta suposição analisou-se a presença de triacilglicerídeos provenientes do ácido linoléico, no biodiesel.

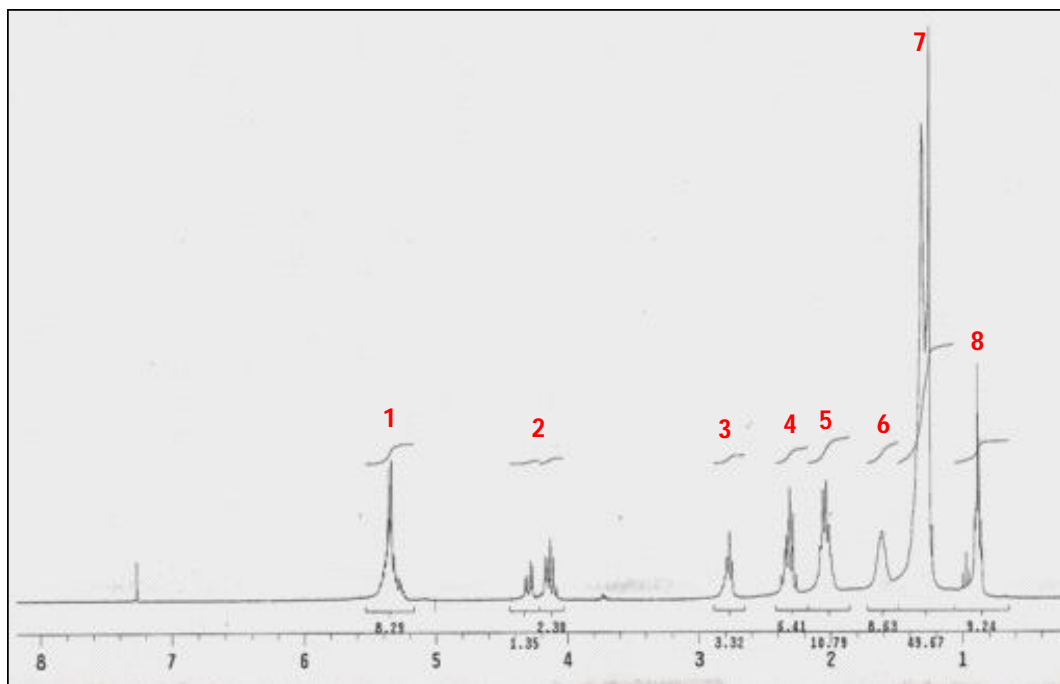


Figura 35: RMN¹H do OGR utilizado nos experimentos

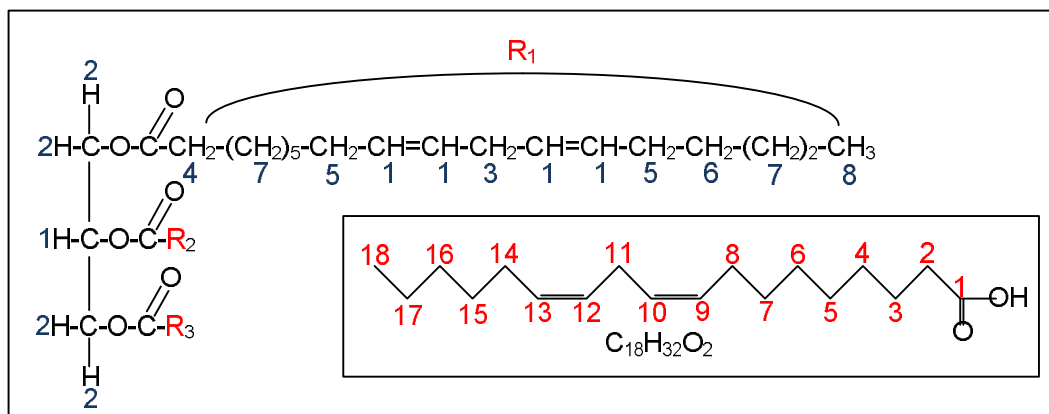


Figura 36: Estrutura química proposta para o OGR com R_1 sendo o ácido linoléico

Os sinais encontrados nos espectros de RMN¹H dos produtos (Figura 39) formados confirmam que o OGR utilizado foi convertido em ésteres. O OGR contém triacilglicerídeos e esses compostos foram identificados no espectro de RMN¹H, pelos sinais em $\delta = 4,15$; $4,30$ e $5,35$ (identificados pelos números 1 e 2 na estrutura da Figura 35) que caracterizam os hidrogênios do glicerol. Esses sinais não aparecem nos espectros dos produtos obtidos, indicando o desaparecimento do óleo

após a reação de transesterificação, como também observado por GERIS *et al.* (2007).

Tabela 4: Identificação dos picos detectados por RMN¹H (Adaptado de CANDEIA, 2008)

Tipos de hidrogênios		Estrutura química	Sinal
1	hidrogênios de olefina hidrogênios metino da glicerina	$\begin{array}{c} \text{-CH=CH-} \\ \text{CH}_2\text{-CO}_2 \\ \\ \text{CH-CO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CO}_2 \end{array}$	5,20-5,40
2	hidrogênios metilenos da glicerina	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO}_2 \\ \\ \text{CH-CO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CO}_2 \end{array}$	4,15-4,30
3	hidrogênios dialilmetilênicos	$\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-}$	3,60-3,80
4	grupos metilenos α -carboxílicos	$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-CO}_2$	2,20-2,40
5	grupos vizinhos aos carbonos insaturados	$\text{-CH=CH-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$	1,85-1,65
6	grupos metilenos vizinhos aos grupos CH ₂ alílicos	$\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$	1,45-1,65
7	grupos metilenos vizinhos aos átomos de carbono	$\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$	1,15-1,40
8	grupos metílicos terminais	$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$	0,80-1,0

Os espectros RMN¹H das bateladas de biodiesel metílico e etílico provenientes de OGR indicam a ausência dos sinais correspondentes aos hidrogênios do grupo CH₂ da glicerina, presentes entre $\delta = 4,0$ a $4,5$ ppm, no espectro do óleo indicando a transformação do óleo em ésteres metílicos e etílicos. Contudo, quando os espectros apresentam sobreposições entre os sinais dos prótons dos metilênicos da glicerina com o éster da etoxila não é possível distingui-la, e nem se quer relacionar as áreas destes referidos prótons, de acordo com GHESTI, (2006) e KUCEK, OLIVEIRA & WILHELM, (2007).

O espectro do biodiesel metílico indica o aparecimento de um singlete muito forte entre $\delta = 3,5$ e $3,7$ ppm, que corresponde aos hidrogênios da metoxila ($-\text{OCH}_3$). Uma das possíveis estruturas para o biodiesel metílico é apresentada na Figura 37.

Para o biodiesel etílico, foi observado uma região bem definida entre $\delta = 4,0$ e $4,20$ ppm, que representa os hidrogênios metilênicos da etoxila. Nesta região também foram observados os hidrogênios da glicerina no espectro do OGR, porém a intensidade do sinal se difere, podendo-se identificar a presença dos ésteres na amostra de biodiesel etílico. Ainda no biodiesel etílico foi identificado o tripleto referente ao CH_3 acoplado aos metilênicos da etoxila ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), entre $\delta = 1$ e $1,5$ ppm. Uma das possíveis estruturas está indicada na Figura 38 para o biodiesel etílico proveniente do ácido linoléico.

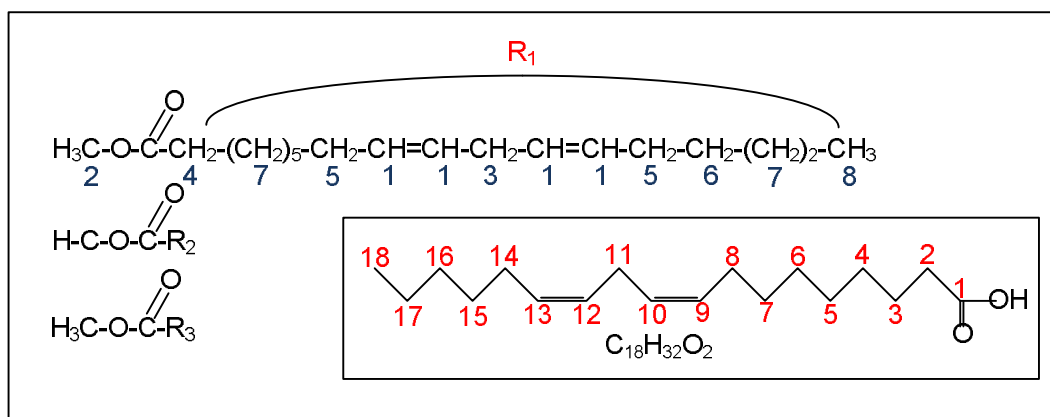


Figura 37: Estrutura sugerida para o biodiesel metílico

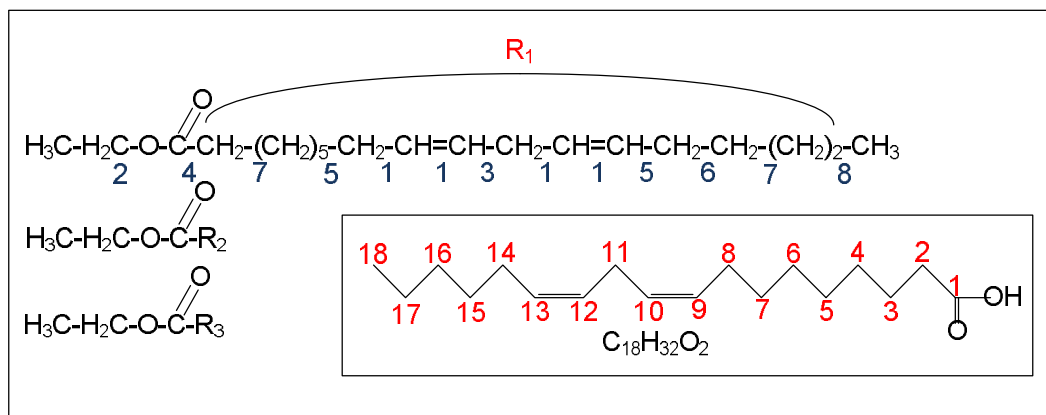


Figura 38: Estrutura sugerida para o biodiesel etílico

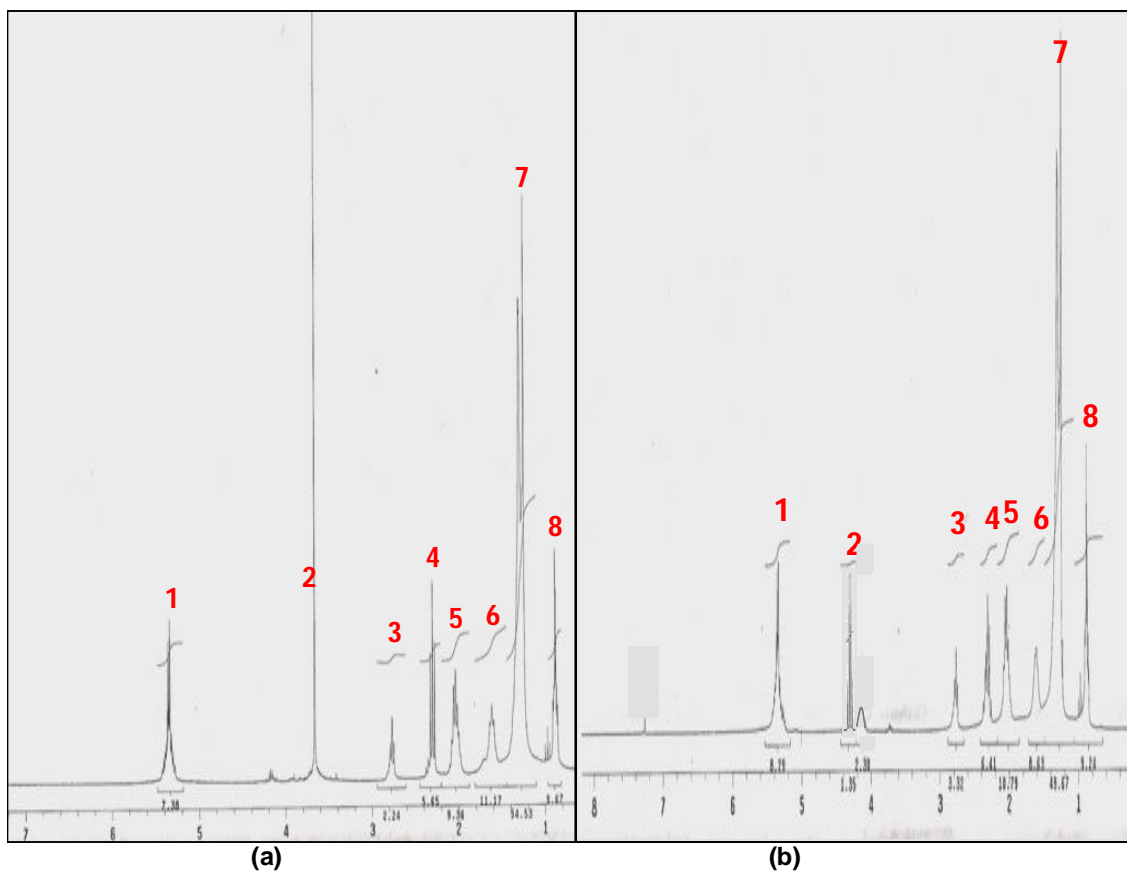
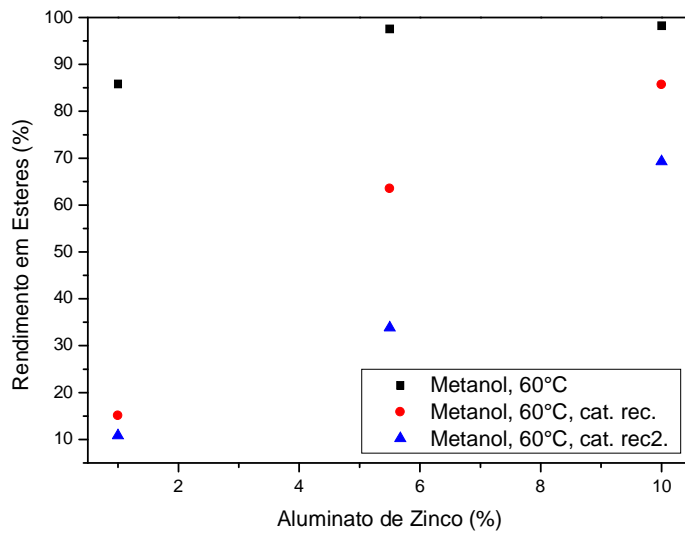


Figura 39: RMN¹H do biodiesel (a) metílico e (b) etílico

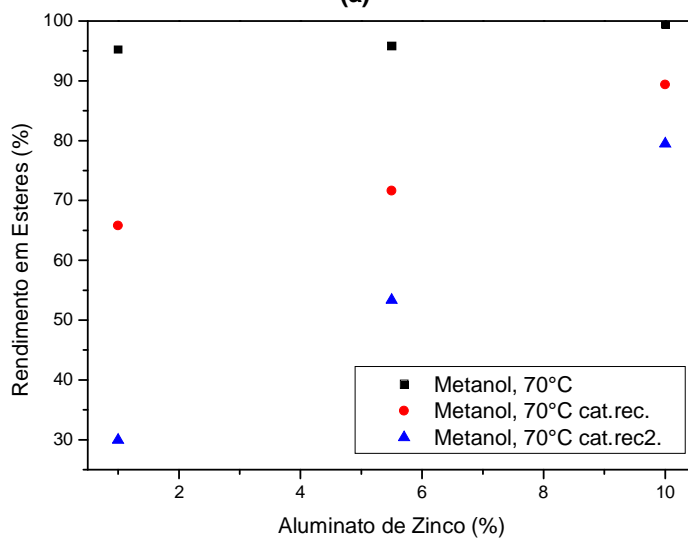
3.2.5. Rendimentos em Ésteres Metílicos e Etílicos

Os resultados de rendimento em ésteres metílicos e etílicos para as reações realizadas em Reator Parr de 1000 mL de capacidade estão apresentados nas Figuras 40 e 41, respectivamente. Como já mencionado anteriormente, os melhores resultados foram verificados para a temperatura de 200 °C e 10 % em peso de ZnAl_2O_4 . Contudo, se faz necessário ressaltar que, tanto para o uso de metanol quanto para o de etanol, a influência do catalisador é mais importante para temperaturas amenas, onde existem muitas limitações com relação à transferência de massa entre os reagentes e a superfície do catalisador.

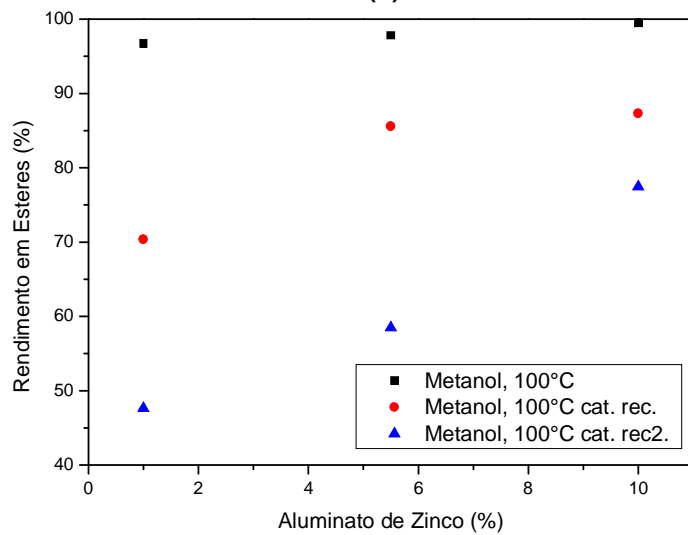
Nestas conclusões, as variações de resultados foram bastantes significativas devido à dificuldade de solubilidade entre o álcool utilizado e o OGR, formando provavelmente 4 fases durante o período de formação dos produtos: ácidos graxos livres, álcool líquido, álcool gasoso e catalisador. Para temperaturas entre 60 °C e 70 °C, a atividade catalítica do ZnAl_2O_4 caiu proporcionalmente ao rendimento em ésteres na medida em que o catalisador foi reutilizado.



(a)



(b)



(c)

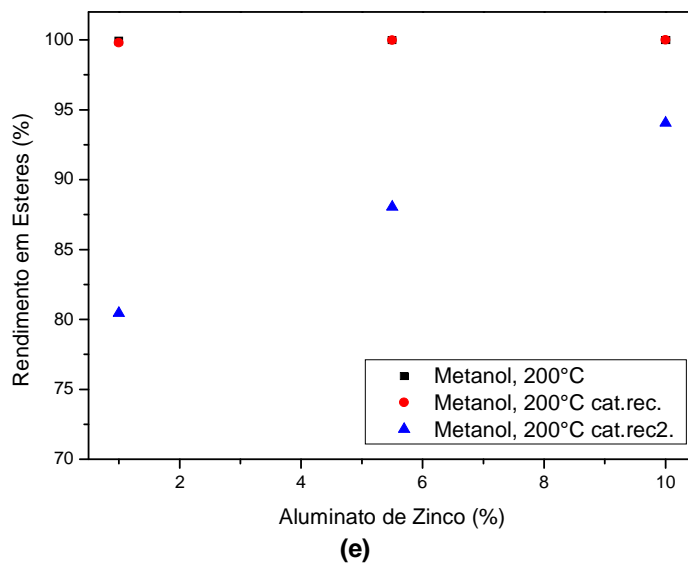
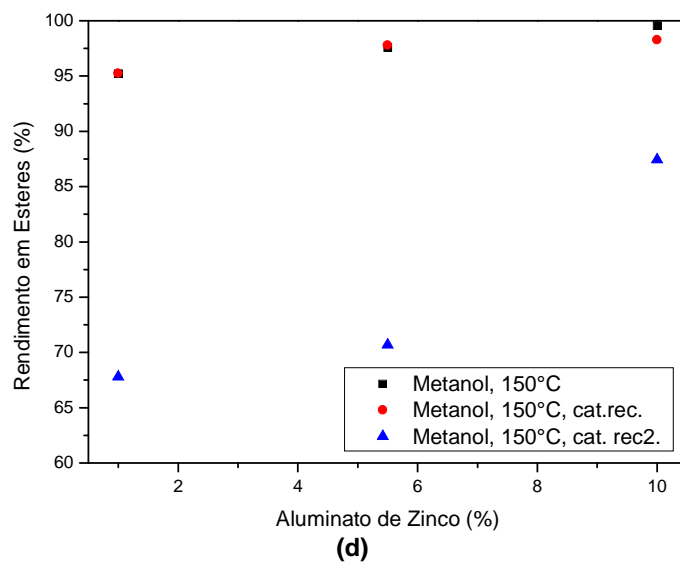
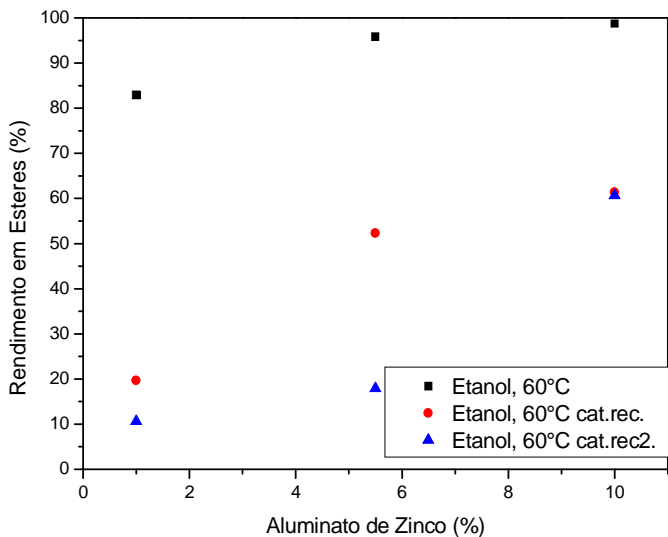
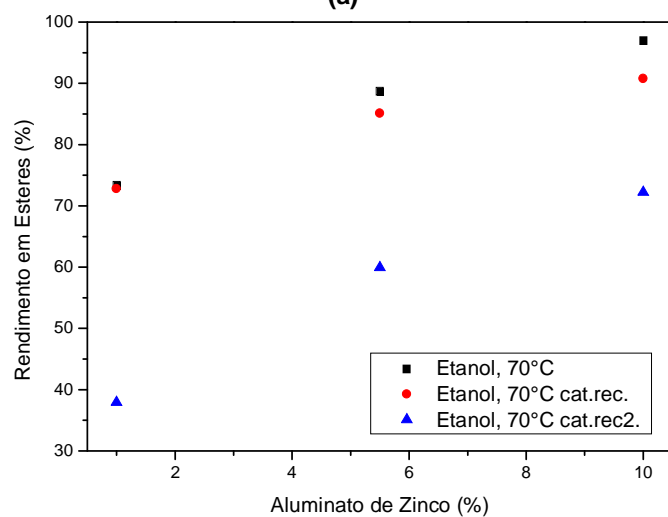


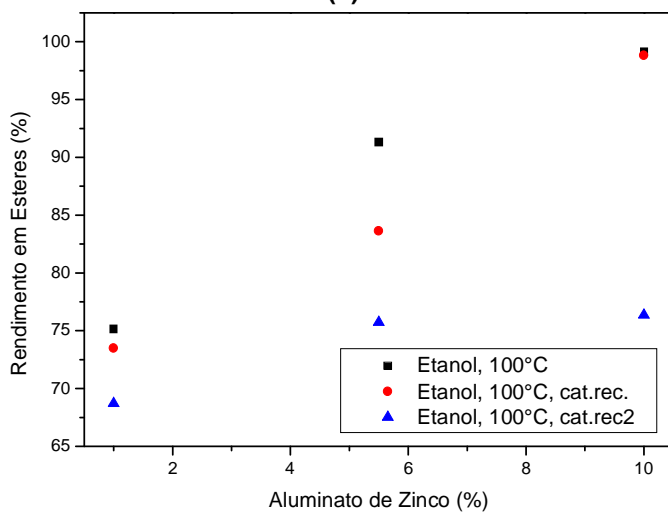
Figura 40: Rendimento em ésteres metílicos em função da temperatura: 60 °C (a), 70 °C (b), 100 °C (c), 150 °C (d) e 200 °C (e)



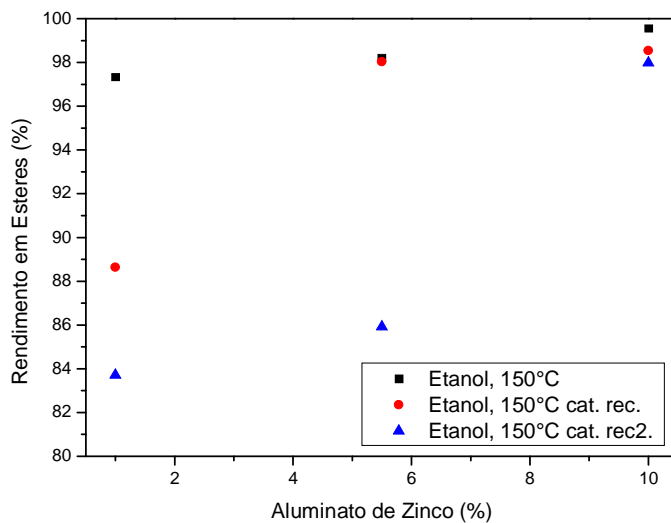
(a)



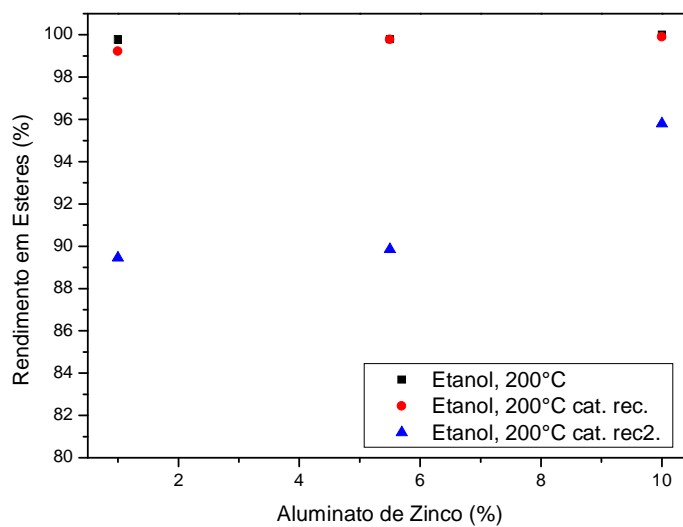
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 41: Rendimento em ésteres etílicos em função da temperatura: 60 °C (a), 70 °C (b), 100 °C (c), 150 °C (d) e 200 °C (e)

Os experimentos realizados neste capítulo evidenciaram o crescente aumento nas pesquisas bibliográficas, atualmente, voltadas para a produção de biodiesel mais ambientalmente correta. A adição do $ZnAl_2O_4$ sintetizado através do método de combustão, um método rápido e de baixo custo quando comparado a outros métodos de síntese existentes, apresentou resultados muito promissores à obtenção de ésteres metílicos e etílicos de alta qualidade.

O catalisador foi recuperado do meio reacional sem a adição de solventes orgânicos, responsáveis pela retirada de materiais adsorvidos na superfície do catalisador e reutilizado por 2 ciclos na reação de transesterificação.

Os resultados apresentados indicaram altos rendimentos em ésteres metílicos e etílicos para temperaturas acima de 100 °C, conforme também evidenciadas pelas caracterizações físicas e texturais do catalisador. Os rendimentos em ésteres atingiram valores acima de 95 % para 2 ciclos de reuso do $ZnAl_2O_4$.

4. TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA COM CO₂ SUPERCRÍTICO

4.1. Materiais e Métodos

As reações ocorreram em reator Parr 4836 com 300 mL de capacidade e 250 bar de pressão máxima utilizando-se CO₂ supercrítico (obtido da BOC com 99,8 % de pureza). O processo iniciou-se introduzindo os materiais reagentes OGR, álcool e o gás dióxido de carbono até que a pressão do cilindro de 50 bar fosse atingida no reator. O aquecimento foi iniciado até que atingisse a temperatura de reação e em seguida mantido constante, pressurizando o reator a 74 bar em 100 °C, a 100 bar em 150 °C e a 150 bar em 200 °C. Foram retiradas alíquotas de 2 mL a cada 30 minutos, e a reação ocorreu até 120 minutos. Após o término da reação, as amostras foram resfriadas com o auxílio de um cooler até a temperatura ambiente, em seguida centrifugadas para a retirada da glicerina e rota-evaporadas para a retirada do álcool em excesso. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Fluidos Supercríticos da Universidade de Birmingham sob a orientação da Profa Dr.

Regina Santos. As condições experimentais foram temperatura entre 100 °C e 200 °C, quantidade de catalisador entre 1-10 % em peso em relação à quantidade de óleo inicial, agitação de 700 rpm, razão molar de álcool:óleo de 40:1, e pressão entre 74 bar e 150 bar, para 2 horas de reação. Após a reação, o catalisador foi recuperado por meio de filtração a vácuo e secagem em estufa a 50 °C, sem adição de qualquer solvente. O biodiesel foi caracterizado de acordo com a DIN EN 14105, em Cromatógrafo Gasoso 3800A (Varian), de acordo com o método previamente descrito. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Os métodos de recuperação de catalisador e de excesso de álcool foram os mesmos realizados nos experimentos sem a adição do CO₂ supercrítico, descritos no capítulo anterior. O OGR utilizado nos experimentos foi enviado para a Universidade de Birmingham pela Universidade Federal da Bahia, e foi o mesmo utilizado nos experimentos do Brasil. As figuras 42 e 43 mostram o fluxograma de processo e o reator utilizado nos experimentos respectivamente.

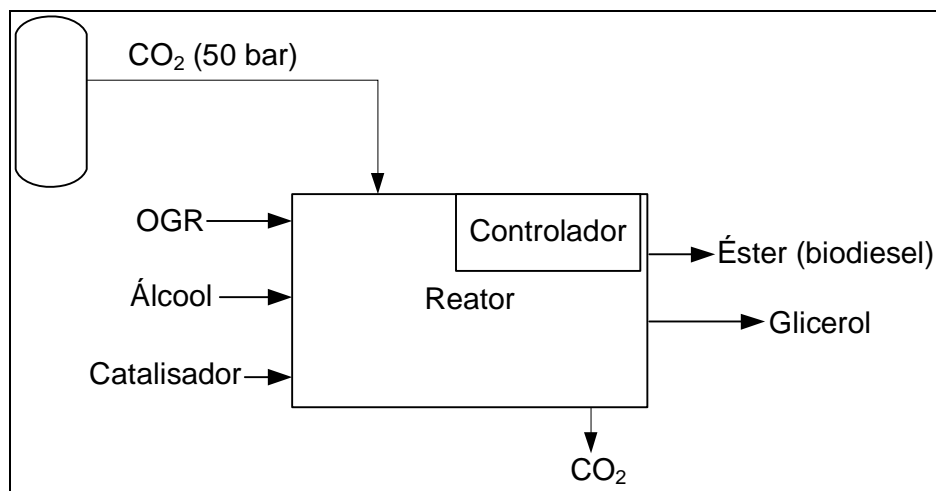


Figura 42: Fluxograma do Processo



Figura 43: Reator utilizado com CO₂ supercrítico

A Tabela 6 apresenta os 9 experimentos realizados em duplicata com um desvio padrão de dois pontos igual a $\pm 0,011$, tanto para metanol quanto para etanol, na Universidade de Birmingham (Birmingham, UK) utilizando CO₂ em estado supercrítico. As condições críticas dos álcoois e solvente utilizados estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5: Condições críticas dos solventes

Condições Críticas		
	Pc (bar)	Tc (°C)
CO ₂	73,80	31,00
Metanol	80,97	239,45
Etanol	61,48	240,75

Tabela 6: Condições Experimentais na Presença de CO₂ Supercrítico

Variáveis					
Exp.	% Cat.	Álcool:Óleo	Tempo (h)	Temp. (°C)	Pressão (bar)
1	1	40	2	100	74
2	5,5	40	2	100	74
3	10	40	2	100	74
4	1	40	2	150	100
5	5,5	40	2	150	100
6	10	40	2	150	100
7	1	40	2	200	150
8	5,5	40	2	200	150
9	10	40	2	200	150

4.1.1. Caracterização do ZnAl₂O₄ Recuperado da Reação de Transesterificação

Com o objetivo de investigar a estabilidade do aluminato de zinco submetido a severas condições de reação na presença de dióxido de carbono supercrítico e verificar a estrutura do espinélio após a reação, as amostras foram submetidas a análises de FTIR e calcinação.

4.1.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Após cada reação, o aluminato de zinco foi recuperado do meio reacional através de filtração a vácuo seguida de secagem em estufa a 50 °C por cerca de 4 horas. Cada amostra de catalisador recuperado foi submetida à análise de FTIR com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na estrutura mesoporosa após a reação. A Figura 44 mostra uma amostra de aluminato de zinco recuperado da reação de transesterificação. As análises foram efetuadas no Tensor 37 da BRUKER.



Figura 44: Amostra de ZnAl_2O_4 recuperado da reação de transesterificação

4.1.1.2. Calcinação

O catalisador recuperado da reação de transesterificação foi submetido à calcinação a 450 °C por 2 horas em fluxo de ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O objetivo da calcinação foi retirar os materiais orgânicos presentes na estrutura mesoporosa do catalisador, caracterizado pela coloração amarelada.

4.1.2. Caracterização do Biodiesel

4.1.2.1. Análise Térmica: As análises de termogravimetria TG/DTG foram realizadas utilizando o TG 209F1 da NETZSCH com vazão de ar de 50 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 120 °C, permanecendo constante por 30 minutos. Em seguida o aquecimento seguiu linearmente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo constante por 20 minutos.

4.1.2.2. Análise Cromatográfica: O método utilizado foi o mesmo do biodiesel produzido na UFBA, descrito anteriormente.

4.2. Resultados e Discussão

4.2.1. Caracterização do $ZnAl_2O_4$ Recuperado da Reação de Transesterificação

4.2.1.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformadas de Fourier

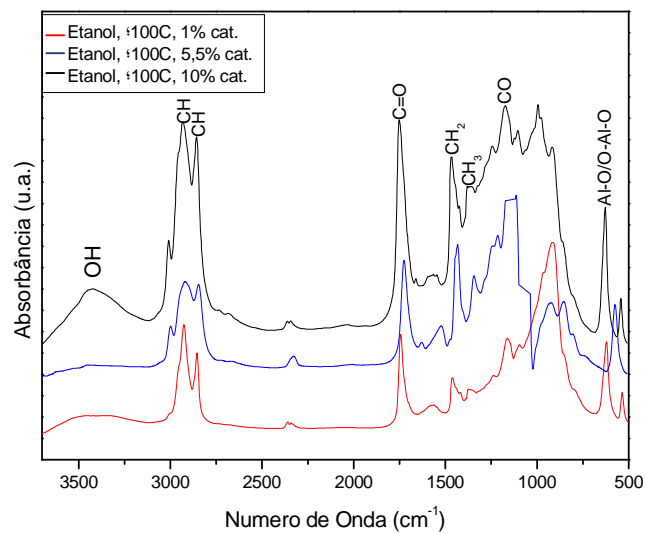
Com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes no aluminato de zinco recuperado das reações de transesterificação com CO_2 supercrítico, realizaram-se as análises de FTIR em cada $ZnAl_2O_4$ recuperado. O catalisador foi recuperado ao final de 120 minutos de reação, mediante filtração a vácuo e secagem em estufa a 50 °C. Não foram extraídas amostras de catalisador durante as retiradas de líquidos a cada 30 minutos (tela que continha o catalisador durante a retirada de amostra), feito somente ao final da reação. Para fins de comparação de desempenho catalítico, foram realizadas reações na ausência de catalisador (teste em branco). As Figuras 45 e 46 apresentam os espectros do $ZnAl_2O_4$ recuperados após 120 minutos de reação de transesterificação com CO_2 supercrítico utilizando-se etanol e metanol, respectivamente.

Os espectros do $ZnAl_2O_4$ indicaram que as bandas correspondentes aos estiramentos Al-O e O-Al-O, aos modos vibracionais dos grupos tetraédricos e

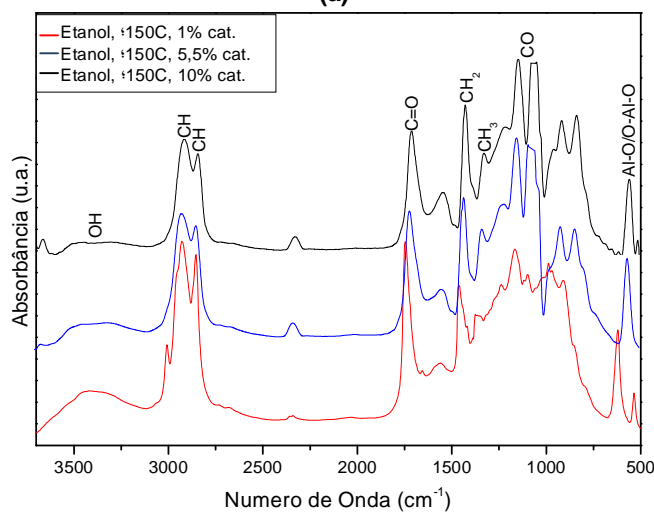
octaédricos identificaram que a presença da estrutura primária espinélio não foi afetada pelas condições de reação a que o ZnAl_2O_4 foi submetido. Além disso, as referências das bandas encontradas foram as mesmas identificadas na caracterização do ZnAl_2O_4 , apresentada previamente.

O catalisador foi recuperado da mistura reacional sem a utilização de solventes para a extração de materiais orgânicos adsorvidos do catalisador. Por este motivo, bandas características de OH, CH, CH_3 e CH_2 , para os produtos da reação de transesterificação foram observadas na análise de FTIR.

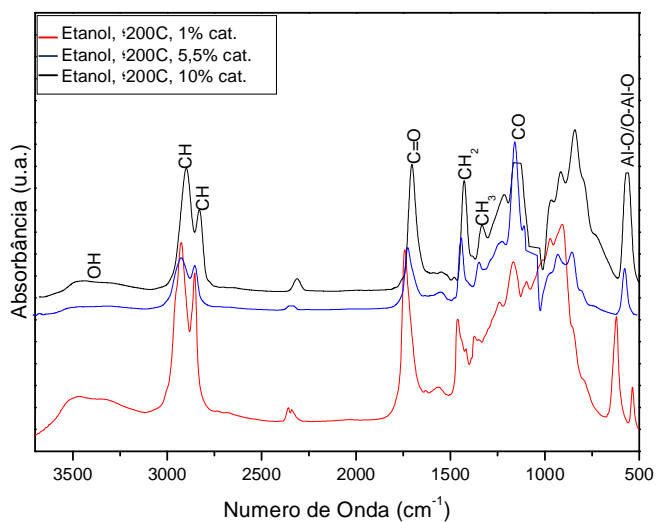
As bandas que correspondem aos estiramentos C=O e C-O sugerem a presença do grupo éster no catalisador poroso. Resultado este esperado, já que o catalisador não passou por nenhum processo de purificação após o seu uso na reação de transesterificação. Vibrações características de ácidos carboxílicos (RCOOH) sugeriram que a matéria-prima (OGR) não foi completamente convertida em éster.



(a)

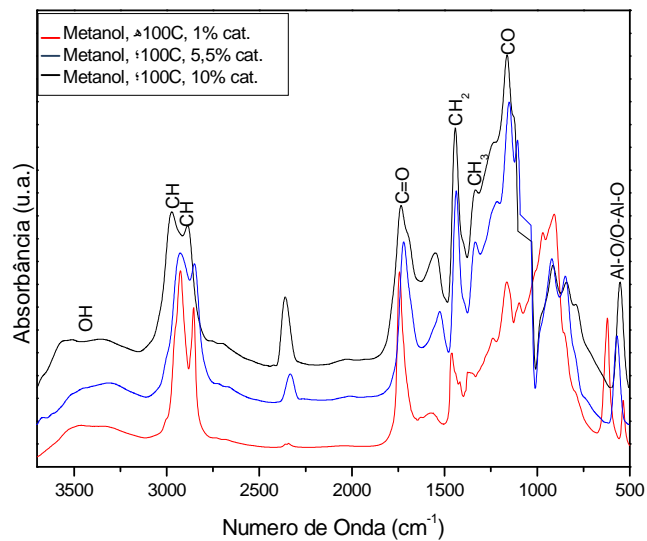


(b)

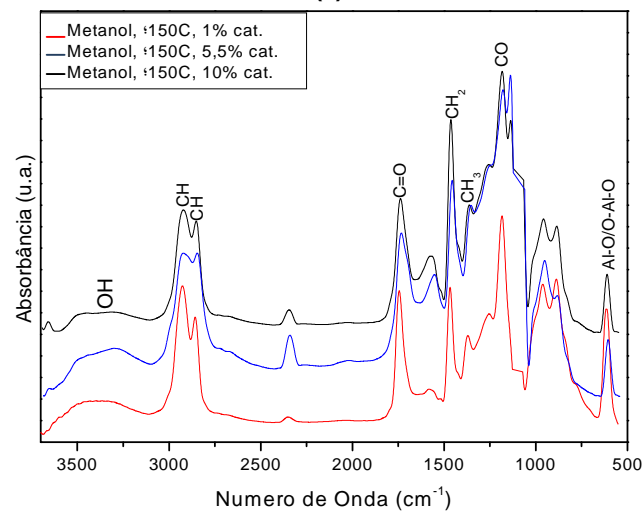


(c)

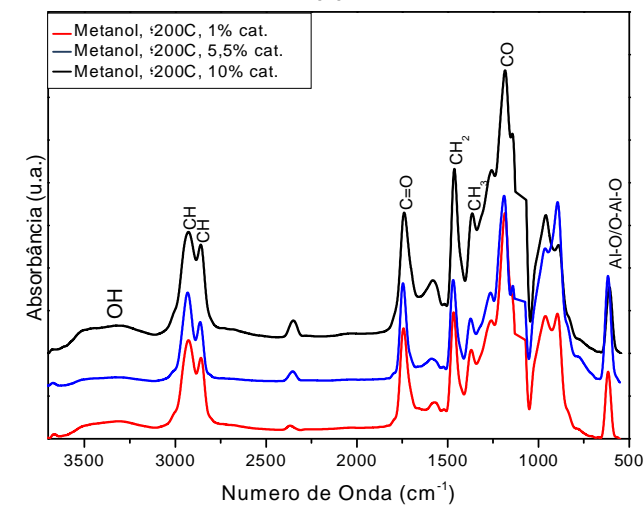
Figura 45: FTIR do ZnAl_2O_4 recuperado das reações de transesterificação com CO_2 supercrítico a (a) 100 °C, (b) 150 °C e (c) 200 °C



(a)



(b)



(c)

Figura 46: FTIR do ZnAl₂O₄ recuperado das reações de transesterificação com CO₂ supercrítico a (a) 100 °C, (b) 150 °C e (c) 200 °C

4.2.1.2. Calcinação

A calcinação realizada no ZnAl_2O_4 recuperado da reação com etanol, a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 10 % de catalisador, resultou em uma coloração igual ao catalisador puro, como pode-se observar na Figura 47. Este resultado indica que os compostos orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador durante a reação de transesterificação foram removidos com sucesso, evidenciando que o aluminato de zinco é estável cataliticamente e que possa ser reutilizado nos ciclos subsequentes de produção de biodiesel, sem perda catalítica significativa.



Figura 47: Diferença de coloração entre o aluminato de zinco puro, recuperado da reação de transesterificação antes da calcinação e após a calcinação.

4.2.2. Caracterização do Biodiesel

4.2.2.1. Análise Térmica

A deterioração térmica e a oxidação do biodiesel podem afetar a qualidade do combustível. Considerando que a estabilidade dos óleos depende das suas estruturas químicas, é apropriada a investigação da estabilidade do biodiesel

sintetizado a partir do OGR, uma mistura de diferentes óleos comestíveis, previamente aquecidos a altas temperaturas, momento em que são utilizados para a cocção de alimentos. As curvas de TG/DTG dos ésteres etílicos (FAEE) e metílicos (FAME), produzidos em dióxido de carbono supercrítico a 200 °C, 150 bar de pressão, utilizando 10 % de catalisador são apresentados nas Figuras 48a e 48b, respectivamente.

A perda de massa aconteceu entre 116 - 500 °C para os ésteres etílicos e entre 126 - 560 °C para os ésteres metílicos. O perfil térmico da Figura 48a foi atribuído à vaporização até cerca de 250 °C e à combustão acima de 380 °C dos ésteres etílicos, enquanto que na Figura 48b foi atribuído à vaporização até cerca de 270 °C e à combustão acima de 400 °C dos ésteres metílicos, estando de acordo com DANTAS *et al.* (2007). A análise cromatográfica do biodiesel indicou que os etil/metil linoleatos, mais abundante componente no biodiesel, foram respectivamente os principais componentes nos ésteres etílicos e metílicos, em congruência com JAIN & SHARMA (2011), em acordância com a composição do OGR apresentada na Tabela 3.

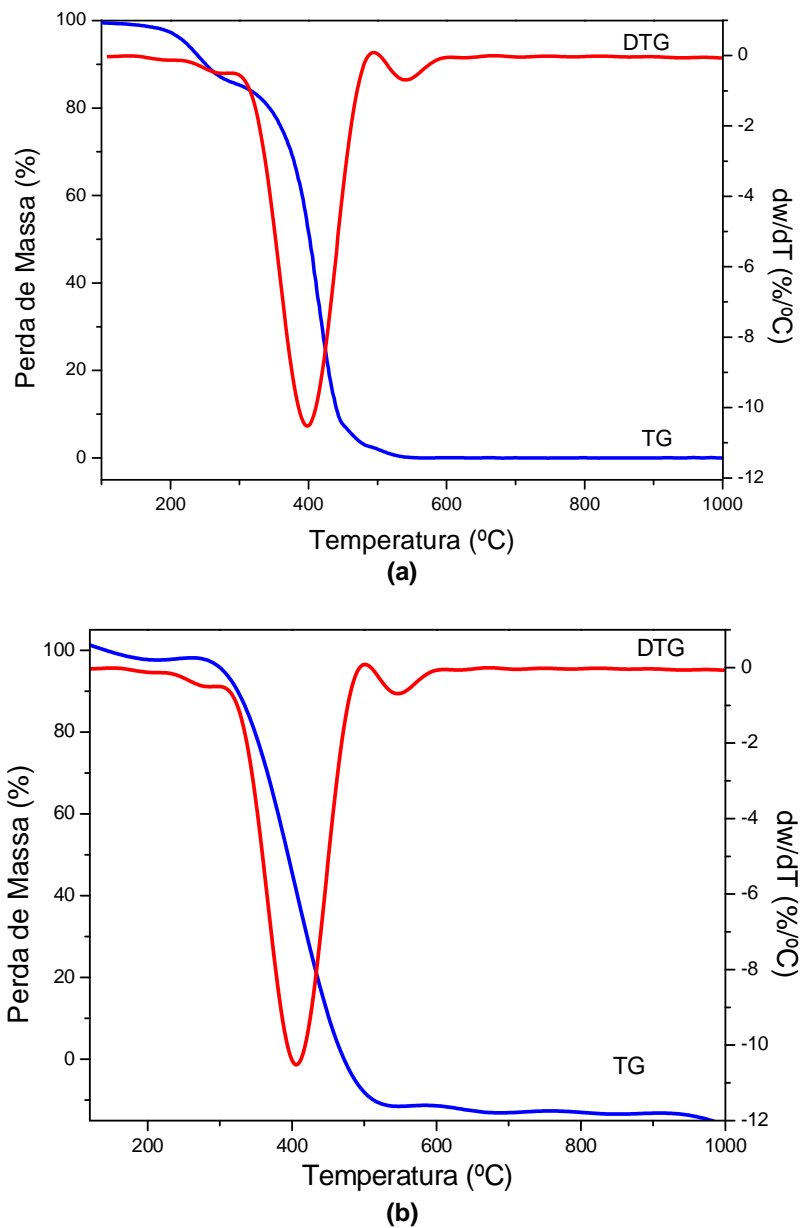


Figura 48: TG/DTG do biodiesel a 200 °C, 10 % de ZnAl₂O₄ com (a) etanol e (b) metanol

4.2.2.2. *Análise Cromatográfica do Biodiesel*

Os resultados obtidos foram plotados utilizando-se o software Origin[®] com rendimento em ésteres versus tempo racional e estão apresentados nas Figura 49 -

51. Os dados experimentais mostraram que o agente limitante principal continuou sendo a quantidade de catalisador no processo, porém observou-se que a reação foi completada tanto para baixas como para altas temperaturas. Observou-se ainda que com 30 minutos de reação, rendimentos em ésteres foram obtidos acima de 96,5 % utilizando 10 % em peso de $ZnAl_2O_4$ em relação à quantidade inicial de óleo.

O aumento da pressão interna do sistema também foi um fator importante para rendimentos altos em 30 minutos de reação, e neste sentido a temperatura foi relevante, já que com o aumento da mesma é que foi possível aumentar a pressão do sistema e homogeneizar melhor a mistura reacional.

Para a temperatura mais baixa testada (100 °C), a influência do tempo de reação foi diretamente relacionada à razão de catalisador e ao tipo de álcool utilizado na reação de transesterificação. A Figura 49b mostra que o máximo rendimento em ésteres metílicos foi obtido em 30 minutos de reação e em quantidades mais baixas de catalisador (1 %) do que com os ésteres etílicos, apresentados na Figura 49a.

Estes resultados foram interpretados como consequência da menor cadeia carbônica do metanol, que é mais facilmente solubilizado no óleo do que o etanol, em condições moderadas (100 °C e 74 bar). Contudo, rendimentos em torno de 90 % foram encontrados em 30 minutos de reação utilizando tanto 5,5 % quanto 10 % em peso de catalisador, o que significa que o aumento da massa de catalisador no meio reacional contribui para o aumento em ésteres etílicos.

A 150 °C e 100 bar, rendimentos em ésteres metílicos e etílicos acima de 90 % foram obtidos utilizando-se 5,5 % de catalisador, enquanto que com 10 % de catalisador rendimentos acima de 95 % em ésteres metílicos e de até 98 % foram encontrados para os ésteres etílicos, em 60 minutos de reação. A reação foi

completa em 120 minutos para ambos os álcoois testados e diferentes razões de catalisador, nas condições de reação estudadas, como pode ser observado na Figura 50.

Em condições mais severas, 200 °C e 150 bar, o etanol atuou como solvente, dando assistência na solubilidade dos reagentes na presença de dióxido de carbono supercrítico.

A Figura 51 mostra também que rendimentos em ésteres etílicos acima de 93 % foram atingidos com 1 % em peso de catalisador, em apenas 30 minutos de reação, enquanto que nas mesmas condições, os mesmos 93 % em ésteres metílicos foram obtidos com 60 minutos de reação. Em condições supercríticas, o etanol é preferencial ao metanol, pelo fato de agir como um reagente e um catalisador ácido simultaneamente, favorecendo a transesterificação.

Pesquisas reportam que o valor do parâmetro solubilidade do metanol/etanol tem tendência de decrescer e se tornar próximo ao dos óleos vegetais se a temperatura e pressão, como condições de reação, forem acrescidas (KUSDIANA & SAKA, 2004).

Além disso, o uso de catalisadores apropriados e solventes é mais valioso em condições de reação moderadas. Em geral, a variação da razão de catalisador na reação de transesterificação foi mais influente nas condições moderadas utilizando dióxido de carbono supercrítico, especialmente por causa da possibilidade de formação de mais do que uma fase entre o álcool e o OGR.

De fato, como se apresenta na Figura 52, altos rendimentos de ésteres etílicos e de ésteres metílicos foram encontrados a 200 °C e 150 bar, sem a utilização de catalisador.

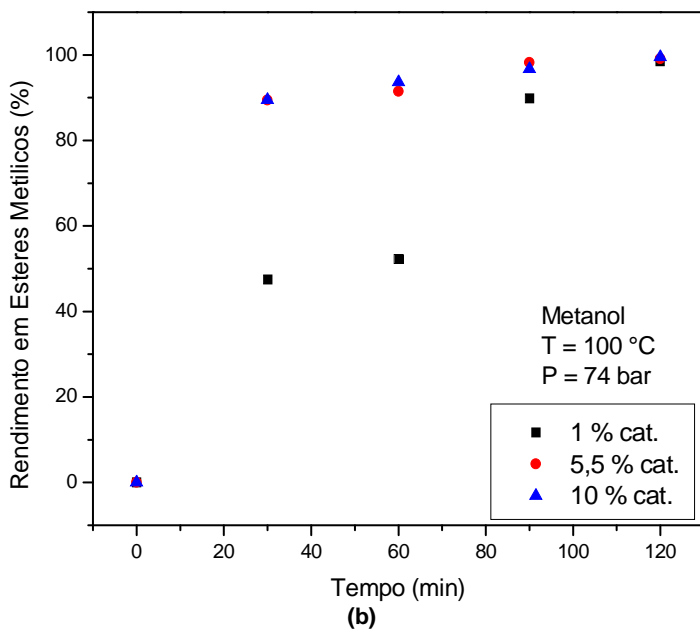
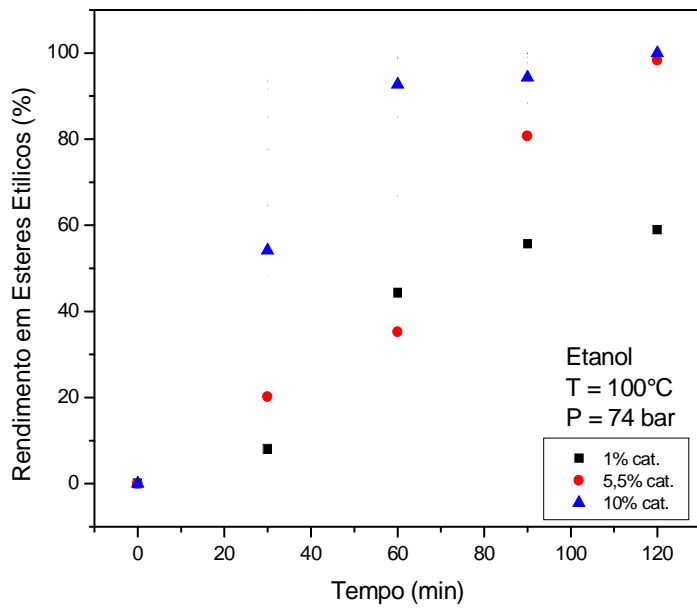
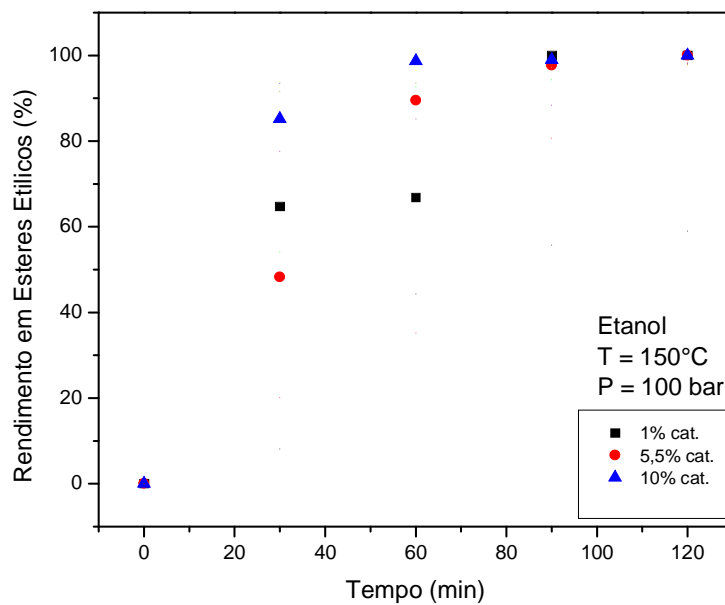
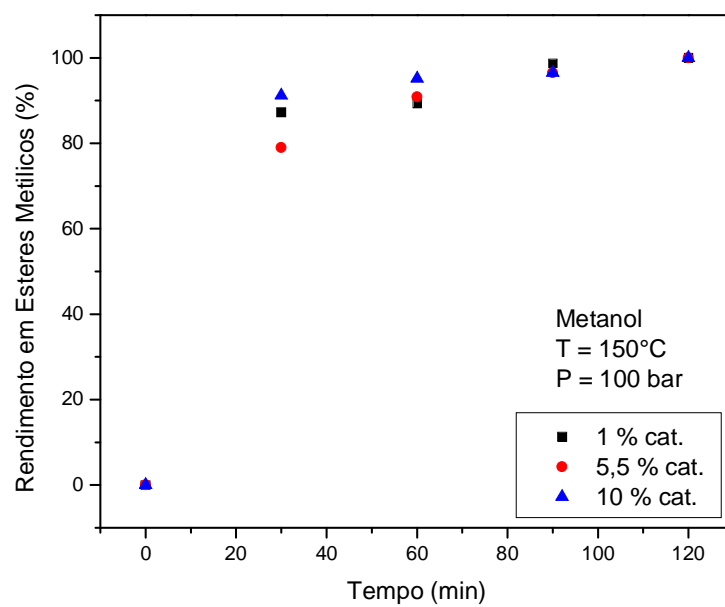


Figura 49: Rendimento em ésteres (a) etílico (b) metílico a 100 °C, 2 horas e 40:1 de razão molar álcool:óleo.



(a)



(b)

Figura 50: Rendimento em ésteres (a) etílicos e (b) metílicos a 150 °C, 2 horas e 40:1 de razão molar álcool:óleo

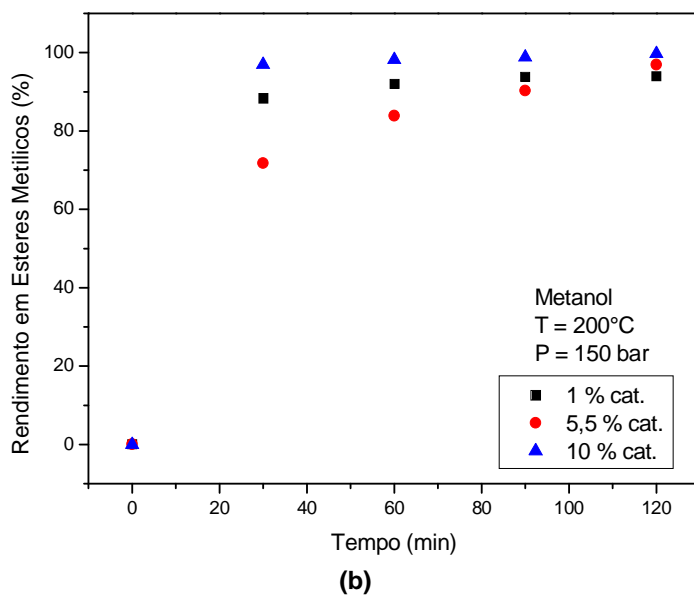
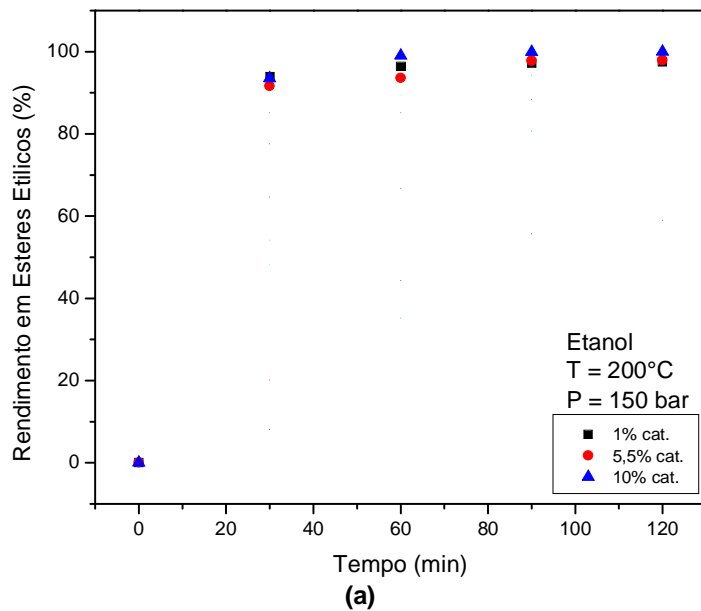


Figura 51: Rendimento em ésteres etílicos (a) e metílicos (b) a 200 °C, 2 horas e 40:1 de razão molar álcool:óleo

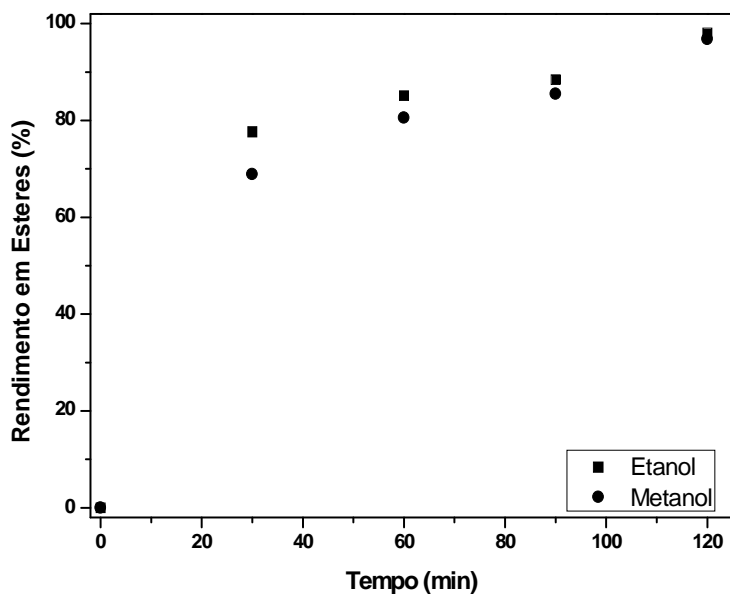


Figura 52: Ésteres etílicos e metílicos a 200 °C, 2 horas, 40:1 de razão molar de álcool:óleo, sem a adição de catalisador.

Os resultados aqui apresentados mostraram que a adição do $ZnAl_2O_4$ juntamente com o dióxido de carbono supercrítico, contribuiu significativamente para o favorecimento da reação de transesterificação do OGR, principalmente para condições moderadas.

4.3. Análise comparativa entre a alcoólise convencional e a alcoólise com CO_2 supercrítico

A utilização da catálise heterogênea, tanto em meio reacional subcrítico quanto supercrítico, aumentou o rendimento em ésteres etílicos e metílicos permitindo melhor homogeneização do meio reacional.

Os resultados mostraram-se satisfatórios e promissores e, através dos experimentos realizados, pode-se concluir que o fator limitante da reação de

transesterificação em temperaturas amenas é a quantidade de catalisador. Porém, com a possibilidade de formação de fases líquidas heterogêneas no meio reacional, o rendimento final foi comprometido, além da a atividade catalítica ter decaído substancialmente nos 2 ciclos de reuso do aluminato de zinco, utilizando-se o método convencional. Contudo, a adição do CO₂ supercrítico às condições de reação moderadas favoreceu significativamente a transesterificação do OGR, mostrando que a reação acrescida de solvente e de catalisadores heterogêneos apropriados beneficia a produção de biodiesel.

A Figura 53 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos através dos métodos convencionais e supercríticos, para 2 horas de reação e variação da razão de catalisador. É possível observar que a adição de 10 % em peso de catalisador ao meio reacional, em 2 horas, aumenta a interação entre os reagentes para todas as temperaturas testadas, o que evidencia, como já dito, que o ZnAl₂O₄ favorece substancialmente a reação de transesterificação, tanto em condições moderadas, quanto em severas.

Como já enfatizado neste capítulo, o metanol é mais reativo que o etanol em temperaturas moderadas, pelo fato de possuir a cadeia carbônica menor e ser mais facilmente solubilizado no OGR, como é apresentado na Figura 53a. Esta avaliação é independente da inserção do solvente CO₂ supercrítico ao processo.

À temperatura de 150 °C, os rendimentos em ésteres foram superiores a 94 %, tanto para o método convencional quanto para o método com CO₂ supercrítico. A esta temperatura foi possível verificar o favorecimento da transesterificação do OGR com a adição do dióxido de carbono supercrítico para todas as razões de catalisador (Figura 53b).

Aumentando-se a temperatura de 100 °C para 150 °C e, conseqüentemente a pressão de 74 bar para 100 bar, foi observado que o etanol passou a ser mais reativo na reação de transesterificação, já que o mesmo passou a atuar como solvente no meio reacional, favorecendo o aumento do rendimento em ésteres ao final de 2 horas de reação.

Já em condições severas (200 °C e 150 bar), a adição do CO₂ supercrítico em 120 minutos de reação foi desfavorável em comparação com o método convencional. Estes resultados foram atribuídos à densidade do dióxido de carbono. O aumento na temperatura dizima a densidade do dióxido de carbono, reduzindo assim o poder de solvência do mesmo, além disso, eleva a pressão de vapor dos compostos a serem extraídos, aumentando a tendência dos mesmos a passarem para a fase fluida, diminuindo assim a relevância deste solvente na reação de transesterificação, conforme bibliografia estudada (POURMORTAZAV, GHADIRI & SADEGHI, 2005).

É importante enfatizar que os resultados deste item foram avaliados apenas em 2 horas de reação, já que o tempo de reação dos experimentos convencionais foi fixado. Sabe-se, deste capítulo, que os resultados em ésteres mostraram que a adição do CO₂ supercrítico favoreceu significativamente a reação de transesterificação logo no início, com a adição do ZnAl₂O₄, e a reação foi completada em um curto período de tempo.

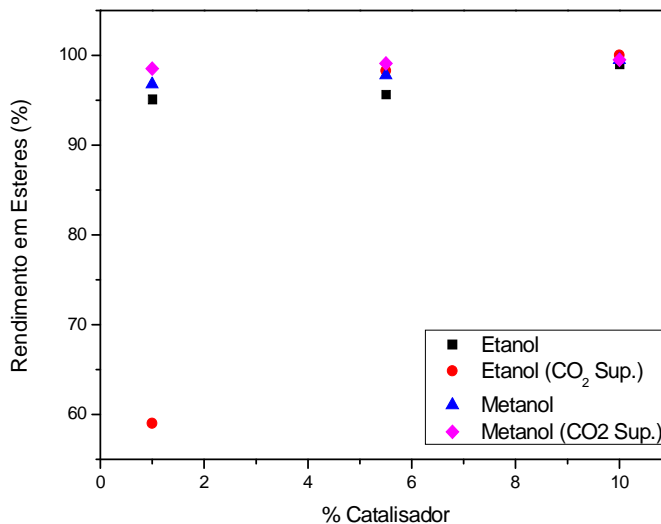
A viabilidade da escala industrial para este processo ainda é muito restrita devido aos altos custos energéticos e de equipamentos requeridos. Em escala de bancada, foi dado um importante avanço na utilização de matérias-primas residuais e de catalisador heterogêneo sintetizado através de um método de baixo custo com rapidez.

É fato que a produção em grande escala de aluminato de zinco demandaria a adição de uma mini-usina à indústria já que a síntese necessita de operações unitárias consecutivas. O custo seria economicamente viável a longo prazo, em comparação aos métodos atuais de compra de enzimas em algumas indústrias que utilizam a catálise heterogênea, porque o aluminato de zinco recuperado é ativo e estável cataliticamente por diversos ciclos.

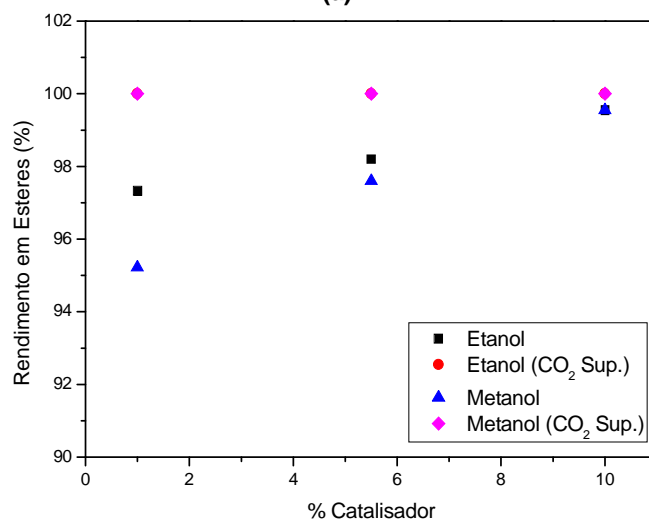
Fica claro que a adição de catalisador favorece a reação de transesterificação, porém seria necessário um estudo mais aprofundado de custos e de viabilidade econômica para indicar o que é mais vantajoso para a indústria: a reação rápida com CO₂ supercrítico, 10 % de catalisador e temperaturas moderadas, ou a reação lenta em temperaturas altas sem a adição de CO₂ supercrítico.

Os sinais encontrados nos espectros de RMN¹H dos produtos (Figura 39) formados confirmam que o OGR utilizado foi convertido em ésteres. O OGR contém triacilglicerídeos e esses compostos foram identificados no espectro de RMN¹H, pelos sinais em $\delta = 4,15$; 4,30 e 5,35 (identificados pelos números 1 e 2 na estrutura da Figura 35) que caracterizam os hidrogênios do glicerol. Esses sinais não aparecem nos espectros dos produtos obtidos, indicando o desaparecimento do óleo após a reação de transesterificação, como também observado por GERIS *et al.* (2007).

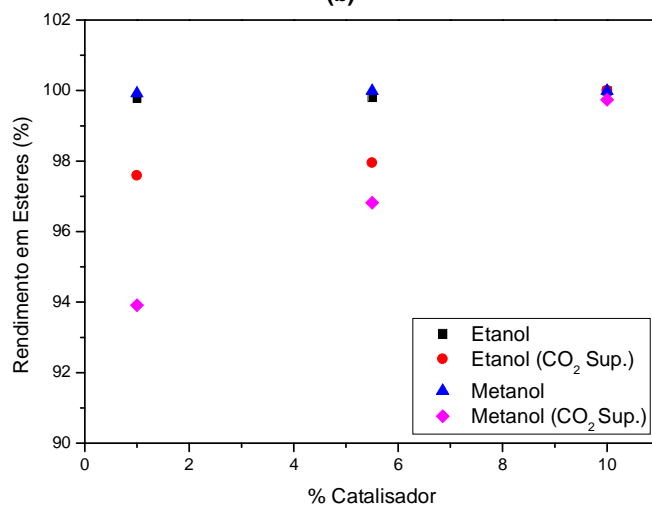
A análise térmica de TG/DTG do OGR utilizado nas reações de transesterificação através dos dois métodos e os biodieseis produzidos está apresentada nos gráficos da Figura 54.



(a)



(b)



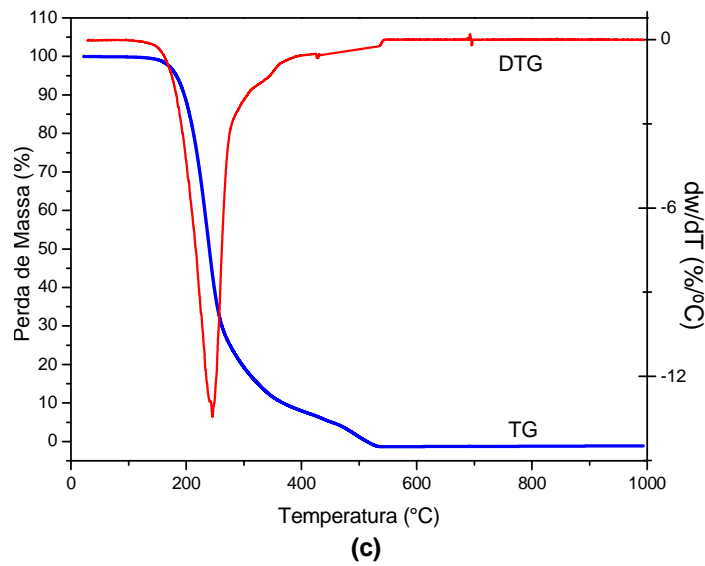
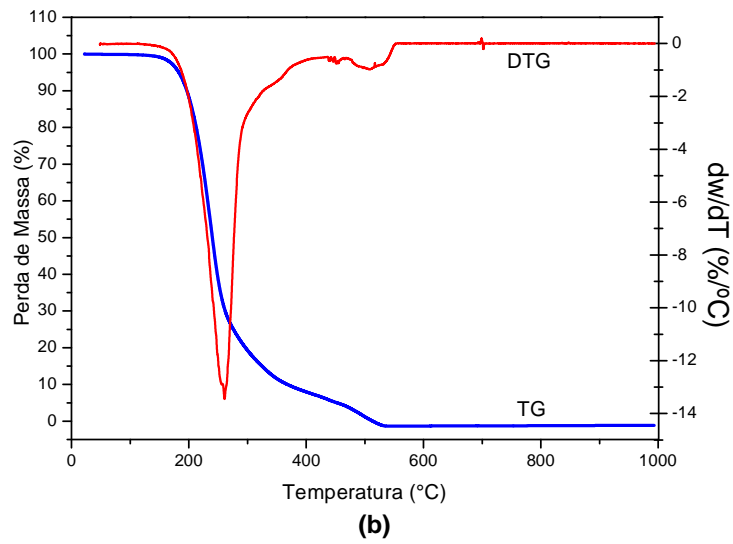
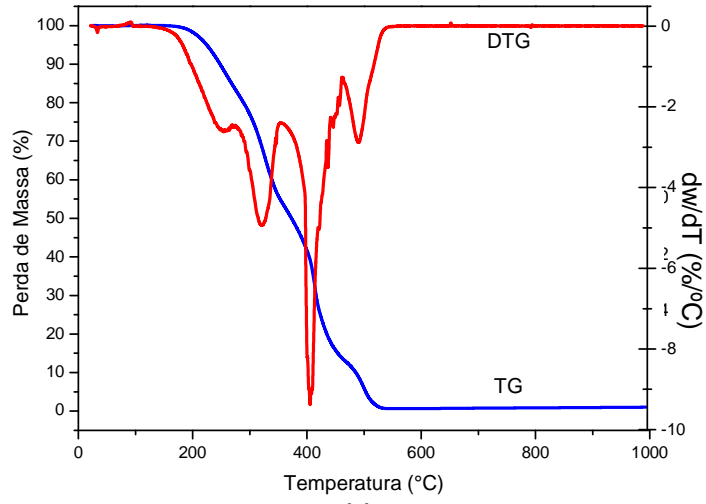
(c)

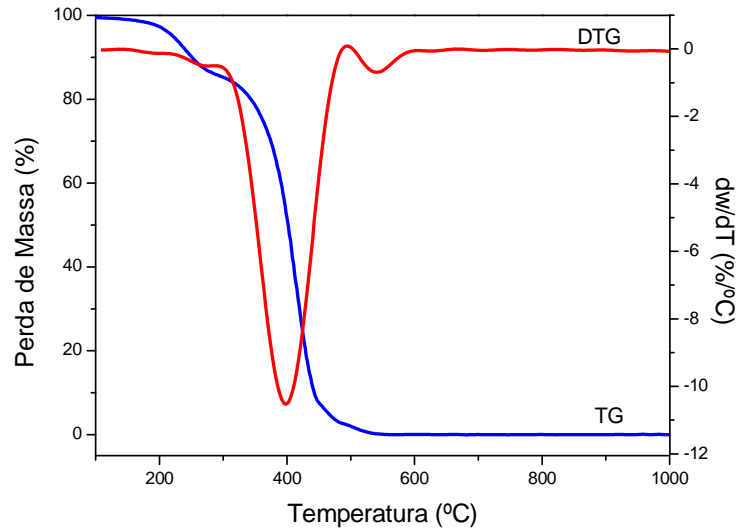
Figura 53: Comparação entre as resções sem e com CO₂ supercrítico a (a) 100 °C e P = 74 bar, (b) 150 °C e P = 100 bar, (c) 200 °C e P = 150 bar.

A Figura 54a mostra a perda de massa para o OGR, onde foram identificados 4 estágios entre 168 - 535,5 °C. O perfil térmico foi identificado como sendo de vaporização (até ~ 250 °C) e de combustão (> 400 °C) para os triglicerídeos. Os perfis térmicos dos biodieseis produzidos sem a adição do dióxido de carbono supercrítico apresentaram perdas de massa entre 147 - 531,2 °C para os ésteres etílicos, e entre 138,9 - 535,54 °C para os ésteres metílicos, as quais foram atribuídas à vaporização e à combustão (>260 °C), observadas nas Figuras 54b e 54c, respectivamente, atribuídas à decomposição dos ésteres. Enquanto que a perda de massa para os biodieseis produzidos com dióxido de carbono supercrítico foi entre 116 - 500 °C para os ésteres etílicos e entre 126 - 560 °C para os ésteres metílicos, estando em conformidade com a bibliografia (DANTAS *et al.*, 2007).

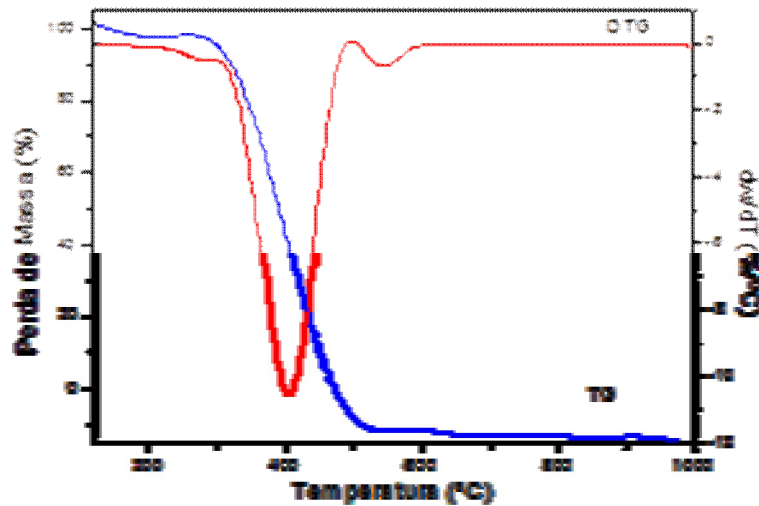
O perfil térmico da Figura 54d foi atribuído à vaporização (até ~250 °C) e à combustão (>380 °C) dos ésteres etílicos, enquanto que na Figura 54e foi atribuído à vaporização (até ~270 °C) e à combustão (>400 °C) dos ésteres metílicos.

A estabilidade dos biodieseis produzidos sem a adição de CO₂ supercrítico permaneceu constante até 147 °C e 138,9 °C para os ésteres etílicos e metílicos respectivamente, e até 116 °C e 126 °C para a adição de CO₂ supercrítico, respectivamente. Esta diferença foi atribuída à decomposição dos triglicerídeos em ésteres, que com a adição de um solvente em meio supercrítico é acelerada, o que foi confirmado pela análise cromatográfica (apresentada neste capítulo), onde a reação de transesterificação foi completa em 30 minutos de reação para as melhores condições obtidas.





(d)



(e)

Figura 54: Perfis térmicos de TG/DTG para o OGR (a), para os ésteres etílicos (b) e metílicos (c) produzidos sem a adição de CO_2 supercrítico e, para os ésteres etílicos (d) e metílicos (e) com a adição de CO_2 supercrítico.

Neste capítulo os experimentos utilizando o CO_2 supercrítico para a produção de biodiesel foram realizados a partir de OGR em presença de aluminato de zinco como catalisador heterogêneo. Os resultados foram considerados satisfatórios, já que em condições moderadas foi possível a obtenção de rendimentos em ésteres metílicos e etílicos acima de 90 % em apenas 30 minutos de reação. A utilização do CO_2 supercrítico como solvente na reação de

transesterificação homogeneizou o meio reacional, aumentando o rendimento em 30 minutos, com a ajuda do aluminato de zinco.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo incluiu experimentos em escala de bancada em duas partes. A primeira, na Universidade Federal da Bahia, onde foram realizados os experimentos de reação de transesterificação via catálise heterogênea convencional. A segunda, na Universidade de Birmingham, onde foram realizados os experimentos com dióxido de carbono supercrítico como solvente no meio reacional.

A caracterização física e textural do aluminato de zinco identificou a presença da estrutura do tipo espinélio normal como fase majoritária presente no catalisador, quantidades similares de sítios ácidos e básicos, com caráter predominante de ácidos de Lewis. A baixa área específica e a estrutura mesoporosa e bimodal foram identificadas pela análise de BET e confirmadas pela TEM. O catalisador, após todas as análises estruturais, se mostrou adequado e apto a catalisar a reação de transesterificação do OGR.

A utilização do aluminato de zinco sintetizado através do método de combustão se mostrou adequado ao processo de transesterificação, contribuindo para os altos rendimentos em ésteres metílicos e etílicos obtidos para ambos os experimentos. A caracterização do aluminato de zinco mostrou que a fase majoritária

espinélio foi identificada tanto no catalisador puro quanto nos catalisadores recuperados dos experimentos, evidenciando a alta atividade catalítica do mesmo durante 3 ciclos de reuso.

A quantidade de catalisador foi o fator determinante que mais influenciou o rendimento dos produtos tanto para as reações com tempo fixo de 2 horas, quanto para aquelas em que foram retiradas amostras a cada 30 minutos, em baixas temperaturas, como foi observado nos resultados apresentados. Em altas temperaturas, a quantidade de catalisador também apresentou grande influência no processo, porém com temperaturas altas e com a adição de um solvente em estado supercrítico, a homogeneidade da reação contribui para a formação de ésteres, tanto em baixas como em altas quantidades de catalisador.

Comparando as duas metodologias testadas, foi possível concluir que o metanol é mais reativo em temperaturas moderadas por causa da sua menor cadeia carbônica e também por ser mais facilmente solubilizado no OGR, independentemente da adição ou não de solvente. Já o etanol contribuiu para a obtenção de rendimentos acima de 94 % em ésteres para todas as razões de catalisador, além de ter favorecido a reação com a adição de CO₂ supercrítico, atuando como solvente.

Em condições severas e com a adição do CO₂ supercrítico como solvente, a homogeneidade da reação contribuiu para a formação de ésteres mesmo sem a adição de catalisador em 2 horas de reação. Os melhores resultados foram obtidos para os experimentos utilizando o CO₂ supercrítico como solvente, porque foram encontrados rendimentos acima de 96,5 % em ésteres com apenas 30 minutos de reação e com adição de pequenas quantidades de catalisador.

Em condições moderadas, utilizando-se o método supercrítico, foi possível a obtenção de rendimentos acima de 90 % em apenas 30 minutos de reação utilizando-se metanol.

A condição supercrítica do dióxido de carbono homogeneizou o meio reacional, aumentando o rendimento em um curto período de tempo, com a ajuda do aluminato de zinco, e com isso, foram obtidos melhores resultados em ésteres. Porém, sabe-se que este método em nível industrial ainda é inviável por causa dos seus altos custos, tanto de aquisição de equipamentos, quanto energéticos.

Um conhecimento mais abrangente sobre o comportamento das fases no interior do reator poderia levar ao uso de razões molares de álcool:óleo menores, provocando reduções de custos operacionais com aquisição, separação e reciclo de álcool. Além disso, o efeito do comportamento das fases na reação de transesterificação poderia originar modelos cinéticos mais robustos e eficientes que considerem a existência de imiscibilidade no sistema operacional, o que possibilitaria obter projetos mais precisos para os reatores.

Cada uma das rotas testadas possui as suas vantagens, como os altos rendimentos em ésteres obtidos, e desvantagens como os custos de processo, já que estas tecnologias são inovadoras. Contudo, os melhores resultados desta tese foram encontrados para as reações com a adição de dióxido de carbono.

As sugestões para trabalhos futuros complementares a este trabalho são:

- Experimentos de reuso do catalisador em dois ciclos. O objetivo é confirmar que o aluminato de zinco é cataliticamente ativo por diversos ciclos.
- Análises de viscosidade cinemática dos biodieseis obtidos para verificar o seu poder de fluidêz.

- A imobilização do catalisador à continuidade deste trabalho, a exemplo das enzimas utilizadas para a produção de biodiesel.
- A desativação do aluminato de zinco necessita de ser estudada com ênfase.
- A avaliação da glicerina produzida identificando o seu grau de pureza e possibilidades de sua reutilização.
- O índice de acidez dos óleos residuais poderia ser mais baixo e isso talvez reduzisse as condições de operações das reações de transesterificação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, A.Z.; RAZALI, N.; LEE, K.T. Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7-8, p. 958-964, 2009.

ABREU, F.R.; LIMA, D.G.; HAMU, E.H.; EINLOFT, S.E.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of Americal Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 601-604, 2003.

ADAMSON, A. **Physical Chemistry of Surfaces**, New York: John Wiley, 1990.

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 162-168, 2002.

ALBUQUERQUE, M.C.G.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉDIDA-ROBLES, J.M.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTI Jr, C.L.; MAIRELLES-TORRES, P. MgM (M=Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. **Applied Catalysis A: General**, vol. 347, n. 2, p. 162-168, 2008.

ALMEIDA, R.M.; NODA, L.K.; GONÇALVES, N.S.; MENEGUETTI, S.M.P.; MENEGUETTI, M.R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-Based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 347, n. 1, p. 100-105, 2008.

ALONSO, D.M.; MARISCAL, V.R.; OJEDA, M.; GRANADOS, M.L.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J. Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel. **Catalysis Today**, vol. 158, n. 1-2, p. 114-120, 2010.

ALVES, C.T.; de OLIVEIRA, A.S.; CARNEIRO, S.A.; ANDRADE, H.M.C.; VIEIRA de MELO, S.A.B.; TORRES, E.A. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. **Fuel Processing Technology**, DOI 10.1016/j.fuproc.2012.07.008, 2012.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural, 2011. <disponível em: < www.anp.gov.br>. Acesso em: 20 ago. 2011.

ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUINARENA, E.; SÁNCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L.M. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/Alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, n. 1-3, p. 123-130, 2007.

BANCQUART, S.; VANHOVE, C.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts I. Relationship between activity and basicity. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, n. 1-2, p. 1-11, 2001.

BARAKOS, N.; PASIAS, S.; PAPAYANNAKOS, N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 5037-5042, 2008.

BARRAULT, J.; BANCQUART, S.; POUILLOUX, Y. Selective glycerol transesterification over mesoporous basic catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, vol. 7, n. 6-7, p. 593–599, 2004.

BARROS, B.S.; MELO, P.S.; GAMA, L.; ALVES Jr, S.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu³⁺. **Cerâmica**, vol. 51, n. 317; p. 63-69, 2005.

BAYENSE, C.; HINNEKENS, H.; MARTENS, J. **Esterification Process**. US00508457 A, 25 fev., 1996.

BELAFI-BAKO, K.; KOVACS, F.; GUBICZA, L.; HANCOSOK, J. Enzymatic biodiesel production from sunflower oil by candida antarctica lipase in a solvent-free system. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 20, n. 6, p. 437-439, 2002.

BENJAPORNKULAPHONG, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; BUNYAKIAT, K. Al₂O₃-suported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3, p. 468-474, 2008.

BOEY, P.L.; MANIAMA, G.; HAMID, S. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 15–22, 2011.

BORGES, M.; DÍAZ, L.; ALVAREZ-GALVÁN, L.; BRITO, A. High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 1-2, p. 310–315, 2011.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: away to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, s.n., p. 190-192, 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. **Resolução nº 7**, de 19 de março de 2008 - DOU 20.3.2008.

BRENNECKE, J.; CHATEAUNEUF, J. Homogeneous organic reactions as mechanistic probes in supercritical fluids. **Chemical Reviews**, vol. 99, s.n. p. 433-452, 1998.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. The adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 60, s.n. p. 309-319, 1938.

CABALLERO, V.; BAUTISTA, F.M.; CAMPELO, J.M.; LUNA, D.; MARINAS, J.M.; ROMERO, A.A.; HIDALGO, J.M.; LUQUE, R.; MACARIO, A.; GIORDANO, G. Sustainable preparation of a novel glycerol-free biofuel by using Pig pancreatic lipase: partial 1, 3-regiospecific alcoholysis of sunflower oil. **Process Biochemical**, vol. 44, n. 3; p. 334-342, 2009.

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 183–190, 2007.

CANDEIA, R. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 132f. Tese de Doutorado (Departamento de Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel**, vol. 84, n. 4, p. 347-351, 2005.

CARMA Jr, A.C.; de SOUZA, L.K.C.; da COSTA, C.E.F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J.E.; da ROCHA FILHO, G.N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 461-468, 2009.

CARRILHO, E.; TAVARES, M.C.H.; LANÇAS, F.M. Flúidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluído supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Química Nova**, vol. 24, n. 4, p. 509-515, 2001.

CARVALHO, L.G.; BRITTO, P.P.; CAMACHO, L.; ARANDA, D.A.G. Catálise heterogênea via esterificação metílica de ácidos graxos de palma. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2005, Campinas. **Anais do VI COBEQ** Campinas, 2008.

CIFTCI, O.N.; TEMELLI, F. Continuous production of fatty acid methyl esters from corn oil in a supercritical carbon dioxide bioreactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 58, n. 1, p. 79-87, 2011.

CORRO, G.; TELLEZA, N.; JIMENEZ, T.; TAPIA, A.; BANUELOS, F.; VAZQUEZ-CUCHILLO, O. Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step. **Catalysis Today**, vol. 166, n. 1, p. 116–122, 2011.

COSTA, A.C.F.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Combustion synthesis: effect of urea on the reaction an characteristics of Ni-Zn ferrite powders. **Journal of Material Synthesis and Processing**, vol. 9, n. 6; p. 347-352, 2001.

COSTA, A.C.F.M.; VIEIRA, D.A.; LULA, R.P.T.; ANDRADE, H.M.C.; SOUZA, E.C.; GAMA, L.; SANTOS, P.T.A. Preparação do suporte ZnAl₂O₄ via reação de combustão e sua caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 1; n. 2; p. 37-45, 2006a.

COSTA, A.C.F.M.; LULA, R.T.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L.F.V.; de JESUS, A.A.; ANDRADE, H.M.C. Preparation of nanostructured NiFe₂O₄ by combustion reaction. **Journal of the Material Science**, vol. 41, n. 15, p. 4871-4875, 2006b.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, vol. 31, n. 3; p. 300-311, 1997.

DANTAS, M.B.; CONCEIÇÃO, M.M.; FERNANDES, V.Jr.; SANTOS, N.A.; ROSENHAIM, R.; MARQUES, A.L.B.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 87, n. 3, p. 835-839, 2007.

DAVAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminat nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 509, n. 5, p. 2487-2492, 2011.

DEHKHODA, A.; WEST, A.; ELLIS, N. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 197–204, 2010.

DELFORT, B.; HILLION, G.; PENNEC, D.; LENDRESS, C.; MALMAISON, R. **Transesterification of vegetable oils or animal oils by means of heterogeneous catalysts based on zinc or bismuth, titanium and aluminium**. US 0261509 A1, 5 maio 2005, 19 dez. 2006.

DERMIBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, vol. 43, n. 17, p. 2349-2356, 2002.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. **Energy Conversion Management**, vol. 48, n. 3, p. 937–941, 2007.

DEMIRBAS, A. Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative For Diesel Engines, Londres: Springer-Verlag, v. 1, 2008.

DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; PETRONO, P.; PINZARI, F.; BONELLI, B.; SANTACESARIA, E. Vanadyl phosphate catalyst in biodiesel production. **Applied Catalysis A:General**, vol. 320, n. 22, p. 1-7, 2007.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L. SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysis for biodiesel production. **Energy & Fuels**, vol. 22, n. p. 207-217, 2008.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; IMER, D.Y.; BAYRAMOGLU, M.; TANRISEVEN, A. KESKINLER, B. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized into a novel microporous polymer. **Bioresource Technology**, vol. 100, n. 6; p. 1983-1991, 2009.

DOSSIN, T.F.; REYNIERS, M.F.; BERGER, R.J.; MARIN, G.B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. **Applied Catalysis B:General**, v. 67, n. 1-2, p. 136-148, 2006.

ECKEY, E.W. Esterification and Interesterification. **Journal of the American Oil Chemical Society**, v. 33, n. 11, p. 575-579, 1956.

EMMETT, P.H. **Catalysis**, vol. 1, New York: Reinhold, 1954, 31p.

ENWEREMADU, C.C.; MBARAWA, M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil- A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2205–2224, 2009.

ETERIGHO, E.J.; LEE, J.G; HARVEY, A.P. Triglyceride cracking for biofuel production using a directly synthesised. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 6, p. 6313–6316, 2011.

FAHLMAN, B. Expanded applications are making SCFs the green solvent of the 21st century. **Today's Chemist**, vol. 11, n. 1, p. 81-82, 2002.

FALCÃO, P.W.D.C. **Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico**. 2010. 310f. Tese de Doutorado (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FARIA, E.A. **Sólidos Ácidos e Básicos de Lewis Aplicados em Reações de Transesterificação de Óleo de Soja**. 2008. 83 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

FARIA, E.A.; RAMALHO, H.F.; MARQUES, J.S.; SUAREZ, P.A.Z.; PRADO, A.G.S. Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, n. 1-2, p. 72-78, 2008.

FARHADI, S.; PANAHANDEHJOO, S. Spinel-type zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. **Applied Catalysis A: General**, vol. 382, n. 2, p. 293–302, 2010.

FENG, Y.; HE, B.; CAO, Y.; LI, J.; LIU, M.; YAN, F.; LIANG, X. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, vol. 101, n. 5; p. 1518–1521, 2010.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

FILIPPIS, F. **Extração com CO₂ Supercrítico de Óleos Essenciais de Hon-sho e Ho-sho- Experimentos e Modelagem**. 2001. 102f. Dissertação de Mestrado (Departamento de Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

FOGLER, H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 1999.

FONSECA, M.; BIAGGIO, F.; CORTEZ, G. Produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisada por Na/Nb₂O₅. **Anais do VIII Encontro Latinoamericano de Pós-graduação**, 2008.

FUKUDA, K.; NODA, H. Review: Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 12, p. 721-723, 2004.

GALETTI, A.E., GOMEZ, M.F., ARRÚJA, M.A.; ABELLO, M.C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts – Influence of Ce addition on carbon deposition. **Applied Catalysis A: General**, vol. 348, n. 1, p. 94-102, 2008.

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

GEORGOGIANNI, K.G.; KATSOULIDIS, A.K.; POMONIS, P.J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M.G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7-8, p. 1016-1022, 2009a.

GEORGOGIANNI, K.G.; KATSOULIDIS, A.K.; POMONIS, P.J.; KONTOMINAS, M.G., Transesterification of soybean frying oil of biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 671-676, 2009b.

GERIS, R.; dos SANTOS, N.A.C.; AMARAL, B.A.; MAIA, I.S.; CASTRO, V.D.; CARVALHO, J.R.M. Biodiesel from soybean oil - experimental procedure of transesterification for organic chemistry laboratories. **Química Nova**, vol. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GHESTI, G. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman**. 2006. 119f. Dissertação de Mestrado (Instituto de Química). Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

GONÇALVES, A.P.V.; LOPES, J.M.; LEMOS, F.; RIBEIRO, R.F.; PRAZERES, D.M.F.; CABRAL, J.M.S.; AIRES-BARROS, M.R. Zeolites as support for enzymatic hydrolysis reactions, comparative study of several zeolites. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, vol. 1, n. 2; p. 53-60, 1996.

GONZÁLEZ-GARCIA, C.M.; GONZÁLEZ-MARTÍN, M.L.; DENOYEL, R.; GALLADO-MORENO, A.M.; LABAJOS-BRONCADO, L.; BRUQUE, J.M. Ionic surfactant adsorption into activated carbons. **Journal of Colloid Interface Science**, vol. 278, n. 2, p. 257-264, 2004.

GOBBO, L.A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**, 2009, 273f. Tese de Doutorado (Instituto de Geociências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GRABOSKA, H.; ZAWADZKI, M.; SYPER, L. Gas phase alkylation of 2-hydrosypyridine with methanol over dydthotermally synthesised zinc aluminate. **Applied Catalysis A: General**, vol. 314, n. 2, p. 226-232, 2006.

GRANADOS, M.L.; POVES, M.D.Z.; ALONSO, D.M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F.C.; TOST, R.M.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3-4, p. 317-326, 2007.

GRIMES, R.W.; ANDERSON, A.B.; HEUER, A.H. Predictions of cation distributions in Ab_2O_4 spinels from normalized ion energies. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 111, n. 1, p. 1-7, 1989.

GRYGLEWICZ, G. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 70, s.n. p. 249-253, 1999.

GUIMARÃES, I. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO_3 e uma investigação sobre o método de Bohem**. 2006. 63f. Dissertação de Mestrado (Instituto de Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

GUO, J.; LUA, A.C. Textural and chemical characterization of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. **Journal of Colloid Interface Science**, vol. 254, n. 2, p. 227-233, 2002.

HAMAD, B.; SOUZA, R.O.L.; G. SAPALY, G.; ROCHA, M.G.C.; OLIVEIRA, P.G.P.; GONZALEZ, W.A.; SALES, E.A.; ESSAYEM, N. Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids. **Catalysis Communications**, vol. 10, n. 1, p. 92-97, 2008.

HAMEED, B.H.; LAI, L.F.; CHIN, L.H. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: an optimized process. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 606-610, 2009.

HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. **Process Biochemistry**, vol. 40, n. 9, p. 3148–3151, 2005.

HATTORI, H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. **Applied Catalysis A: General**, vol. 222, n. 1-2, p. 247-259, 2001.

HAYWARD, D.; TRAPNELL, B. **Chemisorption**, London: Butterworth, 1964.

HUGE-JENSEN, B.; GALLUZO, D.R.; JENSEN, R.G. Studies on free and immobilized lipases from *Mucor miehei*. **Journal of American Oil Chemical Society**, vol. 65, n. 6; p. 905-910, 1988.

IM. Index Mundi, 2011. Disponível em: <www.indexmundi.com>. Acesso em: 14 maio 2011.

IMAHARA, H.; XIN, J.; SAKA, S. Effect of CO₂/N₂ addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. **Fuel**, vol. 88, n. 7, p. 1329-1332, 2009.

JAIN, S.; SHARMA, M.P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 15, n. 1, p. 438–448, 2011.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon**, Chichester: Ellis Hor Wood, 1991.

JIPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANUAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61-66, 2006.

KAFUKU, G.; LAM, M.K.; KANSEDO, J.; LEE, K.T.; MBARAWA, M. Heterogeneous catalyzed biodiesel production from *Moringa oleifera* oil. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1525–1529, 2010.

KANSEDO, J.; KLEE, K.T.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy**, vol. 33, n. 2; p. 271-276, 2008.

KARMEE, S.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 1425-1429, 2005.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3439-3443, 2008.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 696-700, 2009.

KIM, H.J.; KANG, B.S.; KIM, M.J.; PARK, Y.M.; KIM, D.K.; LEE, J.S.; LEE, K.Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, vol. 93-95, s.n., p. 315-320, 2004.

KNEZ, Z.; HABULIN, M. Compressed gases as alternative enzymatic-reaction solvents: a short review. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 23, n. 1, p. 29-42, 2001.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*, 2^a ed., AOCS Press, 2010, 516 p.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIRA, M.; YAMANAKA, S.; HIDAHA, J. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p. 357-365, 2008.

KOUZU, M.; TSUNOMORI, M.; YAMANAKA, S.; HIDAHA, J. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 4, p. 488–494, 2010.

KUCEK, K.T.; OLIVEIRA, C.M.A.F.C.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, vol. 84, n. 4, p. 385-392, 2007.

KUMAR, S.; PULIKOTTIL, A.; SHARMA, A.; SARKAR, M.; KAGDIYAL, V.; YADAV, A.; ARORA, A.; PURI, S.; PATEL, M.; SANTRA, M.; SARIN, R.; KUMAR, B.; GUPTA, A.; BASU, B.; MALHOTRA, R.; KUMAR, A. **A catalyst composition for transesterification of organically/naturally derived oils and fats to produce alkyl esters and process for preparing the same.** Patente WO 2010/020998 A2, 25 fev. 2010.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, vol. 91, n. 3, p. 289-295, 2004.

LAM, M.K.; LEE, K.T. Mixed methanol–ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst. **Fuel Processing Technology**, vol. 92, n. 8; p. 1639–1645, 2011.

LEE, J.S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7191–7200, 2010.

LENZA, R.F.S.; VASCONCELOS, L.W. Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando Teos e N,N-dimetilformamida. **Química Nova**, vol. 25, n. 6, p. 893-896, 2002.

LEUNG, D.; LEUNG, X. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LI, Z.; ZHANG, S.; LEE, W.E. Molten salt synthesis of zinc aluminate powder. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 27, n. 12, p. 3407-3412, 2007.

LI, Y.; QIU, F.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2787-2795, 2011a.

LI, H.; SONG, B.; WANG, W.J.; CHEN, X.L. Facile synthesis, thermal, magnetic, Raman characterizations of spinel structure ZnMn₂O₄. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 130, n. 1-2, p. 39–44, 2011b.

LIN, V-Y.; NIEWEG, J.; KERN, C.; TREWYN, G.; WIENCH, J.; PRUSKI, M. Acid-base mesoporous calcia-silica catalysts for cooperative conversion of bio-based feedstocks into biodiesel. **Preprints of Symposia - American Chemical Society**, vol. 51, n. 1; p. 426-427, 2006.

LIN, V-Y.; NIEWEG, J.; VERKADE, J.; VENKAT, R.; REDDY, C.; KERN, C. **New composite based catalysts for biodiesel production**. WO 2008/013551 A1, 25 fev. 2008.

LIANG, X.; GAO, S.; WU, H.; YANG, J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 701-704, 2009.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid catalyst. **Catalysis Communications**, vol. 8, n. 7, p. 1107-1111, 2007.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216-221, 2008.

LONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e calorimetria Exploratória Diferencial**, Rio de Janeiro, GIZ, 1992, 97p.

LÓPEZ, D.E.; SUWANNAKAM, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN Jr, J.G.; Esterification and transesterification on tungstated zirconia: effect of calcination temperature. **Journal od Catalysis**, vol. 247, n. 1, p. 43-50, 2007.

LULA, R.P.T.; MELO, P.S.; BARROS, B.S.; GAMA, L.; MARIANO, W.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Catalisadores cerâmicos de $ZnAl_2-xFexO_4$: síntese de pós nanométricos e sua caracterização. **Cerâmica**, vol. 51, s.n., p. 102-106, 2005.

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

MACAIRA, J.; SANTANA, A.; RECASENS, F.; LARRAYOZ, M.A. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. **Fuel**, vol. 90, n. 6, p. 2280-2288, 2011.

MACARIO, A.; GIORDANO, G.; SETTI, L.; PARISE, A.; CAMPELO, J.M.; MARINAS, J.M.; LUNA, D. Study of lipase immobilization on zeolitic support and transesterification reaction in a solvent free-system. **Biocatalysis and Biotransformation**, vol. 25, n. 2-4; p. 328-335, 2007.

MACARIO, A.; MOLINER, M.; CORMA, A.; GIORDANO, G. Increasing stability and productivity of lipase enzyme by encapsulation in a porous organic-inorganic system. **Microporous Mesoporous Materials**, vol. 118, n. 1-3; p. 334-340, 2009.

MACARIO, A.; GIORDANO, G.; ONIDA, B.; COCINA, D.; TAGARELLI, A.; GIUFFRÉ, A.M. Biodiesel production process by homogeneous / heterogeneous catalytic system using an acid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, vol. 378, n. 2; p. 160-168, 2010.

MACEDO, C.C.S.; ABREU, F.R.; TAVARES, A.P.; ALVES, M.B.; ZARA, L.F.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification. **Journal of Chemical Society**, vol. 17, n. 7, p. 1291-1296, 2006.

MAHER, K.D.; BRESSLER, D.C. Pyrolysis of Triglyceride Materials for the Production. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2351–2368, 2007.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, vol. 86, n. 5-6, p. 906-910, 2007.

MBARAKA, I.; SHANKS, B. Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts. **Journal of American Chemical Society**, v. 83, n. p. 79-91, 2006.

MCCREERY, R. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**, Canadá: Wiley, 2000.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MONTEIRO, R.; CRUZ, R. Catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação metílica de óleos vegetais. **Anais da 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Salvador, 2004.

MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L.M.; FERREIRA, A.G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, v. 77, n. 2, p. 593–605, 2008.

MOOTABADI, H.; SALAMATINIA, B.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1818–1825, 2010.

MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; GRIMALDI, R.; SOARES, M. da S.; RIBEIRO, A.P.B. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 956-959, 2005.

MUTREJA, I.; SINGH, S.; ALI, A. Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts. **Renewable Energy**, v. 36, n. 8, p. 2253-2258, 2011.

NAKAGAKI, S.; BAIL, A.; dos SANTOS, V.C.; de SOUZA, V.H.R.; VRUBEL, H.; NUNES, F.S.; RAMOS, L.P. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, n. 2, p. 267-274, 2008.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 6ª ed., Nova York: Wiley, 2009.

NARASIMHARAO, N.; BROWN, D.R.; LEE, A.F.; NEWMAN, A.D.; SIRIL, P.F.; TAVENER, S.J.; WILSON, K. Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalyst for biodiesel production. **Journal of Catalysis**, vol. 248, n. 2; p. 226-234, 2007.

NBB. National Biodiesel Board, 2011. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org>>. Acesso em: 20 ago. 2011.

NOIROJ, K.; INTARAPONG, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S.; A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalyst for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**, vol. 34, n. 4, p. 1145–115, 2009.

OKAL, J.; ZAWADZKI, M. Combustion of propane over novel zinc aluminate-supported ruthenium catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 105, n. 1-2, p. 182-190, 2011.

OLIVEIRA, A.C.; ROSA, M.F.; CABRAL, J.M.S.; AIRES-BARROS, M.R. Immobilization os *saccharomyces cerevisiae* cells and *Rhizomucor miehei* lipase for the production and extractive biocatalysis of ethanol. **Bioprocess Engineering**, vol. 16, n. 6; p. 349-353, 1997.

OLIVEIRA, D. **Estudo comparativo da produção enzimática de ésteres a partir de óleos vegetais em solvente orgânico e CO₂ supercrítico**. 2000. 134f. Tese de Doutorado (Departamento de Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. Enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in n-hexane and in SCCO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 19, n. 2, p. 141-148, 2001.
OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, v. 28, n. 8, p. 3-8, 2008.

OSMONT, A.; CATOIRE, L.; GOKALP, L.; SWIHART, M.T. Thermochemistry of C-C and C-H bond breaking in fatty acid methyl esters. **Energy and Fuels**, vol. 21, n. 4, p. 2027-2032, 2007.

PARK, Y.M.; LEE, D.W.; KIM, D.K.; LEE, J.S.; LEE, K.Y. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. **Catalysis Today**, vol. 131, n. 1-4, p. 238-243, 2008.

PARK, Y.M.; LEE, J.Y.; CHUNG, S.H.; PARK, I.S.; LEE, S.Y.; KIM, D.K.; LEE, J.S.; LEE, K.Y. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, vol. 101, n. 1, p. 59–61, 2010.

PATIL, K.; HEDGE, M.; RATTAN, T.; ARUNA, S. **Chemistry of nanocrystalline oxide materials - combustion synthesis, properties and applications**, Word Scientific Pub, 2008.

PENG, B.X.; SHU, Q.; WANG, J.F.; WANG, G.R.; WANG, D.Z.; HAN, M.H. Biodiesel production from waste oil feedstock by solid acid catalysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, n. 6, p. 441-447, 2008.

PERIN, G.; SACHINI, M.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; JACOB, R.; LENARDÃO, E.; ANTHONISEN, D.; SILVA, S. Transesterificação do óleo de mamona via catálise heterogênea. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Mamona**, Aracajú-SE, 2006.

PERIN, G.; SACHINI, M.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; JACOB, R.; LENARDÃO, E. Catálise heterogênea na transesterificação de óleo de mamona e soja. **Anais da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007.

PETKOVIC, L.M.; GINOSAR, D.M.; BURCH, K.C. Supercritical fluid removal of hydrocarbons adsorbed on wide-pore zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 234, n. 2, p. 328–339, 2005.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; PEREIRA, P.D.P.; ANDRADE, J.A. Biodiesel: An Overview; **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6, p. 1313-1330, 2005.

PIOCH, D.; LOZANO, P.; RASOANANTOANDRO, M.C.; GRAILLE, J.; GENESTE, P.; GUIDA, A. Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils. **Oleagineux**, v. 48, n. 6, p. 289-291, 1993.

POURMORTAZAV, S.; GHADIRI, M.; SADEGHI, S. Supercritical fluid extraction of volatiles compounds *B. persicum* and *Mespilus germanica* seeds. **Journal of Food Composition Analysis**, v. 18, n. 16, p. 439-446, 2005.

PUGNET, V.; MAURY, S.; COUPARD, V.; DANDEU, A.; QUOINEAUD, A.A.; BONNEAU, J.L.; TICHIT, D. Stability, activity and selectivity study of a zinc aluminate heterogeneous catalyst for the transesterification of vegetable oil in batch reactor. **Applied Catalysis A: General**, vol. 374, n. 1-2, p. 71-78, 2010.

QUEIROZ, A.; CAPAZ, R. Metanólise do óleo de soja sob catálise heterogênea por suporte nanoestruturado. **2º Congresso da Rede de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília-DF, 2007.

QUINTANA-SOLORZANO, R.; VALENTE, J.S.; HERNANDÉZ-BELTRÁN, F.J.; CASTILLO-ARAIZA, C.O. Zinc-aluminates for an in situ sulfur reduction in cracked gasoline. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 81, n. 1-2, p. 1-13, 2008.

RAMU, S.; LINGAIAH, N.; DEVI, B.L.A.P.; PRASAD, R.B.N.; SURYANARAYANA, I.; PRASAD, P.S.S. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1-2, p. 163-168, 2004.

REBOUÇAS, E. **Estudos preliminares para o desenvolvimento de catalisadores de Shift para o aproveitamento do efluente do regenerador do catalisador de FCC.** 2008. 125f. Dissertação de Mestrado (Instituto de Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

REIS, M.; LACHTER, E.; SAN GIL, R. **Transesterificação do óleo de palma e soja catalisada por ácido.** In: 2º Congresso da Rede Brasileira de tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília-DF.

RODRIGUES, A.R.; PAIVA, A.; da SILVA, M.G.; SIMÕES, P.; BARREIROS, S. Continuous enzymatic production of biodiesel from virgin and waste sunflower oil in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 56, n. 3, p. 259-264, 2011.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, vol. 80, n. 2, p. 225-231, 2001.

SAMART, C.; SREETONGKITTIKUL, P.; SOOKMAN, C. Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7-8, p. 922-925, 2009.

SAMART, C.; CHAIYA, C.; REUBROYCHAROEN, P. Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1428–1431, 2010.

SANTOS, A.F.X.G. **Catalisadores Heterogêneos para a produção de biodiesel: metanólise do óleo de soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas,** 2007. 75p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

SAVAGE, P.E.; GOPALAN, S.; MIZAN, T.I.; MARTINO, C.J.; BROCK, E.E. Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. **Chemical Engineering Journal**, vol. 41, n. 7, p. 1723-1778, 1995.

SEMWAL, S.; ARORA, A.K.; BADONI, R.P.; TULI, D.K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 2011.

SIANO, D.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; TESSER, R.; MINUTILLO, G.; LEDDA, M.; TENORE, T. **Process for producing esters from vegetable oils or animal fats using heterogeneous catalysts**. WO 2006/050925 A1, 14 mar., 2006.

SILVA, J.F.; COSTA, A.C.F.M.; BARROS, B.S.; GAMA, L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; ALVES-Jr, S. Síntese de $ZnAl_2O_4: Yb: Er$ por reação de combustão. **Cerâmica**, vol. 52, n. 323, p. 123-127, 2006.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, pp. 416-442, 2006.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+} . **Catalysis Communication**, v. 8, n. 12, p. 2159-2165, 2007.

SHU, Q.; ZHANG, Q.; XU, G.; NAWAZ, Z.; WANG, D.; WANG, J. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7-8, p. 1002-1008, 2009.

SMÍSEK, M.; CERNY, S. **Active Carbon: manufacture, properties and application**, New York: Elsevier, 1970.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach**, West Sussex, England: Wiley, 2005.

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

SREEPRASANTH, P.S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A: General**, vol. 314, n. 2, p. 148-159, 2006.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 111-133, 2000.

STÖCKER, M. N-butane isomerization catalyzed by antimony pentafluoride supported on sulfate-treated zirconium oxide. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 29, n. 3, p. 371-377, 1985.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**, Chicester: Wiley, 2004.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUPPES, G.J.; BOCKWINKEL, K.; LUCAS, S.; BOOTS, J.B.; MASON, M.H.; HEPPERT, J.A. Calcium carbonate catalyzes alcoholysis of fats and oils. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 78, n. 2, p. 139-145, 2001.

SUPPES, G.J.; DASARI, M.A.; DOSKOCIL, E.J.; MANDIKY, P.J.; GOFF, M.J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysis. **Applied Catalysis**

A: General, v.. 257, n. 2, p. 213-223, 2004.

TAUFIQ-YAP, Y.; LEE, H.; HUSSEIN, M.; YUNUS, R. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 827-834, 2011.

TEIXEIRA, A.C.S.C.; GIUDICI, R. Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: experiments and simulation. **Chemical Engineering Science**, vol. 54, n. 15-16, p. 3609-3618, 1999.

TEODORESCU, M.; BANCIU, A.; SITARU, I.; SEGAL, E. Investigation concerning bimetallic catalysts using nonisothermal (temperature programmed reduction (TPR) and temperature programmed desorption (TPD)) and isothermal methods. Part 2. Nickel-chromium prerduced catalysts. **Thermochimica Acta**, vol. 240, s.n. p. 199-205, 1994.

TOMASZEWSKI, W.; GUN'KO, V.M.; ZIEBA, S.; LEBODA, R. Structural characteristics of modified activated carbons and adsorption of explosives. **Journal of Colloid Interface Science**, vol. 266, n. 2, p. 388-402, 2003.

VAN DER LAAG, N.J.; SNEL, M.D.; MAGUSIN, P.C.M.M.; WITH, G. Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$). **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 24, n. 8, p. 2417-2424, 2004.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, D. **Biodiesel Production Technology**. Colorado USA: National Renewable Energy Laboratory, v. 1, 110p., 2004.

VARMA, M.N.; DESHPANDE, P.A.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel in supercritical alcohols and supercritical carbon dioxide. **Fuel**, vol. 89, n. 7, p. 1641-1646, 2010.

VELIJKOVIC, V.B.; STAMENKOVIC, O.S.; TODOROVIC, Z.B.; LAZIC, M.L.; SKALA, D.U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. **Fuel**, vol. 88, n. 8, p. 1554-1562, 2009.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, s.n. p. 297–305, 2004.

VIEITZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G.R.; CORAZZA, F.C.; OLIVEIRA, V.; GROMPONE, M.A.; JACHMANIÁN, I. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. **Renewable Energy**, vol. 9, n. 9, p. 1976-1981, 2010.

VUJICIC, Dj.; COMIC, D.; ZARUBICA, A.; MICIC, R.; BOSKOVIC, G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2054–2061, 2010.

WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 328-333, 2007.

WEBB, P.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**, Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.

WEI, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique. **Materials Letters**, vol. 60, n. 6, p. 823-827, 2006.

WEISZ, P.B.; HAAG, W.O.; RODEWALD, D.G. Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape selective catalysis. **Science**, v. 206, n. 4414, p. 57-58, 1979.

WENA, Z.; YU, X.; TU, S.T.; YAN, J.; DAHLQUIST, E. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂–MgO mixed oxides. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9570–9576, 2010a.

WENA, G.; YAN, Z.; SMITH, M.; ZHANG, P. WEN, B. Kalsilite based heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2163–2165, 2010b.

WRZYSZCZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRAWCZYNSKI, J.; GRABOWSKA, H.; MISTA, W. Some catalytic properties of hydrothermally synthesised zinc aluminate spinel. **Applied Catalysis A: General**, vol. 210, n. 1-2, p. 263–269, 2001.

XIAO, X.; TIERNEY, J.; IWENDER, I. Alkylation of isobutane with 2-butene over anion modified zirconium oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, n. p. 209-219, 1999.

XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letter**, v. 107, n. 1-2, p. 53-59, 2006.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, n. 1-2, p. 1-9, 2006.

XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 4, p. 936-939, 2007.

XIULI, F.; QINGYIN, X.; FALI, Q. Preparation of Nano-TiO₂ by Ethanol-Thermal Method and Its Catalytic Performance for Synthesis of Dibutyl Carbonate by Transesterification. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 3, p. 195-196, 2006.

YAN, S.; SALLEY, S.O.; SIMON Ng, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unfed or waste oil over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, s.n., p. 203-212, 2009.

YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 6, p. 631-638, 2007.

YIN, J.Z.; XIAO, M.; SONG, J.B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. **Energy Conversion and Management**, vol. 49, n. 5, p. 908-912, 2008.

YOUNG, C.P.; EUN, S.; HYUN, K.R. **Industrial Engineering Research**, vol. 37, p. 5083, 1997.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROUA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009.

ZHANG, S.; ZU, Y.G.; FU, Y.J.; LUO, M.; ZHANG, D.Y.; EFFERTH, T. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. **Bioresource Technology**, vol. 101, n. 3, p. 931-936, 2010.

ZHU, Z.; LI, X.; ZHAO, Q.; LIU, S.; HU, X.; CHEN, G. Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of ZnAl₂O₄. **Materials Letters**, vol. 65, n. 2, p. 194-197, 2011.

ANEXO 1- Fundamentação Teórica Complementar

Catalisadores sólidos básicos

Muitos catalisadores sólidos básicos produzidos através de óxidos metálicos têm sido discutidos na bibliografia para a utilização na produção de biodiesel.

LIU *et al.*, (2007) estudaram o óxido metálico SrO na reação de transesterificação do óleo de soja. A preparação do catalisador foi realizada através de calcinações do SrCO₃ a 1200 °C por 5 horas. Este catalisador possui uma forte basicidade e uma área superficial de 1,05 m²/g. O rendimento em ésteres obtido foi de 95 % a 65 °C, com 3 % em peso de catalisador, razão molar de álcool:óleo 12:1 por 30 minutos de reação. Este catalisador permaneceu ativo por 10 ciclos.

A atividade catalítica do óxido de magnésio, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, metóxido de cálcio e hidróxido de bário foi comparada com a do hidróxido de sódio durante o processo de transesterificação do óleo de canola com metanol por GRYGLEWICZ (1999). O autor investigou as possibilidades de usar hidróxidos de metais alcalinos terrosos e alcóxidos para catalisar a transesterificação do óleo de canola. Dos catalisadores homogêneos estudados, o NaOH apresentou a maior taxa de conversão com 95 % em 1,5 horas de reação. O autor também estudou a adição do co-solvente THF na reação com o CaO, a fim de solubilizar o óleo de canola em metanol. Os resultados mostraram que o uso de 10 % de THF em relação à massa de óleo aumentou substancialmente o rendimento de ésteres metílicos em temperaturas entre 50 e 70 °C. Ainda segundo o autor, o equilíbrio reacional foi

encontrado após 2 horas de reação na razão molar de álcool:óleo de 4,5:1. A reação de transesterificação com catalisador heterogêneo se mostrou melhor do que a com o homogêneo, pelo fato do mesmo ser mais barato e contribuir para o decréscimo do número de estágios de separação e da quantidade de produtos indesejáveis.

A fim de aumentar o desempenho catalítico de sólidos básicos como CaO, CeO₂ e MgO, diferentes rotas sintéticas foram desenvolvidas para produção de biodiesel (BANCQUART *et al.*, 2001; BARRAULT, BANCQUART & POUILLOUX, 2004; HUAPING *et al.*, 2006; VUJICIC *et al.*, 2010; MUTREJA, SINGH & ALI, 2011).

LIU *et al.* (2008) estudaram a transesterificação do óleo de soja utilizando CaO como catalisador sólido. A área superficial deste catalisador foi 0,56 m²/g. A reação de transesterificação ocorreu com razão molar de metanol:óleo de 12:1, 8 % em peso de CaO a 65 °C. O rendimento de biodiesel foi de 95 % em 3 horas de reação. Os autores compararam a atividade do óxido de cálcio com os catalisadores K₂CO₃/cAl₂O₃ e KF/cAl₂O₃. O método de preparação destes catalisadores foi a impregnação com uma solução aquosa de carbonato de potássio/fluoreto de potássio seguida de calcinação do catalisador impregnado a 550 °C durante 5 horas. Foi observado que o CaO manteve a sua atividade catalítica por 20 ciclos de reuso do catalisador, já os catalisadores K₂CO₃/cAl₂O₃ e KF/cAl₂O₃ não mantiveram qualquer atividade catalítica na reação de transesterificação, tendo seus rendimentos afetados após cada reação. Segundo os autores, isto ocorreu porque os componentes alcalinos desses metais foram dissolvidos no metanol, o que reduziu os compostos ativos, diminuindo, assim, o rendimento do biodiesel nas reações subsequentes. Neste estudo, também foi observada a presença de água. Em pequena quantidade (em torno de 2,8 % em peso em relação ao óleo de soja) a

água favorece a reação. Porém se esta quantidade aumentar, hidrolisa os ésteres metílicos e na presença de catalisador básico pode ocorrer a formação de sabões. A Figura 55 indica o mecanismo da reação de transesterificação proposto pelos autores, utilizando como catalisador sólido básico o óxido de estrôncio (SrO).

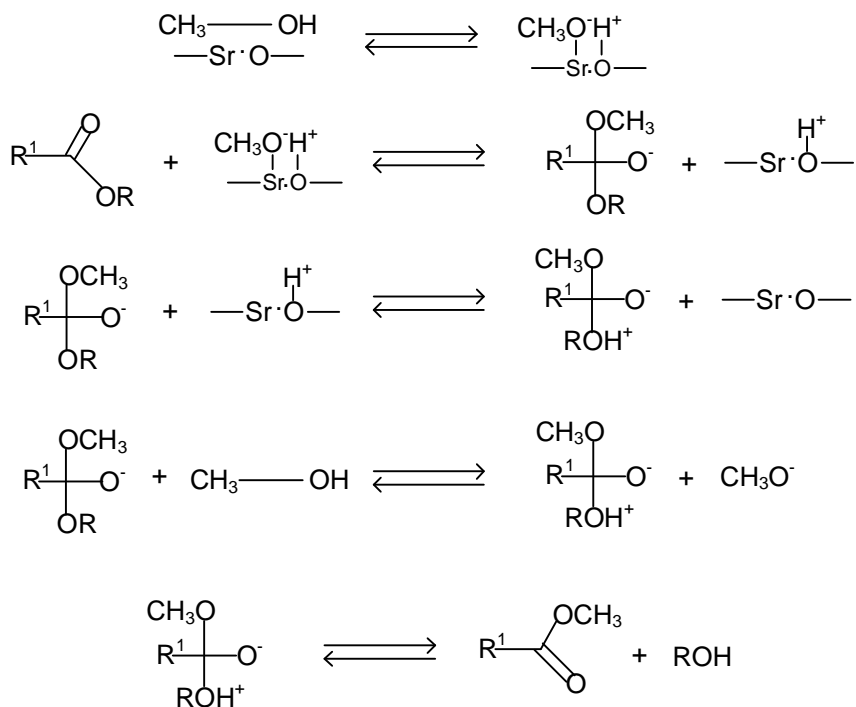


Figura 55: Mecanismo da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador SrO
Adaptado de LIU et al., 2008

A atividade catalítica do óxido de cálcio foi avaliada na produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de girassol em reator batelada por GRANADOS *et al.* (2007). As seguintes condições foram observadas, razão de metanol:óleo de 13:1, e 3 % em peso de catalisador a 60 °C. Segundo os autores, a reação foi completada em 100 minutos com 94 % de conversão. A área superficial específica do catalisador foi 32 m²/g e o diâmetro de poros entre 25 e 30 nm. Para melhorar a atividade catalítica do óxido de cálcio, os autores submeteram o

catalisador a um tratamento de ativação a alta temperatura (700 °C) antes da reação, e o envenenamento da superfície ativa que havia sido observado foi removido. Este catalisador foi utilizado por 8 ciclos sem perder a sua atividade catalítica. A conversão em ésteres metílicos obtida reduziu de 90 % no primeiro ciclo para 80 % no segundo ciclo de reuso do catalisador, que em seguida foi estabilizado.

A cinética da metanólise a partir do óleo de girassol catalisada por CaO foi descrita por VELIKOVIC *et al.* (2009). A temperatura ótima de calcinação do CaO foi 550 °C. Os autores observaram um rendimento de 98 % na reação de transesterificação com razão molar de metanol:óleo de 6:1, 1 % em peso de catalisador a 60 °C em 2 horas de reação.

KAWASHIMA, MATSUBARA & HONDA (2009) avaliaram a atividade catalítica do óxido de cálcio como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel a partir do óleo de colza. O óxido de cálcio foi pré-tratado com metanol para a sua ativação a 25 °C por 1,5 horas sendo convertido em $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, que promove atividade catalítica mais alta do que o óxido de cálcio sem a ativação. O óleo de colza foi transesterificado com o $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ para produzir biodiesel e glicerina. Segundo os autores, durante a transesterificação, a glicerina produzida reagiu com o óxido de cálcio a 60 °C e foi formado o complexo CaO-glicerina como catalisador secundário. A ação deste complexo acelerou a reação de transesterificação. Porém como este complexo apresentou uma alta atividade catalítica, a reação produziu mais glicerina.

KOUZU *et al.* (2008) também estudaram a reação de transesterificação a partir de óleo de soja utilizando o CaO como catalisador. As condições de reação

foram: razão molar de metanol:óleo de 12:1, agitação de 500 rpm por 2 horas na temperatura de refluxo. Utilizando um reator batelada, os autores encontraram uma conversão de 93 % em biodiesel. O óxido de cálcio foi obtido após calcinação a 900 °C por 1,5 horas.

KAWASHIMA, MATSUBARA & HONDA (2008) avaliaram a atividade catalítica de óxidos metálicos com cálcio como o CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 e CaO-CeO_2 na metanólise do óleo de colza. Os autores também avaliaram a atividade do bário, magnésio e lantânio no lugar do cálcio. As reações ocorreram em reator batelada a 60 °C com razão molar de metanol:óleo de 6:1 por 10 horas. Os resultados mostraram rendimentos entre 79 e 92 %. Segundo os autores, o CaZrO_3 e o CaO-CeO_2 mostraram alta durabilidade com rendimentos em ésteres superiores a 80 %. Por causa da calcinação em alta temperatura, as áreas superficiais específicas dos catalisadores testados foram pequenas e variaram entre 7,7 e 0,71 m^2/g . O CaCeO_3 apresentou a maior forma básica, e os catalisadores com cálcio exibiram as maiores atividades catalíticas para a reação de transesterificação.

SUPPES *et al.* (2001) realizaram a esterificação com óleo de soja e etanol, em altas temperaturas, utilizando o catalisador heterogêneo carbonato de cálcio (CaCO_3), em um balão de fundo redondo de 3 bocas equipado com agitador magnético. Observaram que as taxas reacionais expandiam com os aumentos da temperatura e do tempo de reação. A faixa de temperatura usual para o carbonato de cálcio na esterificação do óleo de soja foi entre 210 °C e 280 °C, sendo que com 240 °C a conversão foi de 78 % e com 260 °C a conversão foi acima de 95 % de ésteres metílicos, em apenas 18 minutos de reação e 6,67 % de catalisador. Todas as reações foram conduzidas com o auxílio de um co-solvente, para solubilizar a

parte lipofílica do álcool. As reações que ocorreram na ausência de co-solvente e com baixas razões molares de álcool:óleo não apresentaram conversões em ésteres.

A reação de transesterificação catalisada por MgO em condições industriais foi avaliada por DOSSIN *et al.* (2006) em um reator batelada e também em reator contínuo. Um modelo cinético baseado nas três etapas da reação foi realizado através do mecanismo de Eley-Rideal assumindo a adsorção do metanol como a taxa determinante do modelo proposto. Dois processos foram simulados, o primeiro para a reação de transesterificação do etil acetato com o metanol em reator batelada e o segundo para a transesterificação da trioleína com metanol para formar metil oleato em reator contínuo. Os resultados obtidos foram utilizados para simular a produção de biodiesel a partir do óleo de colza industrialmente, com o volume do reator contínuo de 25 m³ contendo 5.700 kg de MgO produzindo continuamente 100.000 toneladas de biodiesel por ano.

LIANG *et al.* (2009) avaliaram um catalisador sólido de K₂CO₃ suportado em MgO com a mistura calcinada a 600 °C por 3 horas. O catalisador foi utilizado na reação de transesterificação do óleo de soja e os autores encontraram um rendimento de 99,5 %. Os parâmetros da reação foram temperatura de 70 °C, razão molar de metanol:óleo de 6:1 e peso de catalisador de 0,01 %. O MgO suportado em K₂CO₃ foi mais eficiente do que os demais testados. A perda de atividade catalítica foi observada após 6 ciclos.

A transesterificação de óleos comestíveis e não-comestíveis utilizando o catalisador de Mg/Zr (razão de catalisador de 2:1 em peso) foi estudado por SREE *et al.* (2009). O catalisador foi preparado através do método de co-precipitação,

dissolvendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ em água deionizada. O precipitante foi filtrado, lavado e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. A maior atividade na transesterificação do Mg/Zr foi com a presença do maior número de sítios básicos. A reação de transesterificação ocorreu a $65\text{ }^\circ\text{C}$ com razão molar de metanol:óleo de 53:1 e massa de catalisador de 0,1 g. A conversão encontrada foi de 98 % em 50 minutos de reação. Segundo os autores, um decréscimo insignificante de até 5 % foi encontrado durante a transesterificação no 4º ciclo.

SAMART, SREETONGKITTIKUL & SOOKMAN (2009) avaliaram a reação de transesterificação do óleo de soja com um catalisador sólido básico de iodeto de potássio (KI) em sílica mesoporosa. As condições de operação foram peso de catalisador de 5 %, razão molar de metanol:óleo de 16:1, a $70\text{ }^\circ\text{C}$ em 8 horas. A máxima conversão encontrada foi de 90 %. A atividade máxima do catalisador foi obtida quando a solução de KI foi impregnada na sílica mesoporosa com concentração de 15 % em peso.

A alumina suportada em iodeto de potássio como catalisador foi utilizada para a síntese de biodiesel a partir do óleo de soja. O catalisador foi preparado através da impregnação da alumina com a solução aquosa de KI, 35 % em peso de KI carregada em Al_2O_3 e calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas (XI & LI, 2006).

XIE, HUANG & LI (2007) utilizaram a zeólita NaX, carregada com KOH, como catalisador sólido básico para a transesterificação do óleo de soja com metanol. Todos os experimentos foram conduzidos em reator de 100 mL, equipado com agitador magnético e condensador. A reação ocorreu utilizando diferentes razões molares de metanol:óleo e massas de catalisador. Quando os autores aumentaram a concentração de catalisador de 1 % para 3 %, a conversão de

ésteres metílicos subiu de 33,4 % para 85,6 %. Os melhores resultados foram obtidos com a zeólita NaX carregada com 10 % de KOH, seguido de aquecimento a 120 °C por 3 horas, razão molar de metanol:óleo de 10:1 e 3 % de catalisador.

FARIA *et al.* (2008) utilizaram tetrametilguanidina ligada à superfície de sílica gel (SiG), como catalisador sólido para a transesterificação do óleo de soja com metanol. O SiG foi preparado através de suspensão da sílica gel ativada em xileno seco. A área superficial específica do catalisador foi de $216,14 \pm 34 \text{ m}^2/\text{g}$. A reação foi conduzida massas de metanol e de óleo de, respectivamente, 1,5 g e 10 g concentração de catalisador de 0,05 % em peso a 80 °C, e após 3 horas de reação 86 % de óleo de soja haviam sido convertidos em biodiesel. O rendimento decresceu continuamente a partir de 86 % até 62 % após 9 ciclos do catalisador.

GEORGOGIANNI *et al.* (2009a) avaliaram a conversão de óleo de soja usado (óleo de fritura) com as hidrotalcitas Mg MCM-41e Mg-Al, e com zircônia impregnada com K^+ . Os autores encontraram que a hidrotalcita Mg-Al obteve a melhor atividade e também a basicidade mais alta. Após 25 horas de operação contínua a 60 °C, com 5 g de óleo, 65 mL de metanol e 0,1 % em peso de catalisador, 97 % de óleo foram convertidos em biodiesel. A hidrotalcita Mg-Al foi sintetizada utilizando uma mistura de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 65 °C por 1 hora. A mistura foi agitada por 3 horas a 65 °C e o precipitado foi filtrado, secado e calcinado a 550 °C por 3 horas.

GEORGOGIANNI *et al.* (2009b) testaram os mesmos catalisadores, nas mesmas condições, porém utilizando o óleo de colza usado (óleo de fritura proveniente da colza). Os autores constataram que a hidrotalcita Mg-Al obteve a melhor atividade e também a basicidade mais alta com conversão de 87 %. Estes

resultados foram comparados com os obtidos com o hidróxido de sódio (NaOH) na reação de transesterificação em condições idênticas. Os estudos indicaram que a catálise homogênea acelera o processo reacional mostrando a mesma conversão em cerca de 15 minutos.

SUPPES *et al.* (2004) estudaram a zeólita de titânio e silicato ETS-10, além de outros catalisadores heterogêneos básicos. A ETS-10 foi testada em reator de aço inoxidável para a alcoólise do óleo de soja com metanol na razão molar de álcool:óleo de 6:1. Esta zeólita apresentou rendimento de 32 % de ésteres metílicos à temperatura ambiente com 24 horas de reação. A 100 °C a ETS-10 apresentou 92 % de rendimento em três horas de reação. BAYENSE, HINNEKENS & MARTENS (1996) encontraram 52,6 % de rendimento para a ETS-10 utilizando uma razão molar de álcool:óleo de 4,2:1, a 220 °C e 21 bar e 90 minutos de reação.

O trabalhos apresentam resultados diversos para o mesmo catalisador (a zeólita ETS-10). Ambos utilizaram óleo de soja e metanol para a reação de transesterificação. O rendimento de 92 % obtido por SUPPES *et al.* (2004) contrasta com o de 52,6 % encontrado por BAYENSE, HINNEKENS & MARTENS (1996). De acordo com as variáveis de processo utilizadas, a maior diferença observada foi na razão molar de álcool:óleo que aumentou a conversão de ésteres metílicos de 4,2 para 6:1.

HAMEED, LAI & CHIN (2009) utilizaram o KF/ZnO como catalisador sólido básico na reação de transesterificação do óleo de palma com metanol para produzir biodiesel. O catalisador foi sintetizado através da impregnação do óxido de zinco suportado em solução aquosa de KF.2H₂O seguido de secagem a 110 °C e calcinação a 600 °C por 5 horas. Com 35 % em peso de KF em ZnO os autores

encontraram resultados, segundo eles, satisfatórios.

YAN, SALLEY & SIMON (2009) estudaram o ZnO-La₂O₃ como catalisador na reação de transesterificação de óleo não refinado. O catalisador foi preparado através de co-precipitação homogênea onde soluções de 2 moles de Zn(NO₃)₂ e 1 mol de La(NO₃)₃ foram preparadas em água destilada. Estas soluções foram misturadas com 2 moles de uma solução de ureia e a mistura resultante foi calcinada a 450 °C por 8 horas. Segundo os autores, o catalisador foi ativo tanto na transesterificação quanto na esterificação.

YANG & XIE (2007) estudaram o Sr(NO₃)₂/ZnO como catalisador para a transesterificação do óleo de soja com metanol a 65 °C. O catalisador foi preparado através do método de impregnação em solução aquosa de nitrato de metal alcalino terroso e calcinado a 600 °C por 5 horas. A atividade catalítica ótima foi obtida adicionando 1,5 mmol de nitrato de estrôncio no óxido de zinco. A conversão de óleo de soja em biodiesel obtida foi de 94,7 % após 5 horas de reação, com 5 % em peso do catalisador e razão molar de metanol:óleo de 12:1. Contudo, após a recuperação do catalisador, a sua atividade catalítica caiu bruscamente obtendo-se uma conversão de 15,4 % no segundo ciclo. Segundo os autores, este decréscimo ocorreu por causa da decomposição dos reagentes e produtos nos sítios ativos do catalisador e às suas interações durante a reação. Os problemas de atividade catalítica foram superados com a impregnação do Sr(NO₃)₂, e foi observado também que co-solventes como o dimetilsulfóxido (DMSO), o n-hexano e o tetrahidrofurano (THF) minimizam os problemas de solubilidade no sistema de transesterificação. O melhor resultado encontrado foi de 96,8 % utilizando o THF como co-solvente.

BENJAPORNKULAPHONG, NGAMCHARUSSRIVICHAI & BUNYAKIAT

(2009) compararam as performances catalíticas de Al_2O_3 suportado em metais alcalinos, óxidos metálicos de alcalinos terrosos e o efeito da temperatura de calcinação na atividade dos catalisadores para a transesterificação do óleo de palma e do óleo de coco com metanol. Os autores encontraram que o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ foi o catalisador mais adequado com 94,3 % de conversão. Porém quando a temperatura de calcinação foi aumentada a formação de ésteres metílicos caiu até a formação de aluminatos metálicos inativos. Por outro lado, os catalisadores $\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentaram a formação de ésteres metílicos em temperaturas de calcinação acima de $550\text{ }^\circ\text{C}$. Porém o $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi ativo com a conversão de 91,6 % a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de calcinação) e com 93,4 % a $550\text{ }^\circ\text{C}$. O $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não foi ativo em nenhuma das temperaturas de calcinação. Após 3 horas de reação a $60\text{ }^\circ\text{C}$, com razão molar de metanol:óleo de 65:1 e 10 % em peso de catalisador, a máxima conversão foi de 94,3 % com o óleo de palma e 85 % com o óleo de coco. Com a concentração de 20 % em peso, a conversão do óleo de coco passou para 99,8 %.

KUMAR *et al.* (2010) propuseram uma composição eficiente de um catalisador que continha uma maior quantidade de aluminato de zinco e níquel suportado em argila e alumina. Um sistema de reação contínua com este catalisador promoveu conversão variando entre 40 e 60 % a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 40 bar de pressão.

ABDULLAH, RAZALI & LEE (2009) estudaram a SBA-15 como um material neutro composto de Si-O-Si, como catalisador para a produção de biodiesel. Os autores incorporaram potássio ao catalisador para torná-lo básico e reagiu-lo com o óleo de palma. O catalisador SBA-15 foi preparado impregnando o material com grande área superficial específica com 20 % em peso de uma solução de KOH por

24 horas. Em seguida, o catalisador foi seco através de calcinação a 350 °C por 3 horas. A área superficial específica do catalisador foi considerada alta e a difusão dos reagentes foi simplificada nos poros. Uma conversão de 93 % foi encontrada em 5 horas de reação a 70 °C com metanol, razão molar de metanol:óleo de 11,6:1 e 3,91 % em peso de catalisador.

MUTREJA, SINGH & ALI (2011) investigaram o uso de óxido de magnésio (MgO) impregnado com KOH como catalisador heterogêneo para a transesterificação de gordura de carneiro com metanol. As condições de reação foram razão molar de metanol:óleo de 22:1 a 65 °C. Quando os autores utilizaram MgO impregnado com 20 % em peso de KOH, encontraram 98 % de conversão em biodiesel em 20 minutos de reação. Ao aumentar a quantidade de ácidos graxos livres na mistura foi observada a formação de saponificação.

PERIN *et al.* (2006) testaram sistemas catalíticos de KOH/Al₂O₃, SiO₂/H₂SO₄ e KOH/SiO₂ na transesterificação do óleo de mamona com metanol. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizaram 5 % do catalisador básico suportado com alumina KOH/Al₂O₃ (50 %), à temperatura ambiente, com rendimento acima de 95 % de ésteres metílicos. Com todos os catalisadores foi possível a reutilização por 3 ciclos.

FONSECA, BIAGGIO & CORTEZ (2008) realizaram a reação de transesterificação com óleo de soja e álcool etílico, utilizando catalisadores heterogêneos à base de pentóxido de nióbio suportados por Na. A reação foi realizada em equipamento com refluxo, por 5 horas, sob agitação mecânica vigorosa, à temperatura de 78 °C, razão molar de álcool:óleo de 30:1 e quantidade de catalisador de 10 % (em relação à massa de óleo). Quando a razão de Na/Nb foi

de 1:1, a conversão obtida foi de 100 %. Para a razão de Na/Nb de 1:2, a conversão foi também de 100 %. Para a razão de Na/Nb de 1:3, a conversão baixou para 90 %. Os autores concluíram que por se dispersar bem na superfície do catalisador, o sódio garantiu basicidade uniforme e, conseqüentemente, bons resultados somada à boa cristalinidade do catalisador após a reação.

PERIN *et al.* (2007) realizaram a reação de transesterificação dos óleos de mamona e de soja com metanol na presença de $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, SiO_2/KOH , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KOH}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Os autores realizaram um estudo das condições reacionais como temperatura, quantidade de catalisador suportado e relação suporte sólido/catalisador. A melhor taxa de conversão a éster foi obtida quando se utilizou KOH suportado em alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KOH}$) e sílica (SiO_2/KOH) a 50 % (relação mássica). Quando os autores utilizaram relação mássica do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KOH}$ em relação à quantidade de óleo de 5 %, o óleo de mamona foi convertido no respectivo éster em apenas 10 minutos de agitação à temperatura ambiente. Quando foi utilizado o sistema catalítico SiO_2/KOH , foi necessário um tempo maior (24 horas), além de uma maior quantidade de catalisador (10 %), para se conseguir uma conversão semelhante. Com a reação sob refluxo, o tempo reacional (com óleo de mamona) utilizando-se SiO_2/KOH foi reduzido a 1,5 horas com 10 % de catalisador e a 4,5 horas com 5 % de catalisador. Resultado semelhante foi encontrado para o óleo de soja. Em todos os experimentos o rendimento de ésteres metílicos foi superior a 95 %.

NOIROJ, LUENGNARUEMITCHAI & JAI-N (2009) estudaram a transesterificação do óleo de palma para ésteres metílicos, usando KOH carregado com Al_2O_3 e a zeólita NaY, como catalisadores heterogêneos. Os parâmetros

reacionais de tempo de reação, porcentagem mássica de KOH carregado, relação molar de metanol:óleo e quantidade de catalisador foram otimizados para a produção de biodiesel. As reações ocorreram em um frasco de três bocas de 500 mL, variando o tempo entre 1 e 6 horas, a razão molar de metanol:óleo entre 6:1 e 12:1 e a quantidade de catalisador entre 1 % e 5 %. Os resultados mostraram que os dois catalisadores podem ser usados na produção de biodiesel através da transesterificação. As condições ótimas para o KOH/Al₂O₃ foram 2 horas de reação, razão molar de metanol:óleo de 15:1, 3 g de catalisador, 300 rpm de agitação a 60 °C. Nestas condições um rendimento de 91,07 % em ésteres metílicos foram obtidos. As condições ótimas do KOH/NaY foram tempo reacional de 3 horas, razão molar de 15:1, metanol:óleo, massa de catalisador de 6 g, agitação de 600 rpm e temperatura de reação de 60 °C, obtendo-se rendimento de 91,07 % em ésteres metílicos.

O catalisador Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ foi testado pela primeira vez para a produção de biodiesel por KIM *et al.* (2004). Os autores realizaram estudos para otimização das condições reacionais tais como o tempo de reação, velocidade de agitação, uso de co-solvente, razão molar de álcool:óleo e quantidade de catalisador. Foi utilizado um reator de aço inoxidável (autoclave) de 100 mL equipado com agitador, camisa de aquecimento e controlador PID, para a reação de transesterificação do óleo de soja. A razão molar de álcool:óleo foi de 9:1, o co-solvente adicionado foi o n-hexano com 20 % em relação à quantidade de óleo, a quantidade de catalisador foi de 1g, a temperatura foi ajustada em 60 °C e a velocidade de agitação foi de 300 rpm com 2 horas de reação. Durante esse tempo de reação, foram retiradas amostras e as misturas foram centrifugadas para a

separação do catalisador.

De acordo com as reações realizadas por KIM *et al.* (2004), os melhores resultados para o catalisador Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ apresentaram um rendimento de 94 % de ésteres metílicos. Os autores concluíram que a utilização de um co-solvente (n-hexano) foi considerada essencial para a transesterificação do óleo de soja, aumentando em 10 % o rendimento de ésteres metílicos.

A atividade e a seletividade de NaOH como catalisador heterogêneo suportado com alumina, para a transesterificação do óleo de girassol refinado, foram investigadas por ARZAMENDI *et al.* (2007). Os experimentos ocorreram a 50 °C, à pressão atmosférica, em duas condições diferentes de catálise: uma com o catalisador homogêneo NaOH e a outra com o catalisador heterogêneo NaOH/ γ -Al₂O₃. As seguintes relações molares de metanol:óleo testadas foram de 6:1, 12:1, 24:1 e 48:1. Segundo os autores, o catalisador homogêneo NaOH é claramente mais ativo do que o heterogêneo. Esta é uma consequência do catalisador heterogêneo não ser solúvel no metanol. Utilizando NaOH, foi obtida conversão de 92 % em ésteres metílicos utilizando tempo reacional de 1,5 horas, razão molar de metanol:óleo de 12:1 e porcentagem mássica de catalisador de 0,1 %. O desempenho do catalisador NaOH/ γ -Al₂O₃ mostrou dependência com a relação molar metanol:óleo. O rendimento elevou-se com o aumento da relação molar obtendo-se 100 % de conversão com razão molar de metanol:óleo de 24:1.

SAMART, CHAIYA & REUBROYCHAROEN (2010) investigaram a transesterificação do óleo de soja com CaO/sílica mesoporosa como catalisador heterogêneo. Uma pequena quantidade de P123 (pluronic) foi dissolvida em HCl 2M e agitada por 4 horas. O P123 em tetraetoxissilano, a uma razão molar de 3:1, foi

adicionado na solução inicial, agitando-se por 4 horas e em seguida submetida a tratamento hidrotérmico. A mistura foi filtrada, secada a 100 °C por 6 horas e calcinada a 600 °C por 3 horas, para obter a sílica em pó. Foi determinado o volume de adsorção de água na sílica meso-porosa e o volume requerido da solução de acetato de cálcio foi impregnado na sílica por 24 horas. Em seguida, o catalisador foi secado a 100 °C por 12 horas e calcinado por 3 horas a 800 °C. As condições ótimas para esta reação, encontrada pelos autores, foi de 15 % em massa de Ca carregado na sílica mesoporosa, 5 % em peso do catalisador, temperatura de reação de 60 °C e tempo reacional de 8 horas. Nestas condições foi obtido o maior rendimento igual à 95,2 %.

WENA *et al.* (2010a) utilizaram óxidos mistos de TiO₂-MgO obtidos a partir do método sol-gel para converter óleo de fritura em biodiesel. O titânio aumentou a estabilidade do catalisador por causa da dificuldade de substituição dos íons Ti por íons Mg nos poros do magnésio. O catalisador resultou em um rendimento de 93,8 % após 4 ciclos, indicando ser um bom catalisador heterogêneo na produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, segundo os autores.

TAUFIQ-YAP *et al.* (2011) investigaram óxidos mistos de cálcio (CaMgO e CaZnO) como catalisadores na transesterificação de óleo de pinhão manso com metanol, com o objetivo de avaliar o potencial destes como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. Todos os catalisadores foram preparados através do método de co-precipitação da solução de nitrato da mistura metálica correspondente em presença de um sal carbonato solúvel com pH entre 8 e 9. Os catalisadores preparados foram comparados com os catalisadores CaO, MgO e ZnO na reação de transesterificação. Os catalisadores preparados através da co-

precipitação obtiveram maior atividade catalítica do que o CaO, além de terem sido mais facilmente separados dos produtos. O CaMgO foi mais ativo do que o CaZnO na transesterificação do óleo de pinhão-manso com metanol. Utilizando 338K, 4 % em peso de catalisador, 15:1 de razão molar de metanol:óleo e 6 horas de reação, foram obtidas conversões acima de 80 %, e a atividade catalítica dos catalisadores CaMgO e CaZnO decresceram lentamente somente após 6 ciclos. Já o CaO se mostrou ativo apenas no primeiro ciclo.

BORGES *et al.* (2011) estudaram uma sílica natural porosa como catalisador heterogêneo na transesterificação do óleo de girassol e óleo de fritura com metanol para a produção de biodiesel. O óleo de baixo custo foi submetida à mudança de íons com uma solução aquosa de KOH, a fim de aumentar a atividade catalítica. As condições de reação para o óleo de girassol foram de 55 °C, 2 horas, 18:1 de razão molar de metanol:óleo e 20 % em peso de catalisador, obtendo rendimentos em torno de 90 %. Utilizando-se o óleo de fritura, nas condições de 60 °C, 4 horas, 21:1 de razão molar e 20 % em peso de catalisador obteve-se resultados em torno de 90 % de rendimento.

WENA *et al.* (2010b) investigaram o uso da Kalsilite (KAlSiO_4) como catalisador heterogêneo para a transesterificação do óleo de soja com metanol para produzir biodiesel. A kalsilite foi preparada com a mistura de uma solução aquosa de silicato de potássio ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3.9\text{SiO}_2$), hidróxido de potássio e nitrato de potássio com agitação magnética contínua. A adição de uma solução de nitrato de alumínio foi realizada a fim de controlar o pH da solução em 13. A mistura foi lavada com água deionizada, secada a 120 °C por 4 horas e calcinada a 1200 °C. A atividade catalítica da kalsilite foi baixa na reação de transesterificação e, por isso, os autores

adicionaram uma solução de nitrato de lítio através da impregnação com esta solução aquosa. Após a impregnação, o material foi secado a 120 °C por 6 horas e calcinado a 545 °C por 3 horas. A transesterificação do óleo de soja com este catalisador (KSLI) e metanol apresentou um incremento significativo na atividade catalítica.

BOEY, MANIAMA & HAMID (2011) realizaram uma revisão bibliográfica sobre o óxido de cálcio como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel e, segundo os autores, o CaO tem se mostrado promissor na produção deste biocombustível, com muitas pesquisas realizadas sobre o mesmo. O óxido de cálcio pode ser utilizado de diversas formas, tais como impregnado, formas mistas e como suporte em outros sistemas catalíticos.

LI *et al.* (2011b) sintetizaram óxido de neodímio carregado com hidróxido de potássio e investigaram a transesterificação do óleo de soja com metanol para produzir biodiesel. Após o carregamento de 30 % em peso de KOH no óxido de neodímio, foi realizada a calcinação a 600 °C e este catalisador obteve alta basicidade e atividade catalítica na reação. O catalisador obteve longo tempo de vida útil permanecendo ativo após 5 ciclos e se mostrou não-corrosivo. Os estudos experimentais evidenciaram que com uma razão molar de metanol:óleo de 14:1, 6 % de catalisador, 60 °C e 1,5 horas de reação, foram obtidos os melhores resultados com um rendimento de 92,41 % de biodiesel.

KOUZU *et al.* (2010) investigaram o óxido de cálcio, o metóxido de cálcio e o gliceróxido de cálcio como catalisadores heterogêneos na transesterificação do óleo de soja com metanol. O óxido de cálcio foi obtido após a calcinação da pedra de cal pulverizada em gás hélio a 1.173 K por 1,5 horas. A imersão do óxido de

cálcio em metanol foi realizada com o objetivo de obter amostras de metóxido de cálcio. As amostras do gliceróxido de cálcio foram preparadas utilizando glicerol na imersão, ao invés do metanol a 333 K, em gás nitrogênio e pressão atmosférica. O gliceróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ se mostrou ativo na transesterificação do óleo de soja e o rendimento dos ésteres metílicos foi de 70 % após 1 hora de reação. Mesmo tendo um pequeno decréscimo na eficiência da reação, o gliceróxido de cálcio foi cataliticamente tolerante à sua exposição ao ar.

MOOTABADI *et al.* (2010) avaliaram a transesterificação do óleo de palma em presença de óxidos de metais alcalinos terrosos como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel (CaO, SrO e BaO). As reações foram conduzidas em batelada, com tempo entre 10 e 60 minutos, razão molar de álcool:óleo entre 3:1 e 15:1 e quantidade de catalisador entre 0,5 e 3 % em peso. Em condições ótimas, 60 minutos foram necessários para encontrar 95 % de rendimento.

Os catalisadores sólidos básicos estudados para a produção de biodiesel, atualmente, são insistivamente relatados na bibliografia devido ao custo mais baixo de aquisição em relação aos demais catalisadores. Porém, são poucos os trabalhos que relatam altas atividades catalíticas e rendimentos satisfatórios em ésteres quando utilizados para a produção de biodiesel. Pesquisas recentes demonstram a necessidade de impregnação de catalisadores sólidos básicos com outros componentes, além de calcinações em altas temperaturas para maiores rendimentos em ésteres. Contudo, estes métodos são mais dispendiosos tanto em relação ao tempo de preparo, quanto ao custo do processo.

Catalisadores sólidos ácidos

O uso de catalisadores ácidos heterogêneos pode acelerar a reação de transesterificação. Este sistema já vem sendo testado na produção de ésteres, melhorando os métodos de obtenção de biodiesel, eliminando os custos de processos adicionais associados a catalisadores homogêneos, além de apresentarem vantagens expressivas na regeneração do catalisador.

A qualidade da matéria-prima usada para a produção de biodiesel também é fator relevante. Nesse sentido, a síntese dos catalisadores sólidos ácidos através dos diversos métodos de síntese tem uma grande importância para obtenção dos biocombustíveis, pois podem produzir materiais diferenciados, com uma alta área superficial e com características híbridas. Estes materiais diferenciados podem provocar um efeito inovador no alto rendimento do processo de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres provenientes de qualquer tipo de álcool, preferencialmente os de cadeia curta (XIULI, QINGYIN & FALI, 2006; FARIA, 2008).

DI SERIO *et al.* (2007) investigaram a aplicação do fosfato de vanadila (VOP) como catalisador na transesterificação do óleo de soja. Os autores encontraram 80 % de rendimento em ésteres após 1 hora de reação, mesmo tendo obtido uma pequena área superficial específica (entre 2 e 4 m²/g). O catalisador foi preparado a partir da suspensão de V₂O₅ em ácido fosfórico diluído e calcinado a 500 °C por 2 horas. A atividade catalítica aumentou com a elevação da temperatura de calcinação, o que ajudou a remover as moléculas da amostra, aumentando a concentração do grupo VO insaturado, resultando em uma maior acidez de Lewis nos sólidos.

SHU *et al.* (2009) estudaram um catalisador sólido ácido para a transesterificação do óleo de algodão com metanol. O catalisador foi preparado através da sulfonação do óleo vegetal carbonizado. O óleo e uma solução de H_2SO_4 concentrado foram aquecidos a $210\text{ }^\circ\text{C}$ em banho de óleo por 10 horas. A suspensão foi diluída através de água deionizada e seca a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas a fim de se obter o catalisador sulfonado de óleo vegetal. O catalisador se mostrou ativo na reação de transesterificação por 2 ciclos sem qualquer tratamento, porém, no terceiro ciclo, a atividade decresceu.

GARCIA *et al.* (2008) estudaram a zircônia sulfatada como catalisador sólido ácido na transesterificação do óleo de soja e na esterificação do ácido oléico simultaneamente com metanol e etanol, em alta pressão. O catalisador foi preparado através de dois métodos, o método sem solvente (S-ZrO_2) e o método de precipitação padrão (SZ). No método sem solvente $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foram misturados com uma razão molar de 1:6 por 20 minutos na temperatura ambiente e calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. Por outro lado, no método da precipitação padrão (SZ), o catalisador foi preparado com um oxiclurato de zircônio hidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amônio em pH de 8,5, lavado, secado e em seguida sulfatado com H_2SO_4 impregnado e calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Os autores observaram que a zircônia preparada através do método sem solvente se mostrou bastante ativa na transesterificação e também na esterificação. A conversão na alcoólise catalisada por S-ZrO_2 , obtida a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 5 % em peso de catalisador, foi de 98,6 % (metanólise) e 92 % (etanólise), respectivamente, após 1 hora.

CARMA Jr *et al.* (2009) avaliaram o catalisador Al-MCM-41 mesoporoso com razão de Si:Al de 8:1 na esterificação do ácido palmítico com metanol, etanol e

isopropanol. O catalisador produziu a maior conversão a 130 °C, 0,6 % em peso de catalisador, razão molar de álcool:óleo de 60:1 e 2 horas de reação. A conversão encontrada pelos autores foi de 79 %, 67 % e 59 %, para o metanol, etanol e isopropanol, respectivamente. O catalisador Al-MCM-41 foi sintetizado através da dissolução de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em cetiltrimetilamônio (CTABr) e hidróxido de sódio (NaOH) sob agitação intensa e com a adição de tetraetilortosilicato (TEOS). O produto final foi secado em mufla a 105 °C por 24 horas, seguido de tratamento térmico em mufla a 550 °C e 7 horas, eliminando os resíduos surfactantes. O catalisador foi calcinado a 480 °C por 3 horas.

A zeólita beta modificada com La (La/zeólita beta) foi testada como catalisador sólido ácido para a metanólise do óleo de soja por SHU *et al.* (2007). A zeólita beta contém uma estrutura tridimensional interessante com 12 canais e foi preparada através do método de mudança de íon com suspensão da zeólita beta em uma solução aquosa de nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_2$) sob agitação vigorosa, na temperatura ambiente, por 3 horas, secagem a 100 °C por 24 horas, e por fim a calcinação a 250 °C por 4 horas. A conversão do triglicerídeo de 48,9 % foi observada.

KARMEE & CHADHA (2005) usaram zeólita-Hb, montmorilonita K-10 e ZnO como catalisadores para a transesterificação de óleo não comestível, com razão molar de metanol:óleo de 10:1 e 0,115 % em peso de catalisador a 120 °C. Os autores observaram que o ZnO obteve a maior taxa de conversão, 83 %, enquanto que a zeólita-Hb e a montmorilonita K-10 obtiveram conversões de 59 % e 47 %, respectivamente, após 24 horas de reação.

Os óxidos compostos por metais de transição como o óxido de zircônio,

óxido de titânio e o óxido de zinco têm atraído a atenção de muitos pesquisadores por causa das suas propriedades ácidas. A zircônia tem sido estudada em diferentes reações, como por exemplo, na alquilação do isobutano e na isomerização do n-butano e tem mostrado uma elevada atividade relacionada com sua acidez (STÖCKER, 1985; XIAO, TIERNEY & WENDER, 1999).

JIPUTTI *et al.* (2006) compararam as atividades de catalisadores sólidos ácidos e básicos (ZrO_2 , ZnO , SO_4^{2+}/SnO_2 , SO_4^{2+}/ZrO_2 , KNO_3 /zeólita KL e KNO_3/ZrO_2) para a transesterificação do óleo de palma e óleo de coco com metanol. De todos os catalisadores testados a zircônia sulfatada (SO_4^{2+}/ZrO_2), considerada um super ácido, apresentou o maior rendimento em ésteres metílicos e com isto a maior força ácida. A reação ocorreu em 200 °C, com 1 % em peso de catalisador, 50 bar de pressão e razão molar de metanol:óleo de 6:1. Após 1 hora de reação, 90,3 e 86,3 % de ésteres metílicos foram obtidos para o óleo de palma e de coco, respectivamente.

NAKAGAKI *et al.* (2008) avaliaram a aplicação do molibdato de sódio (Na_2MoO_4) na metanólise de diferentes tipos de lipídeos derivados do óleo de soja, do óleo de soja refinado, do óleo de soja degomado e do óleo de fritura. As reações ocorreram a 65 °C, com 54:1 de razão molar de metanol:óleo, 5 % em peso de catalisador em 3 horas. A conversão encontrada para o óleo de soja refinado, o óleo de soja degomado e o óleo de fritura foi 95,6 %, 92,6 % e 94,6 % respectivamente. A atividade catalítica dos componentes foram atribuídas à presença dos sítios de molibdênio, que obtiveram a mais alta acidez de Lewis e podem polarizar a banda da hidroxila do álcool (O-H) levando a uma espécie transitória que tem alto caráter nucleofílico. O Na_2MoO_4 foi sintetizado tratando o MoO_3 a 550 °C por 2 horas com

solução de NaOH. Em seguida, foi adicionado o metanol e o $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi filtrado, lavado com metanol e acetona, e seco a 120 °C por 3 horas.

FURUTA, MATSUHASHI & ARATA (2004) estudaram catalisadores sólidos super-ácidos como óxido de estanho sulfatado (STO), tungstênio zircônia-alumina (WZA) e zircônia-alumina sulfatado (SZA) para a transesterificação do óleo de soja com metanol a 300 °C com 4 g de catalisador e razão molar de metanol:óleo de 40:1. Na preparação do WZA, uma mistura de zircônia hidratada (amorfa), alumina hidratada, solução aquosa de metatungstato de amônio e água deionizada foram colocadas em um misturador por 25 minutos e em seguida foram extrudados em pellets cilíndricos seguido de secagem a 130 °C e calcinação a 800 °C por 1 hora. Os autores observaram que, de todos os catalisadores, o WZA mostrou-se com a maior atividade catalítica na transesterificação, com 94 % de conversão em 8 horas de reação.

PENG *et al.* (2008) prepararam o sólido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo (50 % de ácido oléico + 50 % de óleo de algodão refinado) com alta acidez em um reator tipo autoclave a 200 °C, com razão molar de metanol:óleo de 9:1 e 3 % em peso de catalisador. A conversão encontrada foi de 92 %, obtida em 70 minutos de reação.

Catalisadores super ácidos sulfatados com titânio TiO_2/SO_4 foram preparados através da técnica sol-gel, com diferentes concentrações de sulfatos, por ALMEIDA *et al.* (2008), e o catalisador que obteve a maior atividade catalítica foi testado na metanólise do óleo de mamona e de soja a 120 °C por 60 minutos. Todas as reações ocorreram em 1 hora e a 120 °C em um reator de aço inoxidável com controle de temperatura e pressão. Na metanólise do óleo de soja, obteve-se 30 %

de rendimento para o catalisador TS-10 e 40 % para o catalisador TS-5. Quando foi avaliado o óleo de mamona, utilizando-se os mesmos catalisadores, os rendimentos obtidos foram de 20 % e 25 %, respectivamente.

SIANO *et al.* (2006) patentearam um método para produzir éster a partir de óleos vegetais e gordura animal, utilizando catalisadores heterogêneos de óxidos de titânio e sílica, para produção de biodiesel. Os resultados apresentados mostraram que o catalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, com 3,09 % de TiO_2 em SiO_2 , apresentou os melhores resultados em autoclave na temperatura de cerca de 200 °C, em menos de 4 horas de reação, com 88,37 % de conversão.

Outro processo para produção de ésteres de ácidos monocarboxílicos lineares com 6-26 átomos de carbono, a partir de óleos vegetais ou óleos animais com monoálcoois de 1 até 18 átomos de carbono, através de catalisadores heterogêneos com combinação de óxido de zinco e óxido de titânio, combinação de óxido de zinco, dióxido de titânio e alumina, e combinação de óxido de bismuto e óxido de titânio, foi proposto pela patente de invenção de DELFORT *et al.* (2005). A reação com óleo de colza, metanol e 16,67 % de catalisador, 200 °C de temperatura e 8 horas de reação foi onde os autores encontraram os melhores rendimentos (94 %) de ésteres metílicos (DELFORT *et al.*, 2005).

NARASIMHARAO *et al.* (2007) sintetizaram uma série de sólidos ácidos com grandes áreas [$\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x=1-3$)] para a esterificação e transesterificação de ésteres. As reações foram conduzidas em um reator batelada com agitação e em todas adicionaram-se 50mg de catalisador a 60 °C, com 6 horas de agitação vigorosa. As conversões de ésteres não foram satisfatórias, obtendo-se rendimentos menores do que 30 % de ésteres.

Em recentes estudos foram mostrados que os heteropoli ácidos são candidatos a catalisador na transesterificação dos óleos vegetais. HAMAD *et al.* (2008) avaliaram a performance da sílica suportada com $H_3PW_{12}O_{40}$ e o sal de céσιο ácido $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ na transesterificação do óleo de canola. Os experimentos ocorreram de forma equivalente para todos os catalisadores e a porcentagem molar de H^+ foi variada entre 0,5 % e 1,7 %. A reação ocorreu por 3 horas para alcançar o limite de conversão e para minimizar os impactos dos produtos da reação. A temperatura foi de 80 °C. Segundo os autores, heteropoli ácidos heterogêneos são capazes de realizar a catálise do óleo de canola com etanol com taxas de reação mais altas do que os ácidos H_3PO_4 e H_2SO_4 . A conversão mais alta encontrada foi para o $H_3PW_{12}O_{40}$ com 95 % de ésteres etílicos.

RAMU *et al.* (2004) testaram zircônia suportada em óxido de tungstênio (WO_3/ZrO_2) como catalisador sólido para a esterificação do ácido palmítico com metanol. O catalisador foi preparado através da impregnação do gel, hidróxido de zircônio com tungstato de amônio, com 2,5 a 25 % em peso de WO_3 carregado. O catalisador foi seco e por fim calcinado a 500 °C. A conversão máxima encontrada foi de 98 %, obtida com 5 % em peso de catalisador em 6 horas de reação.

LÓPEZ *et al.* (2007) estudaram zircônia com tungstênio (ZrO_2/WO_3^{2-}) como catalisador sólido e ácido forte para a esterificação e transesterificação com metanol. Os autores avaliaram o efeito da temperatura de calcinação (400-900 °C) nas propriedades catalíticas do catalisador. A temperatura ótima de calcinação foi de 800 °C, em que o catalisador permaneceu ativo tanto na esterificação quanto na transesterificação.

PARK *et al.* (2008) realizaram tentativas para conversão de ácidos graxos

livres em ésteres metílicos de ácidos graxos com os catalisadores heterogêneos Cs-heteropoli ácido, H-zeólita, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ e WO_3/ZrO_2 . A reação de esterificação ocorreu a 75 °C, em um reator de 100 mL, com constante agitação de 600 rpm, por 1 hora, com 0,2 g de catalisador por mL de óleo e razão molar de metanol:óleo de 19,4:1. Os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ e WO_3/ZrO_2 foram considerados efetivos (reagindo de acordo com as expectativas e obtendo bons resultados), mas apenas o último foi escolhido para a produção de ésteres metílicos, devido à conversão de 65 % em apenas 1 hora de reação.

SREEPRASANTH *et al.* (2006) estudou o complexo Fe-Zn como catalisador sólido ácido para a esterificação/transesterificação do óleo de girassol. O catalisador foi sintetizado com a mistura de três soluções: solução aquosa de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, solução de ZnCl_2 em água destilada e terc-butanol, e co-polímero em mistura com água e terc-butanol. O catalisador apresentou apenas sítios ácidos de Lewis. A reação de transesterificação ocorreu a 170 °C, com razão molar de metanol:óleo de 15:1, 3 % em peso de catalisador, e após 8 horas de reação obteve-se uma conversão de 98,3 %. O catalisador foi compatível para ambas as reações.

CORRO *et al.* (2011) produziram biodiesel a partir de óleo de fritura (OGR) em duas etapas com um processo catalisado. Primeiro, os ácidos graxos livres foram esterificados com metanol catalisado por SiO_2 pré-tratado com HF. O catalisador foi facilmente removido do meio reacional, mostrou alta atividade catalítica e alta estabilidade. Após 10 ciclos reacionais, a atividade catalítica permaneceu imóvel. Durante a segunda etapa, os triglicerídeos do óleo de fritura foram transesterificados com metanol catalisado por NaOH. O biodiesel obtido foi caracterizado e o rendimento foi de 96 % de ésteres metílicos.

PARK *et al.* (2010) estudaram zircônia com óxido de tungstênio, zircônia sulfatada e *Amberlyst-15* como catalisadores heterogêneos para a conversão de óleo de fritura em ácidos graxos de ésteres metílicos. Os autores concluíram que, de todos os catalisadores testados, a zircônia com óxido de tungstênio foi o catalisador heterogêneo mais promissor na produção de biodiesel a partir de óleo de fritura, por causa da sua alta atividade na conversão de 93 %.

ZHANG *et al.* (2010) pesquisaram a transesterificação assistida com microondas para preparar biodiesel a partir de óleo de amarelo chifre (*Xanthoceras sorbifolia Bunge*) com heteropoli-ácido (HPA) $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. O máximo rendimento encontrado foi de 96,22 % a 60 °C, 10 minutos de reação, razão molar de metanol:óleo de 12:1 e 1 % em peso de catalisador. O catalisador permaneceu ativo por 9 ciclos.

LAM & LEE (2011) estudaram misturas de etanol-metanol, com catalisadores sólidos ácidos na transesterificação do óleo de fritura. Os óxidos sulfatados suportados em sílica, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ com razão mássica de 3:1 de $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$, foram preparados com adição lenta de SnO_2 amorfo, em solução de H_2SO_4 2 M, e agitado a 600 rpm, por 6 horas, na temperatura ambiente. O precipitado sólido resultante foi filtrado e calcinado a 300 °C por 2 horas. Os autores encontraram um rendimento ótimo de biodiesel de 81,4 % em 2 horas de reação, 10 bar de pressão, 350 rpm de agitação, a 150 °C e razão molar de etanol:metanol:óleo de 9:6:1.

FENG *et al.* (2010) estudaram 3 tipos de resinas de troca catiônica (NKC-9, 001X7 e D61), como catalisadores sólidos ácidos para a produção de biodiesel a partir de óleos acidificados (óleos de fritura). O resultado mostrou que a atividade

catalítica do NKC-9 foi maior que a do 001X7 e do D61. A conversão da esterificação utilizando o NKC-9 aumentou com a elevação da quantidade de catalisador, temperatura de reação e tempo e razão molar de metanol:óleo. A máxima conversão da reação foi 90 %, embora a resina NKC-9 tenha exibido boas atividades catalíticas no seu reuso.

REIS, LACHTER & SAN GIL (2007) realizaram um estudo comparativo da catálise homogênea e heterogênea ácida na reação de transesterificação dos óleos de palma e de soja com metanol. Os catalisadores utilizados foram o ácido p-tolueno e a resina sulfônica *Amberlyst-35*. As reações ocorreram em um balão de três bocas equipado com condensador de refluxo e as mesmas foram realizadas à temperatura de refluxo da mistura, sob agitação magnética, por 8 horas. O catalisador homogêneo testado pelos autores apresentou as melhores condições de reação com razão molar de álcool:óleo de 20:1. A quantidade de catalisador foi de 7 % (em relação à massa de óleo). Nestas condições, identificaram rendimentos de ésteres metílicos acima de 90 %. A resina sulfônica *Amberlyst-35* não apresentou resultados satisfatórios, para uma razão molar de álcool:óleo de 150:1 e uma concentração de catalisador de 50 % (em relação à massa de óleo), pois o maior rendimento de ésteres metílicos encontrado pelos autores foi de 35 %.

Na utilização de resinas sólidas para a reação de esterificação do biodiesel, o efeito das variáveis de processo, tais como temperatura de reação, relação molar de etanol:óleo, quantidade de catalisador e quantidade de ácidos graxos livres foram analisados por MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU (2007). A resina utilizada foi *Dowex monosphere 550A* e o reator utilizado foi equipado com camisa de aquecimento, controle de temperatura e agitação. A reação aconteceu à

temperatura constante de 45 °C e agitação de 200 rpm, a relação de etanol:óleo foi variada entre 4:1 e 6:1, e a quantidade de catalisador foi variada entre 2 % e 5 %. Os melhores resultados foram obtidos com razão de etanol:óleo de 6:1, 2,267 % de catalisador, 45 °C de temperatura e 200 rpm de agitação, com rendimento de 80 % de ésteres etílicos. Os autores também testaram outra resina, a fim de comparação, a *Dowex Mono A-625*; mas os resultados não foram tão satisfatórios quanto à *Dowex monosphere 550A* para a produção de biodiesel. Segundo os autores, uma das vantagens deste método é não requerer lavagem para purificar o biodiesel.

BAYENSE, HINNEKENS & MARTENS (1996) depositaram uma patente direcionada para o processo de transesterificação de ésteres carboxílicos ácidos. Em todo o processo, os catalisadores heterogêneos foram insolúveis na mistura reacional. As reações foram realizadas em autoclave pressurizada, com óleo de soja e de canola e metanol. As zeólitas testadas foram: ETAS-10 (10,4 % de titânio), ETS-4 (14,9 % de titânio), TIS (38 % de titânio) e TiO₂. O melhor rendimento foi obtido com os experimentos para a zeólita ETS-4, com 93 % de ésteres, utilizando óleo de canola, razão molar de álcool:óleo de 7:1, temperatura de 230 °C, pressão máxima de 32 bar e 90 minutos de reação.

DEHKHODA, WEST & ELLIS (2010) desenvolveram um catalisador promissor baseado na pirólise da biomassa (produto “biochar”), para a produção de biodiesel. Catalisadores sólidos ácidos com dois carbonos foram preparados através da sulfonação do produto da pirólise com ácido sulfúrico concentrado e fumegante. Os catalisadores foram estudados quanto às suas habilidades em catalisar a transesterificação de óleos vegetais e a esterificação de ácidos graxos livres. Os catalisadores sulfonados com ácido sulfúrico concentrado demonstraram uma

conversão considerável na esterificação dos ácidos graxos livres, porém indicaram uma atividade catalítica limitada na transesterificação. Os catalisadores sulfonados com ácido sulfúrico fumegante resultaram em uma atividade catalítica muito superior na reação de transesterificação. Os melhores resultados foram encontrados com 5 % em peso de catalisador, 18:1 de razão molar de metanol:óleo e 3 horas de reação, dando 92 % de conversão.