



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**CREUZA SOUZA SILVA**

**AVALIAÇÃO DO USO DO ULTRASSOM NA  
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA  
COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Salvador - BA  
2016

CREUZA SOUZA SILVA

**AVALIAÇÃO DO USO DO ULTRASSOM NA  
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA  
COM CATALISADORES HETEROGÊNEOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Gomes Sena Teixeira

Salvador - BA  
2016

## FOLHA DE APROVAÇÃO

*A minha mãe Francisca (in memoriam) que  
contribuiu muito para o meu crescimento  
pessoal e profissional, dedico este trabalho.*

*Daquilo que eu sei*

*Ivan Lins*

*Daquilo que eu sei  
Nem tudo me deu clareza  
Nem tudo foi permitido  
Nem tudo me deu certeza...*

*Daquilo que eu sei  
Nem tudo foi proibido  
Nem tudo me foi possível  
Nem tudo foi concebido...*

*Não fechei os olhos  
Não tapei os ouvidos  
Cheirei, toquei, provei  
Ah Eu!  
Usei todos os sentidos  
Só não lavei as mãos  
E é por isso que eu me sinto  
Cada vez mais limpo!  
Cada vez mais limpo!  
Cada vez mais limpo!*

*“...nunca [...] plenamente maduro, nem nas ideias nem no estilo,  
mas sempre verde, incompleto, experimental.”*

*Gilberto Freire,  
Tempo Morto e Outros Tempos, 1926*

## AGRADECIMENTOS

***Ao meu DEUS, que nunca me abandonou!!***

*A meu esposo **Claudio**, meu filho **Donato**, minha nora **Cyane** e  
minha netinha **Lara Francisca**  
pelo apoio, encorajamento, cumplicidade, ... amor e carinho!! Amo-os demais!!*

*Ao meu orientador Prof. Dr. **Leonardo Sena Gomes Teixeira** (Léo)!!  
Agradeço a paciência, compreensão, incentivo, amizade, dedicação...  
A sua competência cultivou minha admiração!  
Que Deus continue te abençoando e realize seus sonhos!!!*

*Ao Programa de Pós-Graduação em **Química** da Universidade Federal da Bahia  
e aos professores do Colegiado de Pós-Graduação, que contribuíram  
para a minha formação acadêmica e a realização deste trabalho.*

*Aos amigos e colegas de laboratório do grupo **IDEIA** (Grupo de Investigação,  
Desenvolvimento e Inovação Analíticas): **Aldo, Vitória, Jorginho, Morgana, Quelle,**  
**Anaildes, Adriana, Luana (s), Vanjo, Roberta, Sarah, Deise, Prof. Alailson, Rafael, Carina,**  
**Camila, Paloma, Manuel, Erica, Ridalva, Tainara, Lorena, Alex, Daniel, Lucas, Carol,**  
**Láís, Calil, Odara, Tiago** ... quanta harmonia no nosso grupo...trabalho, amizade,  
companheirismo, cumplicidade... juntos venceremos!! Vocês foram anjos na minha vida!!*

*Agradeço em especial a **Aldo** e **Jorginho** pelos auxílios acadêmicos e pessoais!  
Pelo apoio, compreensão, companheirismo, cuidado, atenção... vocês são especiais!*

*Aos amigos da república “Leolândia”, “Desembolsados” ou “A casa das cinco mulheres”  
...: **Gil Luciano, Elenir, Daiane, Neinha, Quelle, Bethânia, Brena, Mariane, Flávia,**  
**Romilda, Queila, Analú, Gisseli, Láís, Léa, Deni**... que suportaram os meus defeitos,  
me alegraram e me apoiaram nesta jornada!!*

*É bom saber que temos amigos em quem podemos confiar e contar sempre!  
Pessoas que nos apoiam e nos acolhem com tanto carinho.*

*Agradeço aos meus primos **Roque e Tânia** e seus filhos **Eliel e Elionai** que sempre me  
acolheram em Salvador, como pais e irmãos. Que Deus continue vos abençoando!!*

*De forma especial, agradeço a **Elenir** e **Gil Luciano** (Meus irmãos, bem mais que amigos!!).  
Só mesmo Deus poderá recompensá-los por tudo que fizeram por mim. Amo vocês!*

*Aos amigos **Valfredo Azevedo Lemos, Marcos de Almeida Bezerra, Anderson Santos,**  
**Luis Augusto Cardoso** e tantos outros amigos e colegas...  
Obrigada por fazerem parte da minha vida!*

*Ao Centro de Formação de Professores (CFP-UFRB), em Amargosa.  
Em especial, aos colegas de trabalho do Campus que são sempre muito prestativos e compreensíveis: **Caline, Gil Luciano, Joelma, Flor, Yuji, Gilberto, Clarivaldo, Fabiana, Rodrigo, Jorge, Mara, Amenson, Lucas, Rafael, Eliezer**  
A **meus alunos** do Curso de Licenciatura em Química, do CFP-UFRB.  
Tenho aprendido muito com vocês!!!*

*Aos professores **Artur Mascarenhas** e **Silvio do Desterro** que contribuíram com sugestões e críticas e estas foram levadas em consideração na escrita da tese.*

*Aos colegas do laboratório do Prof. Artur Mascarenhas e Prof<sup>ª</sup> Heloysa, em especial **Camila, Mauricio, Gerônimo, Raildo** e tantos outros que contribuíram para síntese e caracterização dos catalisadores.*

*Agradeço a **Roberta** que fez as análises no ICP e **Jorginho** que me ensinou e fez o tratamento das amostras. Muito obrigada!!*

*Agradeço a minha ex-aluna **Iva** da UFRB que fez as análises no FTIR no laboratório do professor Silvio do Desterro. E a **Vilberto** pela análise no DRX. Muito obrigada!!*

*Agradeço a minha amiga e colega **Caline** da UFRB que fez as análises de RMN.  
Muito obrigada!!*

*À UNIFACS e a UNEB, pela concessão dos Laboratórios para realização de parte do trabalho. Em especial a **Júlio Assis** e aos professores **Iran** e **Selmo** pelo apoio!*

*Aos funcionários da UFBA, em especial a **Dona Margarida** pela atenção e carinho.  
A **Cristovão** (in memoriam) que sempre estava disposto a nos ajudar!  
A **Michel, Luciana e Cristiane** pelo apoio e agilidade no atendimento!  
E a todos os outros!! OBRIGADA!!!*

*A todos os demais amigos!!! A **todos** que contribuíram para a realização deste trabalho, mesmo que de forma repentina, mesmo sem saber!!*

**DEUS ABENÇOE A TODOS!**

SILVA, C. S.; **Avaliação do uso do ultrassom na transesterificação etílica do óleo de soja com catalisadores heterogêneos**. 153f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

## RESUMO

Os combustíveis derivados de fontes renováveis são alternativas promissoras em países como o Brasil, onde há grandes dimensões territoriais e clima favorável para a atividade agrícola. A principal metodologia de produção de biodiesel é pela reação de transesterificação de ésteres por catálise básica homogênea. Apesar de ser uma rota consolidada, estudos têm sido conduzidos com o objetivo de aumentar o rendimento, reduzir o tempo de reação, diminuir o consumo de reagentes e impactos ambientais. Nesse sentido, a transesterificação auxiliada por ultrassom é considerada uma metodologia alternativa promissora para a produção de biodiesel. De maneira geral, os estudos mostram que o uso do ultrassom nas reações de transesterificação favorece tanto a transferência de massa entre as fases oleosa e alcoólica, como também a própria reação, oferecendo reações com menor tempo, menor quantidade de reagentes e condições físicas mais brandas. Neste trabalho, foram realizados testes para obtenção de biodiesel, por reação de transesterificação de óleo de soja com etanol, empregando catálise heterogênea, auxiliada por ultrassom. Os catalisadores testados foram hidrotalcita calcinada ( $\text{CoMg}_2\text{Al-HDL}$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e zircônia sulfatada ( $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ). Todos os catalisadores foram caracterizados por DRX, FTIR e BET. As reações de transesterificação foram realizadas variando-se o tempo reacional e os parâmetros de ultrassom. As misturas reacionais obtidas foram analisadas por cromatografia em camada delgada (CCD), cromatografia gasosa (CG), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $\text{RMN}^1\text{H}$ ). Através das análises, percebeu-se que não houve conversão em ésteres etílicos, nos testes com os três catalisadores sólidos selecionados, usando sonda ultrassônica de 400 W como fonte de ultrassom para auxiliar na reação de transesterificação etílica do óleo de soja. Foram analisados alguns fatores que poderiam ter contribuído para os resultados insuficientes, através de análise da estrutura física e química dos catalisadores após as reações e teste de lixiviação dos catalisadores sólidos. Nesta pesquisa, concluiu-se que, as condições utilizadas para a reação de transesterificação etílica do óleo de soja, auxiliada por ultrassom, com os catalisadores heterogêneos hidrotalcita calcinada, óxido de cálcio e zircônia sulfatada, não foram favoráveis para conversão em biodiesel.

**Palavras-chave:** biodiesel, ultrassom, transesterificação, catálise heterogênea.



SILVA, C. S.; **Evaluation of the use of ultrasound in ethyl transesterification of soybean oil with heterogeneous catalysts.** 153f. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Federal University of Bahia, Salvador, 2016.

## ABSTRACT

Fuels from renewable sources are promising alternatives in countries like Brazil, where there are large territorial dimensions and favorable climate for agriculture. The main biodiesel production method is the transesterification reaction of esters by homogeneous base catalysis. Although a consolidated route, studies have been conducted with the aim to increase yield, reduce the reaction time, decreasing the reagent consumption and environmental impacts. Accordingly, the transesterification assisted by ultrasound is considered a promising alternative method for the production of biodiesel. In general, the studies show that the use of ultrasound in transesterification reactions promotes mass transfer between the alcoholic and oily phases as well as the reaction, promoting reactions with less time, fewer reagents and physical conditions softer. In this work, tests for obtaining biodiesel were conducted by transesterification reaction using soybean oil with ethanol employing heterogeneous catalysis assisted by ultrasound. The catalysts tested were calcined hydrotalcite ( $\text{CoMg}_2\text{Al-HDL}$ ), calcium oxide ( $\text{CaO}$ ) and sulfated zirconia ( $\text{ZrO}_2\text{SO}_4$ ). All the catalysts were characterized by XRD, FTIR and BET. The transesterification reactions were carried out varying the reaction time and ultrasonic parameters. The reaction mixtures obtained were analyzed by thin-layer chromatography (TLC), gas chromatography (GC), Fourier transform infrared spectroscopy region (FTIR) and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ). Through analysis was possible to notice that there was no conversion to ethyl esters, in the tests with the three selected solid catalysts using 400 W ultrasonic probe to assist in ethyl transesterification reaction of soybean oil. Some factors were analyzed and which possibly contributed to the poor results, such as the analysis of the physical and chemical structure of the catalysts after the reactions and leach testing of solid catalysts. In this research, it was possible to conclude that the conditions used for the reaction of ethyl transesterification of soybean oil, assisted by ultrasound using hydrotalcite heterogeneous catalysts calcined, calcium oxide and sulfated zirconia were not favorable for biodiesel conversion.

Keywords: biodiesel, ultrasound, transesterification, heterogeneous catalysis

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Reação de Transesterificação.....	21
Figura 02 – Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisador alcalino.....	22
Figura 03 – Diagrama do espectro sonoro .....	31
Figura 04 – Fases de alta e baixa pressão da onda ultrassônica durante sua propagação em um meio.....	33
Figura 05 – Mecanismo esquemático do fenômeno de cavitação.....	34
Figura 06 – Publicações com uso de ultrassom na síntese de biodiesel entre 1999 e 2015 .....	41
Figura 07 – Publicações com uso de ultrassom na síntese de biodiesel entre 1999 e 2015 de acordo com o tipo de álcool e catalisador, auxiliado por ultrassom.....	42
Figura 08 – Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol e catalisadores básicos. (R', R''', R'''' = grupos alquila; B= catalisador básico) .....	48
Figura 09 – Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol e catalisadores ácidos. (R', R''', R'''' = grupos alquila; HX= catalisador ácido) .....	49
Figura 10 - Mecanismo para a transesterificação alcalina heterogênea de triglicerídeos. (B = Sítio Básico de Lewis; R1 = Grupo alquil do ácido graxo; R2 = Ésteres alquílicos de ácidos graxos) .....	50
Figura 11 - Mecanismo para a transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeos. (A = Sítio Ácido de Lewis; R1 = Grupo alquil do ácido graxo; R2 = Grupo glicerínico do triglicerídeo).....	51
Figura 12 - Representação esquemática da estrutura dos HDL.....	58
Figura 13 - Sistema utilizado para realização das reações auxiliadas por ultrassom.....	81
Figura 14 - Difractogramas de raios X referentes ao catalisador CoMg <sub>2</sub> Al-HDL calcinado e aos padrões de seus precursores Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (PDF# 01-073-1701), MgO (PDF#01-077-2179) e CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (PDF#01-082-2243).....	90
Figura 15 - Espectro na região do infravermelho para hidrotalcita CoMg <sub>2</sub> Al-HDL calcinado .....	91
Figura 16 - Curva de adsorção/dessorção da hidrotalcita calcinada .....	92
Figura 17 - Difractograma de raios X do catalisador CaO sintetizado e de seu padrão CaO (PDF#01-070-5490) .....	93
Figura 18 - Espectro na região do infravermelho do óxido de cálcio (CaO) .....	94
Figura 19 - Curva de adsorção/dessorção do óxido de cálcio.....	95
Figura 20 - Difractograma de raios X do catalisador Zircônia Sulfatada (ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> ) e do padrão de ZrO <sub>2</sub> (PDF# 01-089-7710).....	96

Figura 21 - Espectro na região do infravermelho da zircônia sulfatada (ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> ).....	97
Figura 22 - Curva de adsorção/dessorção da zircônia sulfatada.....	98
Figura 23 – Cromatograma obtido por CCD após reação de transesterificação do óleo de soja com o catalisador homogêneo KOH. ....	100
Figura 24 – Cromatograma obtido por CCD após reação de transesterificação do óleo de soja com o catalisador heterogêneo CaO). ....	102
Figura 25 – Exemplos de cromatogramas obtidos por CCD após reação de transesterificação do óleo de soja com os catalisadores hidrotalcita calcinada, óxido de cálcio e zircônia sulfatada respectivamente.....	105
Figura 26 – Difractogramas de raios X do CaO antes e após nova calcinação e do padrão de Ca(OH) <sub>2</sub> (PDF#04-0733).....	108
Figura 27 – Cromatograma da composição química do biodiesel, empregando o método de referência americano ASTM D-6584 .....	109
Figura 28 – Cromatograma da mistura reacional obtida com transesterificação etílica do óleo de soja com o catalisador hidrotalcita calcinada .....	110
Figura 29 – Cromatograma mistura reacional obtida com transesterificação etílica do óleo de soja com o catalisador óxido de cálcio .....	111
Figura 30 – Cromatograma mistura reacional obtida com transesterificação etílica do óleo de soja com o catalisador zircônia sulfatada .....	111
Figura 31 - Espectros na região do infravermelho do óleo de soja, biodiesel padrão e amostra obtida com o catalisador homogêneo e ultrassom .....	112
Figura 32 - Espectros na região do infravermelho do óleo de soja, biodiesel padrão e das amostras obtidas com os catalisadores heterogêneos e ultrassom.....	115
Figura 33 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja refinado (Adaptado) .....	116
Figura 34 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H do biodiesel etílico obtido com a transesterificação etílica do óleo de soja com catalisador homogêneo, auxiliado por ultrassom.....	117
Figura 35 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H da amostra obtida no teste com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja usando o catalisador hidrotalcita calcinada, auxiliado por ultrassom .....	118
Figura 36 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H da amostra obtida no teste com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja usando o catalisador óxido de cálcio, auxiliado por ultrassom .....	119
Figura 37 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H da amostra obtida no teste com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja usando o catalisador zircônia sulfatada, auxiliado por ultrassom .....	119
Figura 38 – Difractogramas de raios X do CoMg <sub>2</sub> Al-HDL antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja e dos padrões de seus precursores Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (PDF# 01-073-1701), MgO (PDF#01-077-2179) e CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (PDF#01-082-2243) .....	121

Figura 39 – Espectro na região do infravermelho do $\text{CoMg}_2\text{Al-HDL}$ calcinado antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja.....	122
Figura 40 – Difractogramas de raios X do $\text{CaO}$ antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja e do padrão de $\text{Ca(OH)}_2$ (PDF#04-0733).....	123
Figura 41 – Espectro na região do infravermelho do $\text{CaO}$ antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja .....	124
Figura 42 – Difractogramas de raios X do $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja .....	125
Figura 43 – Espectro na região do infravermelho do $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja.....	126

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Obtenção de biodiesel empregando a catálise heterogênea auxiliada por ultrassom.....	43
Tabela 02 - Obtenção de biodiesel com etanol e catálise heterogênea .....	53
Tabela 03 - Obtenção de biodiesel com catalisador hidrotalcita .....	61
Tabela 04 – Obtenção de biodiesel com o catalisador óxido de cálcio. ....	66
Tabela 05 - Obtenção de biodiesel com catalisador zircônia sulfatada.....	75
Tabela 06 – Métodos empregados para caracterização do óleo de soja. ....	78
Tabela 07 – Condições reacionais para transesterificação auxiliada por ultrassom com óleo de soja e etanol utilizando os catalisadores hidrotalcita calcinada, óxido de cálcio e zircônia sulfatada.....	82
Tabela 08 – Condições de variação de tempo e ultrassom para transesterificação etílica de óleo de soja auxiliada por ultrassom utilizando os catalisadores hidrotalcita calcinado, zircônia sulfatada e óxido de cálcio. ....	83
Tabela 09 – Estudo da ordem de adição dos reagentes em testes catalíticos com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja com catalisadores heterogêneos. ....	84
Tabela 10 –Fatores do planejamento fatorial empregado para avaliação da etanólise do óleo de soja auxiliado por ultrassom com o catalisador CaO .....	85
Tabela 11 - Planejamento fatorial empregado para avaliação da etanólise do óleo de soja auxiliado por ultrassom com o catalisador CaO.....	85
Tabela 12 - Configurações operacionais do ICP OES. ....	87
Tabela 13 - Resultados da caracterização do óleo de soja utilizado nas reações de transesterificação. ....	89
Tabela 14 – Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ), Volume de Poro ( $V_P$ ) e Diâmetro de Poro ( $d_P$ ) do catalisador $CoMg_2Al$ -HDL calcinado sintetizado e encontrados na literatura.....	92
Tabela 15 – Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ), Volume de Poro ( $V_P$ ) e Diâmetro de Poro ( $d_P$ ) do catalisador óxido de cálcio sintetizado e encontrados na literatura .....	95
Tabela 16 – Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ), Volume de Poro ( $V_P$ ) e Diâmetro de Poro ( $d_P$ ) do catalisador zircônia sulfatada sintetizado e encontrados na literatura .....	97
Tabela 17 - Tempos de retenção dos componentes do biodiesel (Adaptado) .....	110
Tabela 18 – Valores de absorção dos espectros de infravermelho do óleo de soja, biodiesel padrão e biodiesel etílico obtido com catalise homogênea e ultrassom.....	113
Tabela 19 – Sinais dos espectros de RMN <sup>1</sup> H do óleo de soja e ésteres etílicos ....	117
Tabela 20 – Concentração de cálcio em amostras de óleo de soja e das misturas reacionais obtidas após uso do CaO como catalisador.....	127

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOCS	Sociedade Americana Oil Chemists (do inglês, <i>American Oil Chemists' Society</i> )
ANP	Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i> )
BET	Método Brunauer, Emmett and Teller
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda
CCD	Cromatografia em camada delgada (do inglês, <i>Chromatographic thin layer</i> )
CCD	Dispositivo de carga acoplada (do inglês, <i>Charge Coupled Device</i> )
CDCl <sub>3</sub>	Clorofórmio deuterado
CO	Óleo comestível comercial
CG	Cromatografia a gás (do inglês, <i>Gas Chromatography</i> )
DRX	Difratometria de Raios-X (do inglês, <i>X-rays Diffraction</i> )
ESS	Sociedade Europeia de Sonoquímica (do inglês, <i>European Society of Sonochemistry</i> )
FID	Detector de ionização de chama (do inglês, <i>Flame Ionization Detector</i> )
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, <i>Infrared Spectroscopy with Fourier Transform</i> )
HDL	Hidróxidos duplos lamelares
HSL	Hidroxissais lamelares
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )
ICSD	Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (do inglês, <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> )
LDO	Óxidos estruturados (do inglês, <i>Layered Double Oxides</i> )
PTC	Catalisadores de transferência de fase (do inglês, <i>Phase Transfer Catalysts</i> )
R <sub>f</sub>	Fator de retenção (do inglês: <i>retention factor</i> ).
RMN <sup>1</sup> H	Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (do inglês, <i>Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance</i> )
RSM	Metodologia de superfície de resposta (do inglês, <i>Response Surface Methodology</i> )
SONAR	Navegação e Determinação da Distância pelo Som (do inglês, <i>Sound Navigation and Ranging</i> )
TMS	Tetrametilsilano
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 – OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 - OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>21</b>
3.1 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	21
<b>3.1.1 - Metodologia convencional para produção de biodiesel</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1.2 - Metodologias alternativas</b> .....	<b>23</b>
3.1.2.1 - Métodos sem catalisador .....	24
3.1.2.2 - Catálise enzimática .....	25
3.1.2.3 - Catálise heterogênea .....	26
3.1.2.4 - Uso de micro-ondas .....	28
3.1.2.5 - Uso de ultrassom .....	29
3.2 - ULTRASSOM.....	30
<b>3.2.1 - Breve histórico do ultrassom</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2.2 - Cavitação</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2.3 - Equipamentos geradores de ultrassom</b> .....	<b>34</b>
<b>3.2.4 - Fatores que afetam a cavitação</b> .....	<b>35</b>
3.2.4.1 - Intensidade acústica.....	35
3.2.4.2 - Frequência .....	36
3.2.4.3 - Pressão externa .....	36
3.2.4.4 - Propriedades do meio reacional.....	37
<b>3.2.5 - Aplicações do ultrassom</b> .....	<b>38</b>
3.2.5.1 - Aplicação de ultrassom na química (Sonoquímica) .....	39
3.3 - APLICAÇÃO DO ULTRASSOM NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	41
3.4 - OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ETANOL E CATALISADORES HETEROGÊNEOS .....	47
<b>3.4.1 - Hidrotalcita</b> .....	<b>57</b>
3.4.1.1 - Aplicação dos HDL para Obtenção de Biodiesel.....	60
<b>3.4.2 - Óxido de Cálcio</b> .....	<b>64</b>
3.4.2.1 - Aplicação do Óxido de Cálcio para Obtenção de Biodiesel .....	64
<b>3.4.3 - Zircônia Sulfatada</b> .....	<b>73</b>
3.4.3.1 - Aplicação da Zircônia Sulfatada para Obtenção de Biodiesel.....	74
<b>4 - PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>76</b>
4.1 - REAGENTES .....	76
4.2 - EQUIPAMENTOS E ANÁLISES .....	77

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	78
4.4 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	78
<b>4.4.1 - Hidrotalcita (CoMg<sub>2</sub>Al-HDL) calcinada .....</b>	<b>78</b>
<b>4.4.2 - Óxido de Cálcio (CaO) .....</b>	<b>78</b>
<b>4.4.3 - Zircônia Sulfatada (ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>) .....</b>	<b>79</b>
4.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	79
<b>4.5.1 - Difração de raios-X (DRX).....</b>	<b>79</b>
<b>4.5.2 – Espectroscopia na região do Infravermelho.....</b>	<b>79</b>
<b>4.5.3 - Propriedades texturais por fisissorção de N<sub>2</sub>.....</b>	<b>80</b>
4.6 - PROCEDIMENTOS PARA REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	80
<b>4.6.1 - Reação de transesterificação sem auxílio do ultrassom.....</b>	<b>80</b>
<b>4.6.2 - Reações de transesterificação auxiliadas por ultrassom.....</b>	<b>81</b>
4.6.2.1 - Reação de transesterificação com catálise homogênea .....	82
4.6.2.2 - Reação de transesterificação com catálise heterogênea .....	82
4.7 - ANÁLISE DAS MISTURAS REACIONAIS OBTIDAS APÓS TESTES EXPERIMENTAIS .....	86
<b>4.7.1 - Análise por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) .....</b>	<b>86</b>
<b>4.7.2 - Análise por Cromatografia a Gás (CG).....</b>	<b>86</b>
<b>4.7.3 - Análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) .....</b>	<b>87</b>
<b>4.7.4 - Análise por Espectrometria na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>88</b>
<b>4.7.5 - Análise por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H (RMN<sup>1</sup>H).....</b>	<b>88</b>
4.8 - ANÁLISE DOS CATALISADORES APÓS TESTES EXPERIMENTAIS COM REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	88
<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>89</b>
5.1 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	89
5.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	90
<b>5.2.1 - Hidrotalcita (CoMg<sub>2</sub>Al-HDL) calcinada .....</b>	<b>90</b>
5.2.1.1 - Difração de Raio X .....	90
5.2.1.2 - Espectroscopia na região do infravermelho .....	91
5.2.1.3 - Propriedades texturais por fisissorção de N <sub>2</sub> .....	92
<b>5.2.2 - Óxido de Cálcio (CaO) .....</b>	<b>93</b>
5.2.2.1 - Difração de Raio X .....	93
5.2.2.2 - Espectroscopia na região do infravermelho .....	94
5.2.2.3 - Propriedades texturais por fisissorção de N <sub>2</sub> .....	94
<b>5.2.3 - Zircônia Sulfatada (ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>) .....</b>	<b>96</b>
5.2.3.1 - Difração de Raio X .....	96
5.2.3.2 - Espectroscopia na região do infravermelho .....	96
5.2.3.3 - Propriedades texturais por fisissorção de N <sub>2</sub> .....	97



5.3 - REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	98
<b>5.3.1 - Reação de transesterificação sem auxílio do ultrassom.....</b>	<b>98</b>
<b>5.3.2 - Reações de transesterificação auxiliadas por ultrassom.....</b>	<b>99</b>
5.3.2.1 - Reação de transesterificação com catálise homogênea .....	100
5.3.2.2 - Reação de transesterificação com catálise heterogênea .....	101
5.4 - ANÁLISE DAS MISTURAS REACIONAIS OBTIDAS APÓS TESTES EXPERIMENTAIS .....	109
<b>5.4.1 – Análise por Cromatografia a Gás (CG).....</b>	<b>109</b>
<b>5.4.2 – Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho .....</b>	<b>112</b>
5.4.2.1 - Espectros da amostra obtida na reação com catalisador homogêneo ....	112
5.4.2.2 - Espectros das amostras obtidas na reação com os catalisadores heterogêneos .....	115
<b>5.4.3 – Análise por espectrometria de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H (RMN<sup>1</sup>H).....</b>	<b>116</b>
5.4.3.1 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H das amostras obtidas na reação com catalisador homogêneo .....	116
5.4.3.2 - Espectros de RMN <sup>1</sup> H das amostras obtidas na reação com catalisadores heterogêneos .....	118
5.5 - ANÁLISE DOS CATALISADORES APÓS ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	120
<b>5.5.1 - Caracterização dos catalisadores após reação.....</b>	<b>120</b>
5.5.1.1 - Hidrotalcita (CoMg <sub>2</sub> Al-HDL) calcinada .....	120
5.5.1.2 - Óxido de Cálcio (CaO) .....	122
5.5.1.3 - Zircônia Sulfatada (ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> ).....	125
<b>5.5.2 - Teste de lixiviação dos catalisadores .....</b>	<b>126</b>
<b>6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>128</b>
<b>7 - PERSPECTIVAS .....</b>	<b>129</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>130</b>

## 1 - INTRODUÇÃO

Os combustíveis derivados de fontes renováveis são alternativas promissoras em países como o Brasil, onde há grandes dimensões territoriais e clima favorável para a atividade agrícola. O Programa Brasileiro de Biocombustíveis foi lançado no Brasil em 2002, com o objetivo de viabilizar a utilização do biodiesel, de modo a se contribuir com a geração de emprego e renda, inclusão social, redução das emissões de poluentes e da dependência de importações de petróleo, envolvendo, portanto, aspectos de natureza social, estratégica, econômica e ambiental [1].

O biodiesel é composto da mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, de origem animal ou vegetal, e pode ser utilizado como combustível, puro ou misturado ao óleo diesel, em motores ciclo diesel sem que sejam requeridas alterações nas estruturas do motor [2]. Sua metodologia principal de produção é pela reação de transesterificação de óleos vegetais por catálise básica homogênea. Ainda que este processo esteja consolidado, existem alguns problemas que precisam ser resolvidos. Dentre eles, a dificuldade de separação do catalisador, o qual pode causar a contaminação do combustível e gerar grande volume de efluente residual.

A transesterificação auxiliada por ultrassom é considerada uma metodologia alternativa promissora para a produção de biodiesel. A vantagem desta técnica é que o ultrassom na síntese do biodiesel substitui os processos de aquecimento com fonte externa e agitação mecânica da mistura, diminuindo o tempo de reação, podendo mudar a eficiência da síntese. Neste trabalho, buscou-se avaliar o uso do ultrassom na transesterificação do óleo de soja com o etanol empregando catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.

Esta monografia está estruturada em sete capítulos. O primeiro capítulo é a introdução. No segundo capítulo, são apresentados os objetivos do trabalho. No terceiro capítulo está a fundamentação teórica da pesquisa, onde são apresentados os tipos de produção de biodiesel, a utilização do ultrassom, descrevendo suas características e os fatores que afetam a cavitação acústica, e a aplicação do ultrassom na produção de biodiesel. Expõe-se também sobre a catálise heterogênea

e a obtenção de biodiesel com etanol e catalisadores heterogêneos, descrevendo os catalisadores utilizados nesta pesquisa para produção de biodiesel.

No quarto capítulo, são descritos os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais. No quinto capítulo, são apresentados os resultados e discussão. No sexto capítulo, são apresentadas as considerações finais e, por fim, no sétimo capítulo, perspectivas para pesquisas futuras.

## 2 – OBJETIVOS

### 2.1 - OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso do ultrassom na transesterificação etílica do óleo de soja com catalisadores heterogêneos.

### 2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar na literatura catalisadores heterogêneos para testes na produção de biodiesel via rota etílica;
- Preparar e caracterizar os catalisadores heterogêneos selecionados;
- Testar os catalisadores heterogêneos selecionados, para obtenção de biodiesel por transesterificação via rota etílica auxiliada por ultrassom;
- Estudar a influência do tempo reacional e da temperatura na reação de transesterificação etílica do óleo de soja com os catalisadores heterogêneos, auxiliada por ultrassom;
- Estudar a influência dos parâmetros do ultrassom na reação de transesterificação etílica do óleo de soja com os catalisadores heterogêneos.

### 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Na lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que regulamenta o biodiesel no Brasil, estão especificadas as regras para sua produção e comercialização, e define-se o biodiesel como:

"Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial, ou totalmente, combustíveis de origem fóssil" [3].

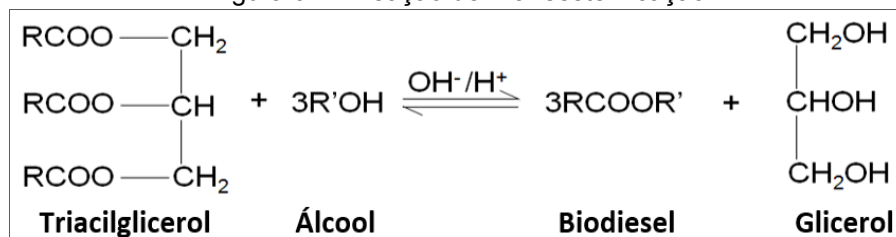
Quimicamente o biodiesel pode ser definido como uma mistura formada por ésteres de ácidos graxos, ou seja, ésteres de alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa [2]. É obtido através da reação química de um álcool, na presença de um catalisador, com óleos ou gorduras.

##### 3.1.1 - Metodologia convencional para produção de biodiesel

A metodologia utilizada para a produção de biodiesel, mais estudada e praticada se baseia na transesterificação [4, 5].

Na reação de transesterificação, triacilgliceróis, presentes no óleo, reagem com um álcool de cadeia curta, em presença de um catalisador, tendo como produto o biodiesel (mistura de ésteres) e como coproduto o glicerol (Figura 01).

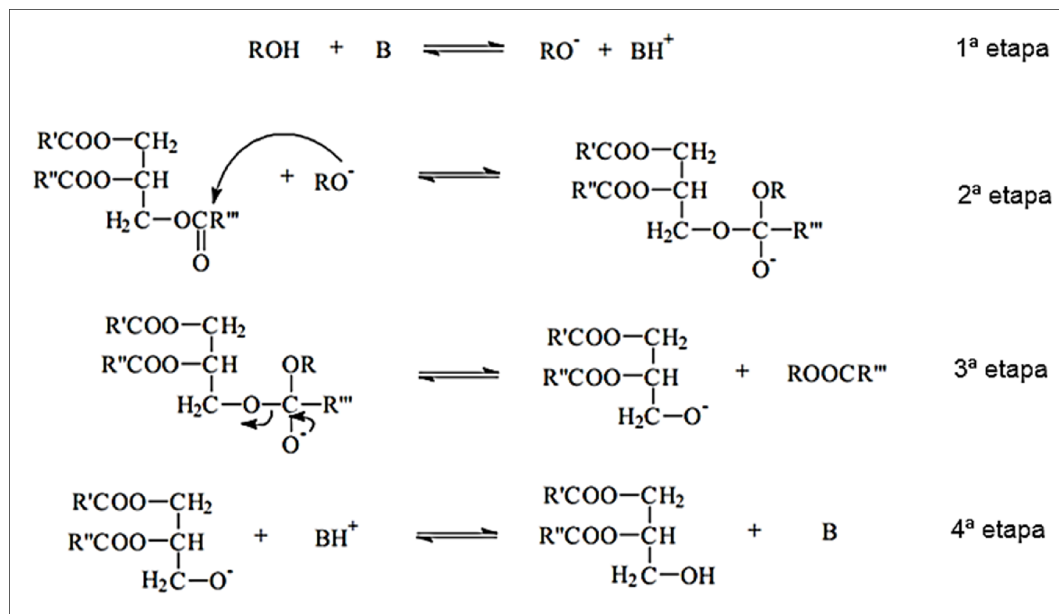
Figura 01 – Reação de Transesterificação



Fonte: SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS, 1998 [5] (Adaptado).

Triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos, cuja reação característica é a substituição nucleofílica acíclica. A transesterificação é um exemplo típico no qual um éster se transforma em outro pela substituição do grupo alcoxila. O processo de obtenção do biodiesel com catálise alcalina é uma reação de transesterificação em que os ésteres são triacilgliceróis e o nucleófilo é um alcóxido. Nesta reação, as principais etapas são: (1ª) formação do alcóxido, (2ª) adição do nucleófilo, (3ª) eliminação do grupo de saída e (4ª) regeneração do catalisador [5]. O mecanismo da reação de transesterificação para produção do biodiesel, utilizando o metanol como insumo e catalisador alcalino, é apresentado na Figura 02.

Figura 02 – Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisador alcalino.



Fonte: SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS, 1998 [5] (Adaptado).

Iniciando a reação (1ª etapa), o álcool em equilíbrio ácido-base com o catalisador é desprotonado formando o ânion alcóxido. Na etapa seguinte (2ª), o alcóxido ataca o carbono carbonílico de um dos grupos acila do triacilglicerol formando um intermediário tetraédrico. Na 3ª etapa, ocorre a eliminação da base conjugada do glicerol e a formação do éster metílico. Na 4ª etapa, o catalisador é regenerado e o

diacilglicerol é formado. O diacilglicerídeo pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster metílico e o monoacilglicerídeo, que, por sua vez, sofre nova transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol [6].

Os catalisadores alcalinos homogêneos são os mais empregados, pois são mais eficientes, promovendo melhores rendimentos. Dentre estes, os alcoóxidos são mais ativos, podendo resultar em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação. Entretanto, os hidróxidos de sódio e de potássio apresentam menor custo com rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente empregados [2, 4, 7 - 15].

A utilização dos catalisadores homogêneos básicos na produção de biodiesel tem algumas desvantagens, entre as quais, pode-se citar [4, 10]:

- Formação de sabão tanto pela neutralização de ácidos graxos livres presentes no óleo quanto pela saponificação do triacilglicerídeo;
- Remoção destes catalisadores é tecnicamente difícil e encarece o produto final;
- Dificuldade de reciclagem e geração de grande quantidade de rejeito;
- Dificuldade de recuperação da glicerina;
- Presença de água e ácidos graxos livres interferem na reação gerando hidrólise dos triglicerídeos.

Diante desses problemas, várias pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos [16-20] básicos, ácidos e enzimáticos [21-24], para a transesterificação de óleos e gorduras. Estas pesquisas buscam vantagens como a possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, pois os catalisadores heterogêneos podem ser facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes [2].

### **3.1.2 - Metodologias alternativas**

Metodologias alternativas têm sido investigadas para a obtenção de biodiesel através da reação de transesterificação [25]. Estas metodologias têm o objetivo de

umentar o rendimento, reduzir o tempo de reação e diminuir o consumo de reagentes e os impactos ambientais [26]. Algumas destas tecnologias são relatadas abaixo.

### 3.1.2.1 - Métodos sem catalisador

Processos de obtenção de biodiesel sem catalisador têm sido estudados em condições supercríticas. Entende-se como condições supercríticas, a condução da reação em níveis de pressão e temperatura além da pressão e da temperatura crítica do agente de alcoólise (metanol ou etanol) [2].

As reações são normalmente muito rápidas com conversões de mais de 95% em apenas 4 min. Os pesquisadores obtiveram como melhores condições para a reação o emprego de temperatura em 350°C, pressão de 30 MPa e razão entre metanol e óleo de 42:1 com tempo reacional de 240 s [27]. O tratamento supercrítico de lipídios com solvente adequado, como o metanol, depende da relação entre temperatura, pressão e propriedades termofísicas tais como a constante dielétrica, a viscosidade, a massa específica e a polaridade.

Em um estudo sobre a obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal com metanol supercrítico, obteve-se ésteres metílicos idênticos ao da catálise alcalina, mas com uma maior conversão [28]. Uma hipótese para a aceleração da reação é o fato de o metanol, em condições supercríticas, apresentar baixa constante dielétrica, fazendo com que os triacilglicerídeos sejam bem solvatados pelo metanol, formando um sistema unifásico metanol/óleo.

Verificou-se também que o rendimento da reação de transesterificação empregando metanol supercrítico aumenta expressivamente com o aumento da temperatura [29, 30]. Verificou-se que a taxa de conversão de óleo de girassol em biodiesel aumentou de 78 para 96% quando a temperatura foi aumentada de 200 para 400 °C, pressão à 20 MPa e relação molar álcool: óleo de 40:1 [30]. Em outra pesquisa [29], alcançou-se uma taxa de conversão de biodiesel de quase 100%, à 250°C, sob pressão de 100MPa, em apenas 300 s.

Outros alcoóis também já foram estudados em condições supercríticas como reagentes na produção do biodiesel, tais como o etanol, 1-propanol, 1-butanol ou 1-



octanol. Os resultados demonstraram que a transesterificação dos triacilglicerídeos do óleo de colza foi reduzida, comparada com a esterificação dos ácidos graxos, utilizando esses alcoóis [31].

Um processo de obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal com metanol supercrítico adicionando um co-solvente foi estudado. Primeiramente o propano foi estudado e foi concluído que é um excelente solvente para os óleos vegetais. Depois o CO<sub>2</sub> foi testado como co-solvente e obtive-se excelentes resultados, com uma conversão do óleo quase de 98%. A temperatura utilizada foi de 280°C, razão metanol/óleo de 24:1 e CO<sub>2</sub>/metanol de 0,1. O tempo de reação foi de 10 min e a pressão de 14,3 MPa [32].

A produção de ésteres etílicos oriundos do óleo de soja através de etanol supercrítico foi investigada. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 200 - 375 °C e 7-20 MPa de pressão, com razão molar etanol/óleo de 10:1 a 100:1. Os melhores resultados de conversão em ésteres foram verificados em torno de 350 °C de temperatura e 20 MPa de pressão, usando uma relação molar metanol/óleo de 40:1 e com um tempo de reação de aproximadamente 15 min, obtendo uma conversão em ésteres etílicos de cerca de 80% [33].

A principal vantagem deste método sem catalisador em relação ao método convencional é a ausência de procedimentos de remoção do catalisador e produtos saponificados após a reação, bem como a ausência do pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres, pois este método não é sensível a estes contaminantes [34, 35]. Por exemplo, o óleo residual de fritura pode facilmente ser transformado em biodiesel pela transesterificação em álcool supercrítico.

As desvantagens desse processo são as temperaturas, pressão e razão molar elevadas. Essas condições representam a desvantagem do processo, pois os equipamentos que suportam os valores de temperatura e pressão empregados são de custo elevado [19].

### 3.1.2.2 - Catálise enzimática

Enzimas são proteínas que atuam como catalisadores biológicos. São moléculas grandes com massas moleculares variando entre 10 mil e, aproximadamente, 1 milhão u (unidade de massa atômica). Elas são muito seletivas nas reações que catalisam e algumas são absolutamente específicas, atuando somente para uma substância, em uma única reação [36].

Observa-se que a maioria das pesquisas sobre a transesterificação enzimática de óleos vegetais, para a obtenção de biodiesel, utiliza a enzima comercial pura, em diversos meios reacionais tais como: solventes [37]; presença de aditivos [38]; soluções polares [39,40]; fluídos supercríticos [41]; ou fazendo uso da imobilização enzimática em suportes [42 - 46]. Também há estudos sobre novos aceptores do grupo acila, na presença de lipase de *Candida antarctica* imobilizada [47], e inibição da lipase pelo glicerol [48].

A produção enzimática de biodiesel, relatada usualmente com lipases, tem a vantagem de obtenção de biodiesel com maior pureza [25], uma vez que o processo permite uma separação mais fácil de seu coproduto, a glicerina [49]. A principal desvantagem do processo é o alto custo das enzimas puras, pois os processos de extração e purificação das macromoléculas e sua instabilidade em solução representam um obstáculo à recuperação do biocatalisador após sua utilização [50, 23].

Uma das soluções que pode minimizar esta desvantagem é a imobilização da enzima num suporte que pode ser de biomassa. A imobilização enzimática consiste na ligação da enzima em um dado suporte, podendo este suporte ser de origem orgânica ou inorgânica [49]. A imobilização da enzima em uma matriz sólida torna mais fácil a sua reutilização, pois, neste caso, o sistema passa a ter características de uma catálise heterogênea. Assim, tem-se uma combinação das vantagens da catálise enzimática com a catálise heterogênea [26].

### 3.1.2.3 - Catálise heterogênea

Reações heterogêneas com catalisadores sólidos ocorrem pelo mecanismo de adsorção química nos centros ativos. O número de centros ativos e a velocidade da

reação são proporcionais à superfície disponível, sendo então necessário conhecer a área superficial. A superfície efetiva no interior do catalisador depende do volume dos espaços vazios. Exemplos de catalisadores usados na catálise heterogênea: metais de transição, óxidos de metais de transição, zeólitas, sílica/alumina [51,52].

A catálise heterogênea possui algumas desvantagens em relação à catálise homogênea tais como menor atividade, menor reprodutibilidade e cinética mais complexa. Porém possui várias vantagens como a facilidade de separação do catalisador do produto, maior estabilidade, menor vulnerabilidade à contaminação e mais fácil regeneração do catalisador [51,52].

Na síntese de biodiesel, a catálise heterogênea tende a minimizar a formação de sabão e dispensa a etapa de lavagem, além da possibilidade de tornar o processo contínuo. Os catalisadores heterogêneos são principalmente ácidos, básicos e enzimáticos, estes também denominados biocatalisadores [9]. Estes catalisadores simplificam muito a separação e purificação dos coprodutos da reação, podem ser facilmente separados no final da reação por meio de simples centrifugação e também podem ser reutilizados. Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triacilgliceróis [53], exceto em casos onde o catalisador sofre processo de lixiviação [54].

Os catalisadores heterogêneos apresentam maior estabilidade e fácil regeneração, atendendo requisitos para que o catalisador seja considerado bom industrialmente (FOLGLER, 1992, apud BEVILAQUA, 2011[55]). Outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos sólidos básicos é a menor quantidade utilizada. Pesquisadores reportaram que 88 t de hidróxido de sódio eram necessárias anualmente para a produção de 8000 t de biodiesel [56], enquanto que outros [57] mostraram em uma simulação que 5,7 t de MgO seriam necessárias para a produção de 100.000 t de biodiesel. Porém, o desempenho é ainda desfavorável quando os catalisadores heterogêneos básicos são comparados aos catalisadores homogêneos [55].

Artigos científicos que apontam para o uso de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação têm sido publicados. [19]. Esses trabalhos descrevem o

uso de resinas poliméricas de troca-iônica [58], membranas [59,60], complexos metálicos [6, 61], metais ativos em suportes sólidos [62 -65], óxidos metálicos [66 - 68], zeólitas [69, 70] e hidróxidos duplos lamelares [71 -74].

Dentre os catalisadores ácidos heterogêneos com potencial de substituição dos ácidos minerais e ácidos orgânicos homogêneos utilizados na obtenção de biodiesel por esterificação e transesterificação, pode-se citar os óxidos de tungstênio [16,58], resinas Amberlyst® [6], Lewattit GF [53], Naion® [58, 71], alumino silicato mesoporo Al-MCM-41 [75, 76], heteropoliácidos heterogêneos [77, 78], sílicas mesoporosas funcionalizadas [79, 80, 81], montmorrillonita KSF [82], e compostos de cobre [83], além de zircônias modificadas [58, 66, 84, 85].

Uma ampla revisão foi escrita sobre catalisadores heterogêneos que apresentam potencial para a produção do biodiesel, seja por processos de esterificação ou de transesterificação [86]. Para facilitar a discussão, os catalisadores foram divididos em classes: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares, sendo que este último inclui os hidroxissais lamelares (HSLs), os carboxilatos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os óxidos estruturados (LDOs) oriundos da calcinação controlada de HDLs.

Entretanto, para uso eficiente do catalisador heterogêneo, é necessário minimizar o consumo do catalisador, obter maior conversão, reduzir a quantidade de catalisador para viabilização econômica [15], reduzir a lixiviação dos catalisadores e avaliar os impactos da presença de seus resíduos na qualidade dos produtos e dos efluentes [25,87].

#### 3.1.2.4 - Uso de micro-ondas

Micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, que possuem uma frequência entre 300 a 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. Em síntese orgânica, a utilização de micro-ondas pode acelerar a reação e aumentar o rendimento, permitindo a execução da reação de modo simples, eficiente e seguro [88].

Os sistemas conduzidos a temperaturas mais moderadas, destacando-se nesta condição as reações de transesterificação via catálise homogênea básica, a tecnologia micro-ondas poderia ser proveitosa no intuito de acelerar a cinética da reação e promover maior pureza no produto final [89].

As micro-ondas já foram testadas no processo de produção de biodiesel com catalisadores heterogêneos e homogêneos, ácidos e básicos [90], na qual se obtiveram produtos com elevada pureza e conversão, bem como menores tempos de reação a temperaturas entre 50 a 100°C. Exemplo disso, foi um estudo [91], onde obteve-se com óleo de fritura a conversão de 87,5% em 15 min a 70°C, empregando como catalisador NaOH. Pesquisadores [92] obtiveram conversões superiores a 90% em 3 min a 60°C, empregando etanol, normalmente menos reativo que o metanol.

Ao fazer pesquisa bibliográfica sobre emprego das micro-ondas na produção de biodiesel, um pesquisador destacou as vantagens cinéticas nas sínteses de transesterificação assistidas por micro-ondas perante o sistema convencional. Segundo ele, “tais vantagens costumam ser justificadas por heterogeneidades na superfície do catalisador gerando-se pontos quentes e/ou por melhorias na transferência de massa entre o óleo vegetal e o álcool”. Porém, ainda não existem provas experimentais inequívocas que suportem estas considerações [93].

Estudos sobre o uso de micro-ondas para produção de biodiesel ainda podem ser considerados escassos na literatura científica e de patentes, como pode ser observado pelos poucos artigos científicos relatados [94 - 101]. Vários aspectos deste tipo de síntese devem ainda ser avaliados como levantamento de curvas cinéticas, aplicação de novos sistemas catalíticos, identificação do efeito das variáveis do processo.

#### 3.1.2.5 - Uso de ultrassom

O uso do ultrassom em processos químicos favorece tanto a transferência de massa, como também a própria reação, oferecendo assim reações com menor tempo, menor quantidade de reagentes e condições físicas mais brandas [102]. O uso de onda ultrassônica em sistemas heterogêneos aumenta a interação entre as duas fases

devido ao colapso e cavitação das bolhas, provocando jatos que melhoram a penetração de um líquido no outro, destruindo a interface entre os líquidos e causando uma emulsificação. Assim, o ultrassom é utilizado para acelerar a reação de transesterificação, podendo minimizar o tempo de reação, quantidade de reagentes empregados e até mesmo modificar a eficiência do processo quanto ao rendimento da reação [103].

Um estudo mais detalhado sobre o emprego do ultrassom para a produção de biodiesel será descrito na seção 3.3. A próxima seção descreve o ultrassom, que é um dos temas específicos desta pesquisa.

### 3.2 - ULTRASSOM

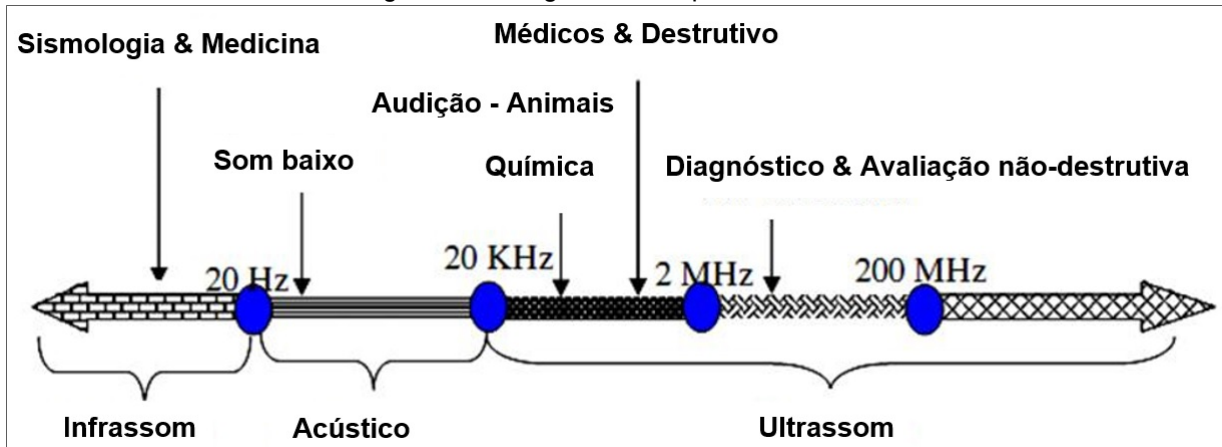
O som está presente em praticamente todas as ocasiões da nossa vida. Os alto-falantes do rádio, do celular, a buzina, são aparelhos que transformam a energia elétrica em energia sonora. O som propaga-se por meio de ondas, e as ondas carregam energia que se difunde através de um meio elástico. As ondas sonoras são longitudinais, ou seja, a direção de vibração coincide com a direção de propagação. Estas ondas, sendo mecânicas, precisam de um meio para se propagar, e fazem-no através de pequenas oscilações das partículas que o constituem, seja em sólido, líquido ou gás [104].

As ondas sonoras podem se propagar com diversas frequências, porém o ouvido humano é sensibilizado somente quando elas chegam a ele com frequência entre 20 Hz e 20000 Hz (20 kHz), aproximadamente. A Figura 03 exibe uma representação do espectro sonoro. Quando a frequência é maior que 20000 Hz, as ondas são ditas ultrassônicas, e menores que 20 Hz, infrassônicas, estas ondas não são audíveis pelo ouvido humano. Os infrassons são produzidos, por exemplo, por um abalo sísmico. Já os ultrassons podem ser ouvidos por certos animais como morcego e o cão [104,105].

A Figura 03 mostra também a subdivisão da faixa e as variações de uso do ultrassom. A faixa do ultrassom pode ser dividida em três regiões distintas: a região de baixa frequência, apresentando alta potência ultrassônica (20 kHz – 100 kHz); a

região de alta frequência, apresentando média potência ultrassônica (100 kHz – 1 MHz) e a região de alta frequência, apresentando baixa potência ultrassônica (1 MHz – 10 MHz) [102].

Figura 03 – Diagrama do espectro sonoro



Fonte: PILLI *et al.*, 2011 [102] (Adaptado).

Os ultrassons ainda podem ser divididos em duas faixas: os de alta frequência e baixa intensidade (2 - 10 MHz), aplicada em diagnóstico médico, em engenharia e análises químicas; e baixa frequência e alta intensidade (20 - 100 kHz), normalmente usada para limpeza, soldadura e sonoquímica (energia ultrassônica em processos químicos) [102, 106, 107, 108].

### 3.2.1 - Breve histórico do ultrassom

O ultrassom foi descoberto em 1880, pelos irmãos Pierre e Jacques Curie quando testavam o efeito piezoeletrico de alguns cristais [104]. Em 1912 foi organizada uma competição para criar um método a fim de detectar icebergs e evitar desastres como o que aconteceu ao Titanic. Paul Langevin criou uma técnica para estimar a profundidade do oceano transmitindo ondas de som na água do mar em 1917. O trabalho de Langevin resultou no que hoje é conhecido como SONAR (Sound Navigation and Ranging - Navegação e determinação da distância pelo som). Com esta invenção Paul Langevin ganhou a competição e é considerado o pai do ultrassom (MASON, 1976 apud BARBOZA e SERRA, 1992 [109], [104]).

A partir da década de 40, houve uma intensificação na aplicação da energia ultrassônica em processos químicos e biológicos. A sonoquímica sofreu grande avanço e muitos trabalhos foram publicados em diferentes sistemas a partir da década de 70 com a disseminação de fontes de ultrassom baratas e confiáveis de alta intensidade [110].

Apesar de todo desenvolvimento na área química, o ultrassom tornou-se mais conhecido pelo seu uso em imagens médicas, medidas de profundidade em oceanos e imagens sonares. Além disso, pode ser utilizado na localização de depósitos de óleos ou minerais, no tratamento odontológico para clareamento e perfuração de dentes, na dispersão de pigmentos e sólidos na manufatura de tintas e gêneros alimentícios em escala industrial [103].

Nos últimos anos, houve interesse crescente por parte de cientistas sobre a promissora tecnologia ultrassônica na proteção do ambiente. Em 2006, no 10º Encontro da Sociedade Europeia de Sonoquímica (European Society of Sonochemistry - ESS), ocorrido na Alemanha, foram delineados alguns desenvolvimentos e perspectivas futuras da utilização da energia ultrassônica na remediação e prevenção da poluição ambiental, sendo a sonoquímica assim considerada uma ciência de interesse na área ambiental [111]. A prova da consolidação da sonoquímica são os eventos específicos da área a exemplos dos Encontros da ESS e Workshop Internacional sobre sonoquímica avançada.

Nas aplicações da sonoquímica, o ultrassom utilizado em solução gera um fenômeno conhecido por cavitação. Este fenômeno é o principal responsável pelos efeitos observados.

### **3.2.2 - Cavitação**

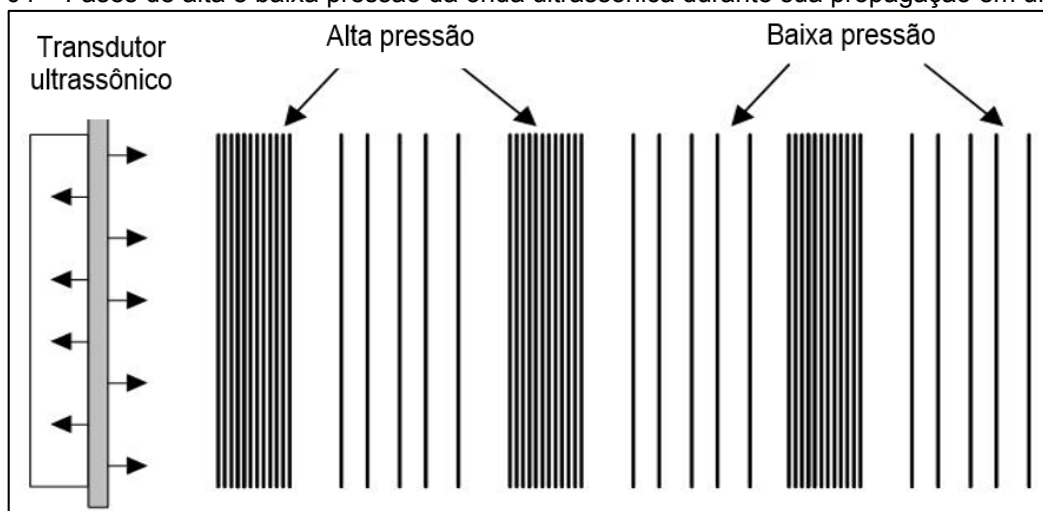
Quando uma solução é exposta ao ultrassom, as intensas ondas de choque induzem a um fenômeno conhecido como cavitação. Este fenômeno refere-se à formação, crescimento e ruptura de microbolhas de gás ou vapor em líquidos (água, solventes orgânicos, fluidos biológicos, etc.) por meio de ondas sonoras [106, 112].



A formação de microbolhas de cavitação é o fenômeno responsável pela grande quantidade de energia gerada em um meio líquido sob a ação de um campo ultrassônico. As microbolhas possuem dinâmica complexa e curto período de vida [113]. Existem duas teorias que procuram explicar este fenômeno. A teoria do “*Hot Spot*” (ponto quente) originada dos trabalhos de Noltingk e Neppiras [114, 115], na qual diz que à implosão de bolhas de cavitação provém do aumento de temperatura devido à liberação de grande quantidade de energia. E outra teoria que relata a liberação de energia como proveniente tanto da implosão quanto da fragmentação das bolhas de cavitação, formando fortes campos elétricos devido ao segundo fenômeno (LEPOINT e MULLIE apud SORIANO, 2006 [116]). Assim, é importante compreender como ocorre a formação, crescimento e colapso dessas bolhas.

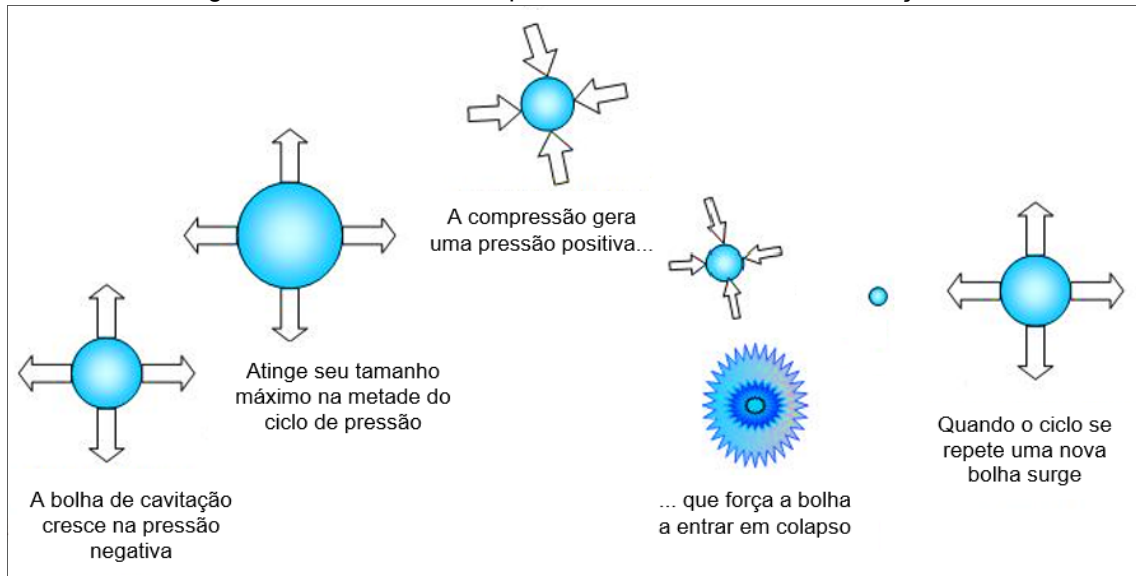
Elas se desenvolvem durante as fases de compressão e rarefação da onda ultrassônica [106, 109]. A fase de compressão possui alta pressão e a fase de rarefação baixa pressão. Durante a fase de rarefação, uma fração dos gases presentes no líquido é absorvida pela bolha de cavitação, e nos ciclos sucessivos de compressão e rarefação, o diâmetro da bolha é alterado até atingir um valor crítico. Ao atingir esse tamanho crítico a microbolha implode, liberando grande quantidade de calor com temperaturas de aproximadamente 5200K na fase gasosa e 1900K na interface com o meio líquido, e pressão em torno de 1000 atm [117, 118, 119]. Nas Figuras 04 e 05 são mostradas esquematicamente essas fases.

Figura 04 – Fases de alta e baixa pressão da onda ultrassônica durante sua propagação em um meio



Fonte: SILVA, 2002 [120] (Adaptada).

Figura 05 – Mecanismo esquemático do fenômeno de cavitação



Fonte: Site *unique* [121] (Adaptado).

Existem várias publicações descrevendo o fenômeno cavitacional, os parâmetros que influenciam a formação das bolhas de cavitação e as possíveis espécies geradas durante o processo [122 - 130]. A investigação desse fenômeno complexo e a influência dos vários parâmetros que o envolve, são importantes para aplicação das ondas ultrassônicas aos sistemas químicos. Alterar um parâmetro pode alterar o comportamento da bolha de cavitação de várias maneiras. Por exemplo, a intensidade de energia é um fator complexo, o tamanho da bolha de cavitação, o tempo de colapso da bolha, a temperatura transiente e a pressão interna da bolha de cavitação durante o colapso são todos dependentes da intensidade de energia [131]. Uma breve descrição de alguns fatores importantes é feita em uma próxima seção.

### 3.2.3 - Equipamentos geradores de ultrassom

Para os estudos em química, existem, basicamente, dois equipamentos geradores de ondas ultrassônicas: o "banho" e a "sonda". Nestes, a fonte de energia ultrassônica é uma cerâmica piezoeletrica disposta entre duas chapas metálicas. Este sistema constitui o transdutor piezoeletrico. O transdutor converte energia mecânica ou elétrica em energia de frequência acústica [109].

Entre as características dos geradores de ultrassom, a intensidade (medida em  $W\text{ cm}^{-2}$ ) é a mais importante. Os banhos empregam intensidades de 1 a  $5\text{ W cm}^{-2}$ , enquanto que as sondas proporcionam intensidades muito superiores, geralmente na faixa de 50 a  $750\text{ W cm}^{-2}$ . Na maioria dos casos, as sondas operam a frequências de 20 kHz, podendo variar a intensidade conforme a aplicação [131].

O banho é composto de um recipiente metálico, no fundo da qual estão fixos os transdutores piezelétricos e a sonda. A transferência de energia depende das dimensões do banho, do volume de água, da posição do transdutor, do tipo de material do frasco reacional (incluindo a espessura das paredes) e do número e posição dos frascos. A aplicação de banhos não é considerada eficiente para fins reacionais, pois além da menor intensidade, não há homogeneidade na distribuição de energia que é transmitida de forma indireta ao frasco de reação. Contudo, algumas das dificuldades relacionadas ao uso de banhos de ultrassom podem ser minimizadas pelo uso de sondas. Nesse caso, o transdutor é acoplado à sonda metálica diretamente imersa na mistura reacional, reduzindo as perdas na transferência de energia (KORN, 2006 apud DUARTE, 2009 [132]).

### **3.2.4 - Fatores que afetam a cavitação**

O desempenho de um equipamento, do ponto de vista sonoquímico, está relacionado com vários parâmetros que afetam o fenômeno de cavitação. A otimização dos mesmos permite tirar o máximo proveito do equipamento. Dentre os parâmetros [131] destacam-se:

#### **3.2.4.1 - Intensidade acústica**

Em geral, um aumento da intensidade acústica resulta em um aumento no efeito sonoquímico na reação [133], aumentando a amplitude acústica e a pressão de colapso. Ou seja, mais rápido e violento será o colapso das bolhas. O aumento da intensidade acústica aumenta o número e o tamanho das bolhas, tornando a cavitação independente do tamanho inicial das mesmas. No entanto, a intensidade acústica do ultrassom no sistema não aumenta indefinidamente. Isso pode ocorrer devido a vários fatores como: (1) as mudanças nas dimensões do transdutor, que podem ocasionar

fraturas; (2) em amplitudes elevadas a fonte de ultrassom pode não manter contato com o líquido durante todo o ciclo, ocasionado diminuição da eficiência de transferência de potência da fonte para o meio; e (3) devido à grande quantidade de bolhas, que podem se juntar, formando bolhas maiores e mais estáveis, dificultando a passagem do som, além de remover as bolhas menores que são as responsáveis pelo efeito sonoquímico. Por isso, é necessário encontrar a intensidade adequada para cada processo sonoquímico [131].

#### 3.2.4.2 - Frequência

A frequência produz efeitos significativos sobre o processo de cavitação, pois, à medida que aumenta, o tamanho crítico da bolha de cavitação diminui [134]. O aumento da frequência de irradiação pode fazer com que: (1) seja necessário aumentar a amplitude para manter a mesma eficiência de cavitação; (2) em elevadas frequências (MHz) os ciclos de compressão e expansão são extremamente curtos, de maneira que o ciclo de expansão não ocorre completamente, dificultando a formação da bolha. A cavitação é muito dependente da frequência, contudo o valor ótimo desta poderá depender de outros fatores como: a intensidade, as características do meio reacional, os gases presentes no meio reacional e as condições operativas do reator [135].

#### 3.2.4.3 - Pressão externa

Não é consenso, principalmente na sonoquímica, sobre a influência do aumento da pressão externa sobre a cavitação. O início da cavitação, isto é, a formação das microbolhas, poderá ser afetada pela pressão externa elevada. É de se esperar um aumento da intensidade do colapso com o aumento da pressão externa, porém, com o aumento da pressão externa, a cavitação é dificultada, necessitando maior energia e o colapso das bolhas ocorre com maior intensidade, aumentando o efeito sonoquímico [136].

#### 3.2.4.4 - Propriedades do meio reacional

Propriedades do meio reacional como pressão de vapor, tensão superficial, viscosidade do líquido e temperatura, influenciam a cavitação, desde a formação da bolha até ao colapso, conforme descrito a seguir:

##### a) Temperatura

A temperatura do meio reacional é um parâmetro que pode ser controlado. A intensidade da cavitação é favorecida pelas temperaturas baixas. O aumento da temperatura provoca uma significativa diminuição do fenômeno cavitacional [137]. O aumento da temperatura eleva a pressão de vapor difundindo o vapor para o interior da bolha, resultando em colapso menos intenso. Além disso, em temperaturas muito elevadas (próxima ao ponto de ebulição do solvente), um grande número de bolhas de cavitação é gerado e dificulta a transmissão do som no meio, suprimindo o efeito sonoquímico [107, 136].

##### b) Viscosidade e tensão superficial

O fenômeno de cavitação torna-se mais difícil em líquidos mais viscosos. Isso acontece porque a formação de cavidades requer pressão negativa na região de expansão para superar as forças coesivas que atuam no líquido. Ou seja, a energia necessária para iniciar a cavitação diminui em meios com baixa viscosidade e tensão superficial. A adição de um agente surfactante facilita a cavitação, pois reduz a tensão superficial. A redução de tensão superficial aumentará a força de cavitação. Líquidos de alta viscosidade tendem a não cavitarem bem, devido à sua incapacidade de criar e destruir cavidades rapidamente [118, 136, 138].

##### c) Pressão de vapor

O processo de cavitação ocorre com maior facilidade em um solvente com maior pressão de vapor, ou seja, mais volátil. Porém, nestes solventes, maior quantidade de vapor entra na bolha de cavitação durante sua formação, tornando o colapso menos intenso [139]. Ou seja, o aumento da pressão de vapor do líquido faz com que as bolhas passem a conter mais vapor, o que contribui para um aumento da sua

estabilidade. Esta estabilização das bolhas de cavitação tem como resultado uma diminuição da quantidade de implosões [139].

d) Gás dissolvido

Os gases solúveis beneficiam a formação de bolhas, mas, com o aumento da solubilidade do gás, maior é a difusão para o interior da bolha, reduzindo a intensidade do colapso. Quando um gás muito solúvel está presente no líquido, a redução de intensidade ocorre devido à facilidade de redissolução do gás no próprio líquido durante o ciclo de compressão [131, 136, 137, 138].

e) Catalisador

A adição de catalisador ao meio reacional poderá favorecer os processos sonoquímicos [123, 127, 135, 140, 141]. Deve-se avaliar a concentração do catalisador considerando as propriedades e o efeito barreira à propagação da onda, podendo limitar a dissipação efetiva da energia [136]. Em catalisadores heterogêneos, a cavitação pode reduzir o tamanho da partícula aumentando a área superficial disponível para os reagentes e conseqüentemente a taxa de reação.

### **3.2.5 - Aplicações do ultrassom**

O ultrassom é utilizado em vários campos do conhecimento como nas áreas biológicas (medicina), físicas (limpeza de materiais) e químicas (sínteses). Na biomédica, o ultrassom possui aplicação bastante conhecido no diagnóstico dos órgãos e do feto. Também é utilizado em tratamentos e diagnósticos dermatológicos, oftalmológicos, fisioterapias, ortopedia, cirurgias [142].

Desde a Segunda Guerra Mundial até os conflitos atuais, a sonicação tem tido um papel inigualável no campo de batalha subaquática [142]. Sistemas acústicos monitoram vários parâmetros de importância comercial e ambiental em reservas oceânicas, petroquímicas e sítios arqueológicos [142, 143].

Na indústria, o ultrassom é usado na preparação de gêneros alimentícios, farmacêuticos e outros produtos domésticos [142,144]. É comum a aplicação

ultrassônica para tratamento e limpeza de materiais (joias, chips de computador, esterilização, etc.) [145].

O ultrassom associado à química é denominado Sonoquímica e tem uma grande variedade de aplicações como apresentado a seguir.

#### 3.2.5.1 - Aplicação de ultrassom na química (Sonoquímica)

Nos últimos anos, vários artigos foram publicados descrevendo muitas aplicações de ultrassom em processos químicos: em sínteses (orgânica, organometálica e inorgânica), em química de polímeros (degradação, iniciação e copolimerização) e em processos catalíticos [146].

Estudiosos relataram que as primeiras descrições matemáticas de Rayleigh (~1900) para o colapso das bolhas em líquidos prediziam enormes temperaturas e pressões locais. Mais tarde, outros pesquisadores verificaram os primeiros efeitos químicos do ultrassom [147]. Os efeitos químicos do ultrassom foram divididos em três tipos gerais: líquido-gás; líquido-líquido heterogêneos; e sistemas heterogêneos líquido-sólido [129].

Ultrassom aplicado a líquidos depende, principalmente, dos efeitos físicos causados pela implosão das bolhas de cavitação. Compostos orgânicos podem ser degradados e compostos inorgânicos podem ser oxidados ou reduzidos. No caso dos alcanos, por exemplo, a irradiação pode provocar o craqueamento para a obtenção de fragmentos menores, que podem representar frações da gasolina [110].

O ultrassom é conhecido pela capacidade em emulsionar líquidos pouco miscíveis. Quando a cavitação ocorre próxima à interface entre os dois líquidos, os jatos de líquido oriundos da implosão da bolha são projetados, à altíssima velocidade, para a outra fase. Este efeito faz com que pequenas gotículas de um líquido fiquem suspensas no outro líquido, formando uma emulsão. A principal consequência dessas emulsões é o aumento dramático na área interfacial de contato entre os líquidos; isto é, um aumento da região na qual qualquer reação entre espécies dissolvidas nos líquidos pode tomar lugar, acelerando reações químicas entre líquidos pouco miscíveis [110, 129].

Quanto ao caso de sólidos em líquidos, os efeitos do ultrassom dependem de mudanças na dinâmica da implosão das cavidades. Quando a cavitação ocorre em um líquido próximo à superfície de um sólido, a implosão da cavidade difere daquela simétrica e esférica, observada em um sistema exclusivamente líquido. A pressão causada pela onda ultrassônica faz com que a implosão de uma cavidade próxima seja marcadamente assimétrica. O jato, bem como as ondas de choque geradas pela implosão da cavidade, pode remover recobrimentos não reativos ou pulverizar a superfície do sólido em pequenos fragmentos, além de forçar os choques entre as partículas à alta velocidade. As reações, portanto, são facilitadas pelas altas temperaturas e pressões, associadas com a implosão das cavidades próximo das superfícies, o que também contribui para os processos catalíticos [110, 129, 146].

Na pesquisa com a sonoquímica, é necessária uma atividade multidisciplinar, como a exploração eficiente da tecnologia, conhecimento químico da dinâmica de fluidos, acústica e transdutor. O campo é uma área frutífera para descobertas, mas por sua vez, uma tarefa difícil para a compreensão, exploração e de produção em escala [142].

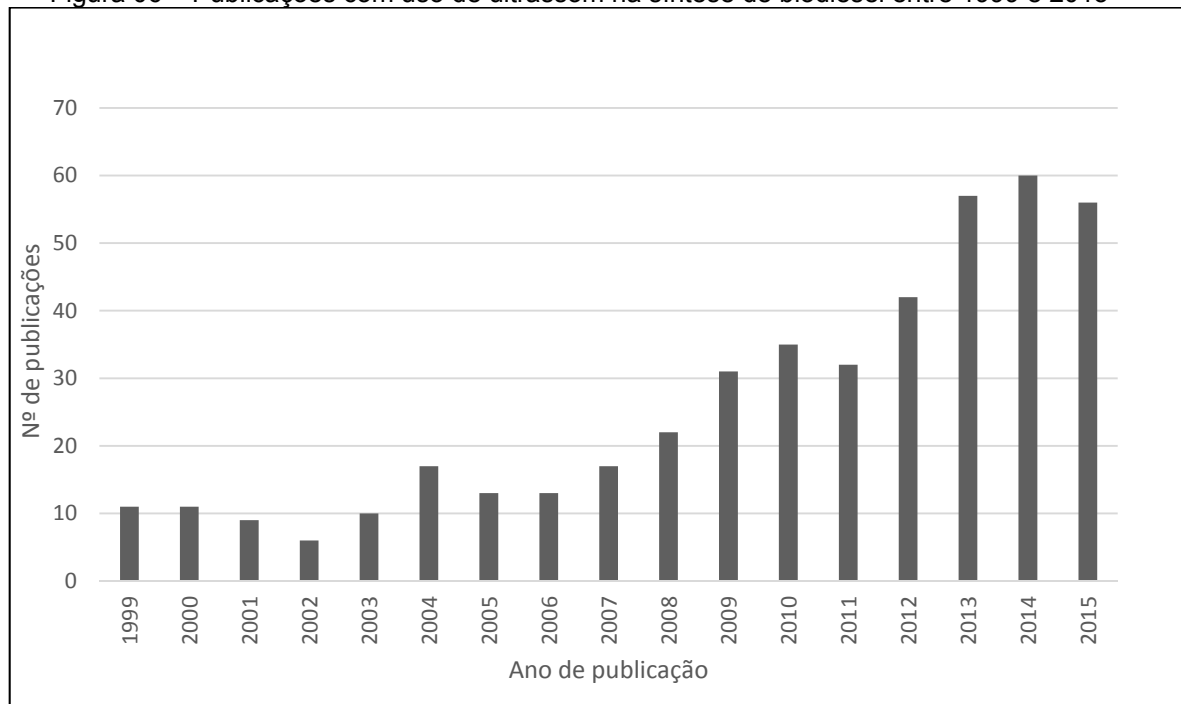


### 3.3 - APLICAÇÃO DO ULTRASSOM NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A irradiação ultrassônica na produção de biodiesel pode ser utilizada tanto para auxiliar o processo convencional da transesterificação por catálise homogênea, como também nos processos alternativos empregando a catálise enzimática e heterogênea. O uso de ultrassom na síntese do biodiesel substitui os processos de aquecimento com fonte externa e agitação mecânica da mistura, diminuindo o tempo de reação, podendo mudar a eficiência da síntese.

Nos últimos anos, o número de publicações sobre o uso de ultrassom na síntese do biodiesel tem aumentado como pode ser visto no gráfico da Figura 06.

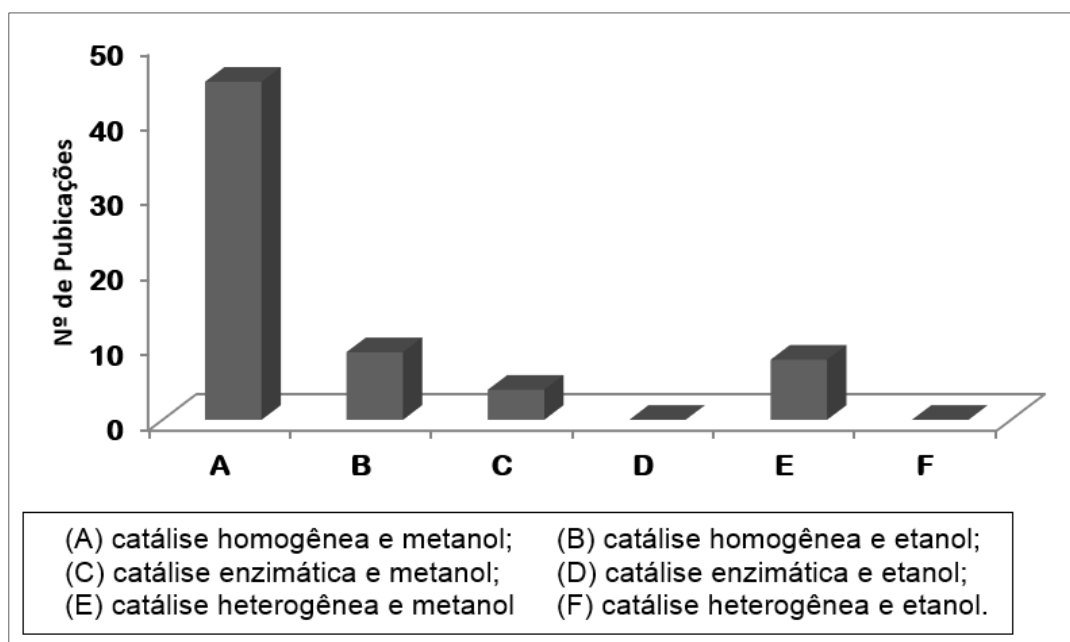
Figura 06 – Publicações com uso de ultrassom na síntese de biodiesel entre 1999 e 2015



Fonte: Site *Web of Science* [148].

Já a Figura 07 mostra gráfico da quantidade das publicações encontradas, separadas de acordo com o tipo de álcool (metanol ou etanol) e o tipo de catálise utilizada no processo de obtenção de biodiesel auxiliada por ultrassom.

Figura 07 – Publicações com uso de ultrassom na síntese de biodiesel entre 1999 e 2015 de acordo com o tipo de álcool e catalisador, auxiliado por ultrassom



Fonte: Site *Web of Science* [148].

A maioria dos artigos relata procedimentos com catalisadores homogêneos e metanol. Encontrou-se poucos estudos com catálise enzimática. Existem poucos estudos utilizando o etanol com catalisadores homogêneos no processo de obtenção de biodiesel auxiliado por ultrassom. Poucos estudos relatam uso de catalisadores heterogêneos na síntese do biodiesel auxiliada por ultrassom, como são mostrados na Tabela 01.

Analisando-se a Tabela 01, percebe-se que as matérias-primas mais usadas nas pesquisas foram os óleos de pinhão manso e o de palma, empregando o metanol em diversas proporções álcool/óleo. A proporção mais testada foi a de 9:1, mas também foi usada proporção menor como a de 4:1, em dois estudos havendo rendimento acima de 90% em biodiesel [149,150] e proporção maior, por exemplo 25:1, que também teve bons rendimentos (>90%) [151,152]. O tempo de reação mais utilizado foi de 1 h, o maior foi de 8 h e o menor foi o tempo de 15 min, isso mostra que o uso do ultrassom pode reduzir o tempo da reação de transesterificação com catálise heterogênea. A temperatura mais utilizada foi a de 65 °C que é a de ebulição do metanol. Não foi utilizada temperatura mais elevada que essa.

Tabela 01 - Obtenção de biodiesel empregando a catálise heterogênea auxiliada por ultrassom

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Fonte de ultrassom	Dados do ultrassom	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de Colza	Metanol (4,5: 1)	Ba(OH) <sub>2</sub> Ca(MeO) <sub>2</sub> CaO (Não informada)	1 1,5 1	60	Banho	Frequência: 25 kHz Potência: 300 W	>90 >90 >70	GRYGLEWICZ, 1999 [153]
Óleo de fritura soja	Metanol (13:1)	Mg/MCM-41 Mg-Al hidrotalcita 10 K/ ZrO <sub>2</sub> (0,5g) 20 K/ ZrO <sub>2</sub> (0,5g)	5	60	Banho	Frequência: 24 kHz Potência: 200 W	89 96 70 83	GEORGOGIANNI <i>et al.</i> , 2009 [154]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (4:1)	Ca-Mg-Al nanocatalisador, 1,5%	0,5	60	Banho	Frequência: 20 kHz Potência: 210 W	94,3	DENG <i>et al.</i> , 2009 apud RAMACHANDRAN, 2013 [149]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (9:1)	CaO, 3% SrO, 3% BaO, 3%	1	65	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 200 W Amplitude: 50%	77,3 95,2 95,2	MOOTABADI <i>et al.</i> , 2010 [155]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (9:1)	Na/SiO <sub>2</sub> , 3%	0,25	-	Sonda	Frequência: 24 kHz Potência: 200 W Amplitude: 50%	98,53	KUMAR <i>et al.</i> , 2010 [156]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (9:1)	K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 15%	1 h	60	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 1500 W	> 97	LARPKIATTAWORN <i>et al.</i> , 2010 [157]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (9:1)	BaO, 2,8 % SrO, 2,8 %	< 1	65	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 200 W Amplitude: 100	95,17 93,50	SALAMATINIA <i>et al.</i> , 2010 [158]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (4:1)	Mg/ Al nanocatalisador, 1%	1,5	45	Banho	Frequência: 20 kHz Potência: 210 W	95,2	DENG <i>et al.</i> , 2011 [150]
Óleo de palma Óleo de canola Óleo de girassol Óleo de milho	Metanol (9:1)	CaO, 3 % SrO, 3 % BaO, 3 %	1	65	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 200 W Amplitude: 50%	70 95 95	SALAMATINIA BHATIA e ABDULLAH, 2011 [159]

Tabela 01 - Obtenção de biodiesel empregando a catálise heterogênea auxiliada por ultrassom - continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Fonte de ultrassom	Dados do ultrassom	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de palma ou dendê refinado	Metanol (6:1)	CaO.3%K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 3%	2	65	Banho	Frequência: 40 kHz Potência: 160 W	90 80	CHOEDKIATSAKUL; NGAOSUWAN; ASSABUMRUNGRAT, 2013 [160]
Óleo de milho Óleo de canola Óleo de girassol Óleo de palma ou dendê usado	Metanol (9:1)	SrO, 2,8%	< 1	65	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 140 W Amplitude: 25 a 100% Pulso: 1 a 9	~94,3	SALAMATINIA <i>et al.</i> , 2013 [161]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (25:1)	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / C ativado. 3,5%	< 1	65	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 400 W Amplitude: 60%	91	BADDAY; ABDULLAH e LEE, 2013 [151]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (25:1)	Cs <sub>1.5</sub> H <sub>1.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , 4%	0,5	65	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 400 W Amplitude: 60%	90,5	BADDAY; ABDULLAH e LEE, 2013 [152]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (20:1)	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / C ativado, 20%	< 1	65	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 400 W Amplitude: 75%	87,33	BADDAY; ABDULLAH e LEE, 2014 [162]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (9:1)	CaO (Casca de ovos), 8%	1	-	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 200 W Amplitude: 60%	92,7	CHEN <i>et al.</i> , 2014 [163]
Óleo de soja	Metanol (10:1)	CaO, 6%	1	62	Banho	Frequência: 35 kHz Potência: 35 W	85,4	CHOUDHURY, CHAKMA e MOHOLKAR, 2014 [164]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (11:1)	CaO, 5,5%	1	64	Banho	Frequência: 35 kHz Potência: 35 W	96	CHOUDHURY <i>et al.</i> , 2014 [165]
Óleo <i>Nag champa</i>	Metanol (10:1)	CaO, 2,5%	Não informado	60	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 120 W	78,7	DUBEY, GOLE e GOGATE, 2015 [166]

Tabela 01 - Obtenção de biodiesel empregando a catálise heterogênea auxiliada por ultrassom – continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Fonte de ultrassom	Dados do ultrassom	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de palma ou dendê refinado	Metanol (9:1)	CaO/ cinzas, 4%	0,5	60	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 700 W Amplitude: 60%	85,23 (rend) 97,02 (conv)	HO <i>et al.</i> , 2015 [167]
Óleo de palma ou dendê cru	(12:1)						73,23 (rend) 97,04 (conv)	
Óleo de cozinha usado	Metanol (6:1)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 3%	1,5	50	Sonda	Frequência: 22 kHz Potência: 375 W Amplitude: 50%	92	PUKALE, <i>et al.</i> , 2015 [168]
Óleo de cozinha usado	Metanol (9:1)	Na/SiO <sub>2</sub> , 3%	0,5	55	Banho	Frequência: 42 kHz Potência: 100 W	98,4	HINDRYAWAT e MANIAM, 2015 [169]
Óleo de soja								
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (7:1)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / C ativado, 7%	<1,5	55	Sonda	Frequência: 22 kHz Potência: 900 W	97,9 >90	ZHANG, FANG e WANG, 2015 [170]
Óleo de soja	Metanol (12:1)	KF/ c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2%	< 1	55	Sonda	Frequência: 22 kHz Potência: 45 W	95	SHAHRAKI, ENTEZARI e GOHARSHADI, 2015 [171]
Óleo alimentar usado	Metanol (9:1)	Cálcio Diglyceroxide, 1%	0,5	60	Sonda	Frequência: 22 kHz Potência: 120 W Amplitude: 50%	93,5 (rend)	GUPTA, YADAV e RATHOD, 2015 [172]
Óleo de gergelim	Metanol (6,69: 1)	Ba(OH) <sub>2</sub> , 1,79%	< 1	31,9	Sonda	Frequência: 20 kHz Potência: 1,2 kW Amplitude: 60%	98,6	SARVE, SONAWANE e VARMA, 2015 [173]
Óleo de cozinha usado	Metanol (6:1)	Carbono sulfonado, 11,5%	> 8	117	Sonda	Frequência: 25 kHz	90,8 (rend)	MANEECHAKR <i>et al.</i> , 2015 [174]

A quantidade de publicações com pesquisas de produção de biodiesel através da transesterificação metílica de óleos, com auxílio de ultrassom foi relativamente pequena. Nestas, os catalisadores mais testados foram os óxidos de cálcio e estrôncio.

Quanto ao equipamento de ultrassom, o mais utilizado foi a sonda com cerca de 68% das pesquisas. A maioria tinha frequência de 20 kHz e a potência mais utilizada foi a de 200 W. O rendimento em biodiesel e conversões em ésteres metílicos foram relativamente altos, maiores que 70%.

Nas publicações não é descrito sobre o efeito do ultrassom em sistemas heterogêneos líquido-sólido, ou seja, não há um aprofundamento teórico-prático sobre o mesmo. Alguns autores mencionaram sobre a desativação do catalisador com o uso do ultrassom através da impregnação do óleo na superfície do mesmo, mudança na estrutura física e/ou química com remoção e/ou adsorção de espécies químicas ativas na superfície do catalisador [150, 155, 158, 161].

Nenhum artigo foi encontrado relatando estudo da obtenção de biodiesel através da transesterificação de óleos com a utilização de catalisador heterogêneo e etanol auxiliado por ultrassom, mostrando que é importante averiguar esta possibilidade.

### 3.4 - OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ETANOL E CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A obtenção de biodiesel por transesterificação a partir do metanol é consolidada e exibe vantagens sobre o uso do etanol tais como, maior reatividade, consumo cerca de 45% menor de álcool e a reação ocorrer em menor tempo e temperatura. Porém, o metanol é tóxico e é comumente obtido de matéria-prima de origem fóssil. Em contrapartida, o etanol apresenta a vantagem de ser menos tóxico, possuir produção consolidada no Brasil, produzir biodiesel com maior índice de cetano e maior lubrificidade e é 100% renovável [175].

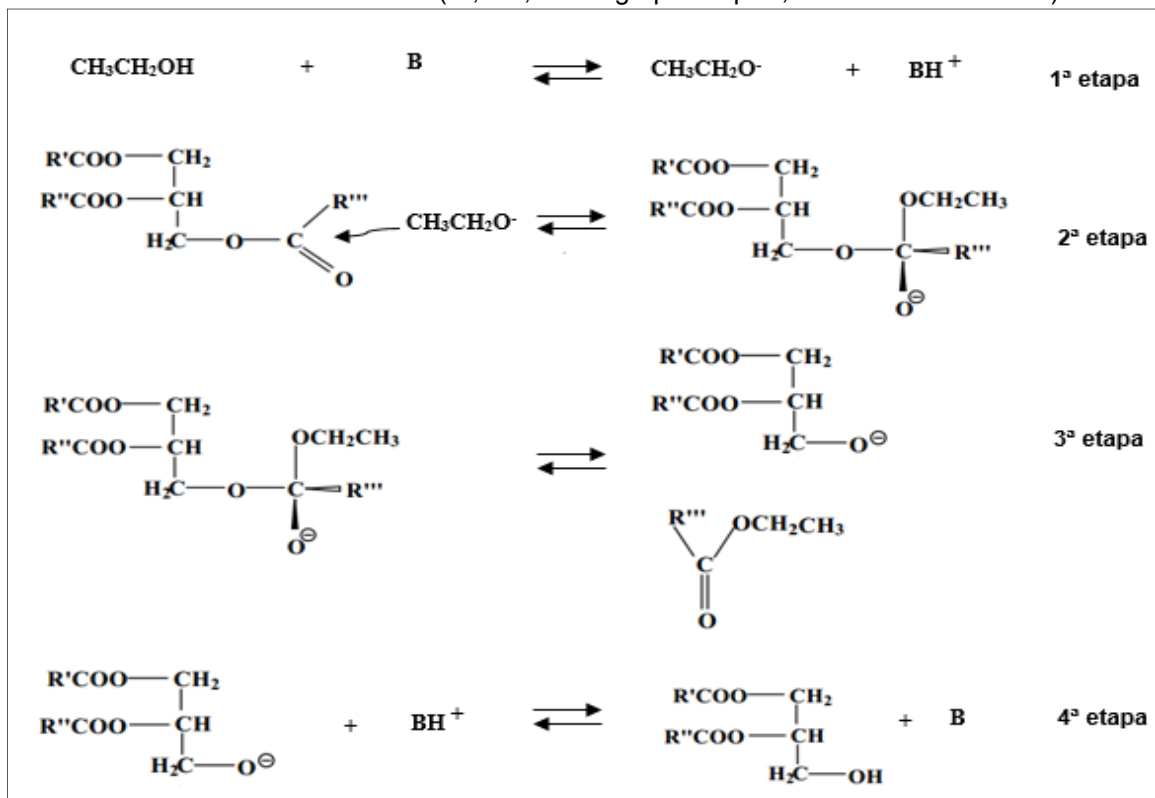
A produção de biodiesel com etanol é de grande interesse para o Brasil devido às vantagens já citadas, porém não tem sido empregada em larga escala, pois as indústrias do setor ainda não dominam com êxito o processo de separação e purificação dos ésteres etílicos. A síntese de ésteres etílicos é dificultada quando comparada com a de metílicos devido à formação de emulsões e menor reatividade do etanol. Estas emulsões são estáveis, o que complica a separação e purificação dos ésteres [25].

Na síntese de biodiesel por transesterificação pode-se usar catalisadores ácidos ou básicos. O mecanismo da reação de transesterificação de óleos com etanol via catálise básica segue etapas como mostradas na Figura 08. Na primeira etapa ocorre a reação da base com etanol, formando o ânion  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  e o catalisador protonado. A 2ª etapa consiste na formação de intermediário após ataque nucleofílico do grupo étoxido ao carbono carboxílico de um dos fragmentos éster do triglicerídeo. Na 3ª etapa, o intermediário se rearranja e forma a primeira molécula de éster etílico e o ânion correspondente do diglicerídeo. Já na 4ª etapa, o catalisador é regenerado e pode reagir com uma segunda molécula de etanol, dando início a mais um ciclo reacional. Nesse, o substrato passa a ser o diglicerídeo e, no terceiro, o monoglicerídeo. Tem-se no final, uma mistura de ésteres e glicerina [176].

O uso de catalisadores básicos exige um meio reacional anidro, para evitar a formação de emulsões nas transesterificações de óleos vegetais. Mesmo assim, são favorecidas cineticamente, pode ser realizada em temperatura ambiente e requerem razão álcool/óleo menor em comparação com o uso de catalisadores ácidos (CANAKCI e GERPEN, 1999 apud SILVA, 2005 [176]). O meio reacional é menos

corrosivo à superfície dos reatores porque processa-se em condições operacionais mais brandas comparadas com as usadas com catalisadores ácidos (VARGAS, 1996 apud SILVA, 2005 [176]).

Figura 08 – Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol e catalisadores básicos. (R', R'', R''' = grupos alquila; B= catalisador básico)

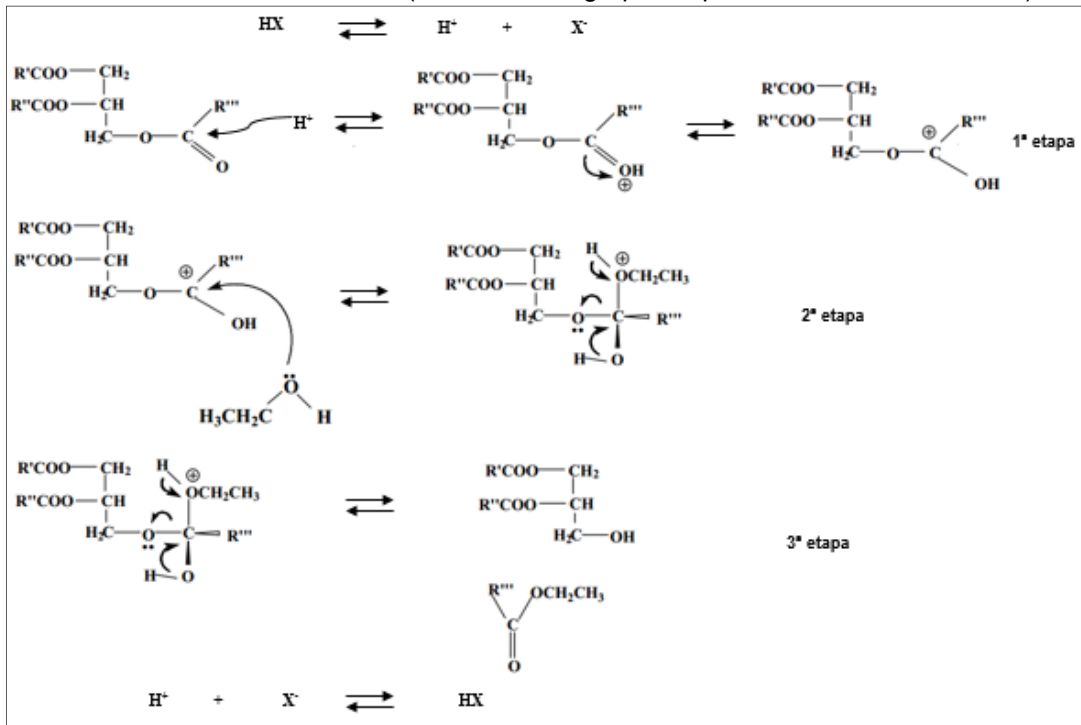


Fonte: SILVA, 2005 [176] (Adaptado)

O mecanismo da reação de transesterificação de óleos com etanol via catálise ácida está representado na Figura 09. Na 1ª etapa ocorre a protonação da carbonila do éster, gerando um carbocátion. Já na 2ª etapa o carbocátion sofre um ataque nucleofílico do etanol, gerando um intermediário tetraédrico. Esse intermediário, na 3ª etapa, sofre um rearranjo formando a primeira molécula de éster etílico. Nessa etapa também ocorre a regeneração do catalisador e poderá reagir com uma segunda molécula de mono ou diglicerídeo que quando gerados retornam ao ciclo como substratos. No final, tem-se a mistura de ésteres etílicos e glicerina [176].



Figura 09 – Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com etanol e catalisadores ácidos. (R', R'', R''' = grupos alquila; HX= catalisador ácido)



Fonte: SILVA, 2005 [176] (Adaptado)

Segundo o mecanismo proposto, o processo necessita de um meio anidro na catálise ácida, pois a presença de água no meio reacional pode gerar a hidrólise dos triglicerídeos e, conseqüentemente, a formação concorrente de ácidos carboxílicos, diminuindo o rendimento em ésteres etílicos. A catálise ácida possui o inconveniente de demandar altas temperaturas e uma alta razão molar álcool/óleo, e de ser lenta, exigindo períodos longos de reação (CANAKCI e GERPEN, 1999 apud SILVA, 2005 [176]).

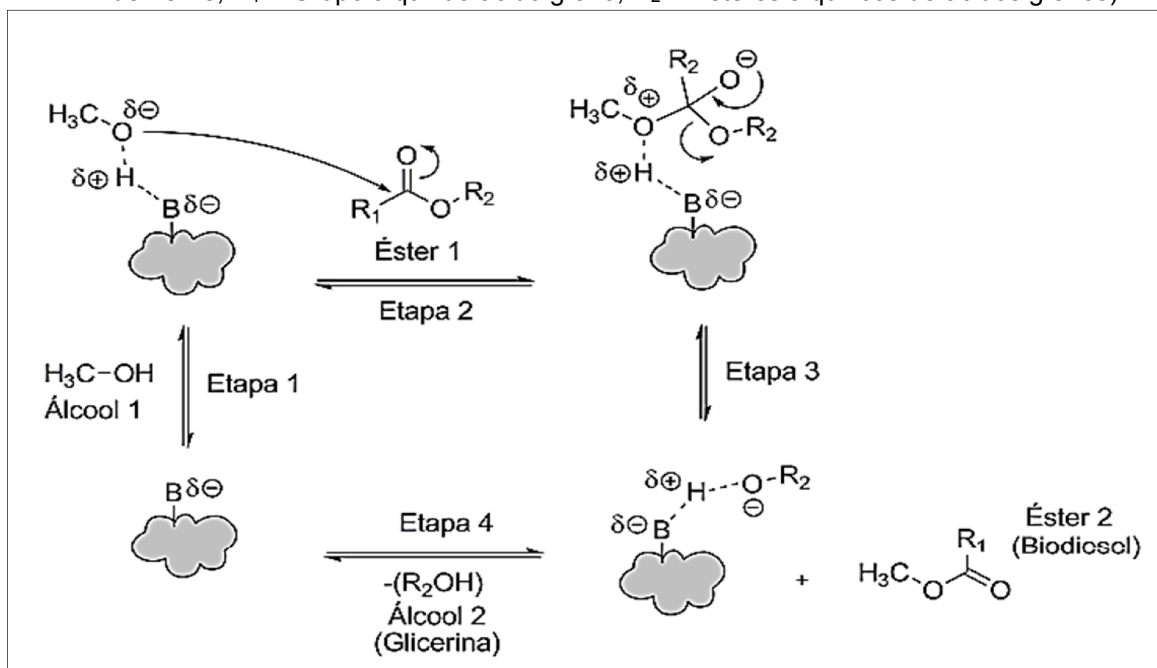
Apesar das desvantagens técnicas na produção do biodiesel via rota etílica, o biodiesel etílico possui maior viscosidade promovendo uma maior lubrificidade em relação ao biodiesel metílico, gera menos opacidade na fumaça, sua temperatura de combustão é menor, podendo significar, uma redução nas emissões de NOx [177].

O uso de catalisador heterogêneo na produção de biodiesel pode diminuir os problemas relativos às etapas finais de purificação do biodiesel, reduzindo as reações indesejáveis de saponificação, simplificando e reduzindo custos das técnicas pela redução de operações associadas. Neste sentido, é estratégica a pesquisa de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel via rota etílica buscando solucionar os entraves da mesma.

As propriedades ácidas e básicas da catálise heterogênea, como na catálise homogênea, são características importantes para a transesterificação de triglicerídeos. O desempenho dos catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais. Assim, o mecanismo da catálise heterogênea é idêntico ao princípio da catálise homogênea tanto para sistemas básicos quanto ácidos [178]. Porém, para que a reação ocorra mais rápida na catálise heterogênea, a adsorção dos reagentes e a dessorção dos produtos deve acontecer na superfície do catalisador sólido [179]. Alguns pesquisadores sugerem que ocorre a adsorção do álcool na superfície do catalisador, enquanto outros indicam que o triacilglicerídeo será adsorvido [180].

Um mecanismo foi proposto para reação de transesterificação alcalina heterogênea dos triglicerídeos (Figura 10). Na 1ª etapa, uma base B reage com o álcool (agente de transesterificação) e produz um ácido conjugado  $BH^+$  e um alcóxido nucleófilo. Na etapa 2, o alcóxido ataca o carbono da carbonila do triacilglicerol. Já nas etapas 3 e 4, o intermediário tetraédrico gerado eliminando uma molécula de éster e um íon alcóxido, que se combina com o ácido  $BH^+$  e produz um diacilglicerol e regenera a base B. O processo é contínuo com o diacilglicerol até formação do monoglicerídeos e glicerina [180].

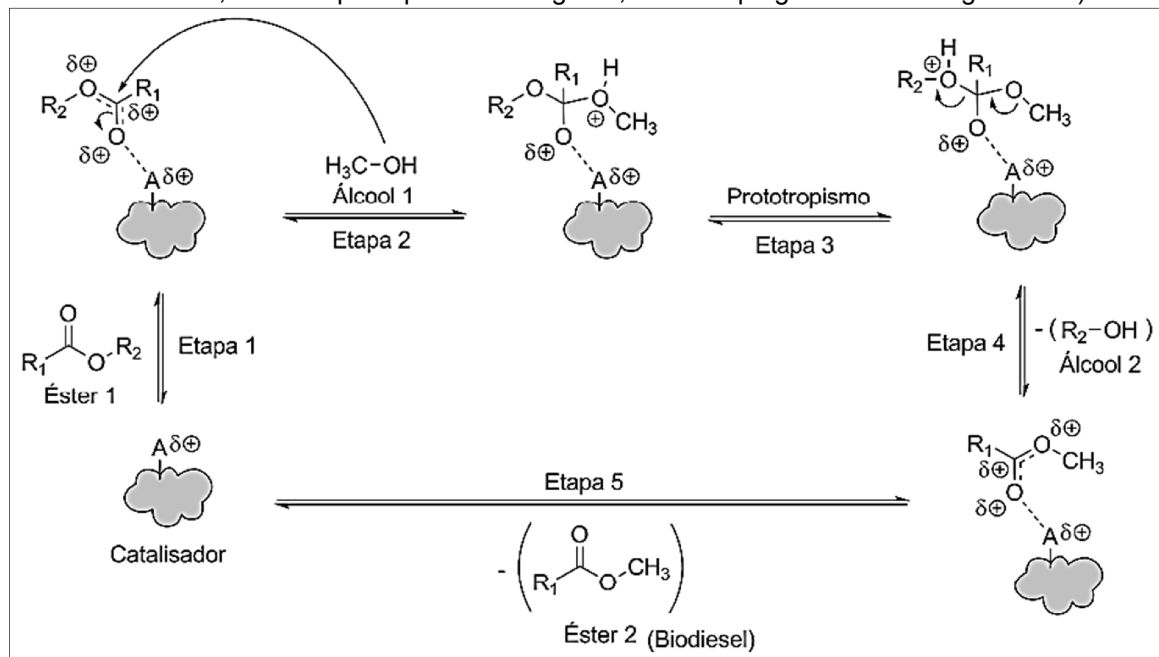
Figura 10 - Mecanismo para a transesterificação alcalina heterogênea de triglicerídeos. (B = Sítio Básico de Lewis;  $R_1$  = Grupo alquílo do ácido graxo;  $R_2$  = Ésteres alquílicos de ácidos graxos)



Fonte: Shuli et. al. (2009) *apud* SALES (2009) [180] (Adaptado)

Para reação de transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeo, também foi proposto um mecanismo (Figura 11). Na etapa 1, uma carbonila de um triglicerídeo sofre um ataque eletrolítico da espécie  $A^+$ , formando um carbocátion. Na etapa 2, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do monoálcool, formando um intermediário tetraédrico. Já nas etapas 3, 4 e 5, ocorre a eliminação de, neste caso, um diglicerídeo e um éster graxo de monoálcool, juntamente com a regeneração da espécie  $A^+$ . O processo continua, formando os monoglicerídeos e a glicerina [180].

Figura 11 - Mecanismo para a transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeos. (A = Sítio Ácido de Lewis;  $R_1$  = Grupo alquil do ácido graxo;  $R_2$  = Grupo glicerínico do triglicerídeo)



Fonte: Shuli et. al. (2009) *apud* SALES (2009) [180] (Adaptado)

Os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos podem ser classificados em ácidos/bases de Brønsted-Lowry ou Lewis. Os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, homogêneos ou heterogêneos, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions. A atividade catalítica de catalisadores sólidos que possuam sítios básicos de Brønsted-Lowry está relacionada a interação entre o álcool e a superfície do catalisador sólido [86, 178, 179].

Os catalisadores sólidos ácidos/básicos de Lewis são os mais testados na produção do biodiesel. Os ácidos de Lewis geralmente são usados em reações de esterificação e as bases em reações de transesterificação [86]. Na reação de transesterificação, a interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a formação de um intermediário tetraédrico originando outra molécula de éster e um íon alcóxido [86, 178]. O alcóxido desloca um próton da superfície do catalisador, formando outra molécula de álcool, assim o sítio básico do sólido catalítico é regenerado e fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise.

Buscando aperfeiçoamento da técnica de produção de biodiesel etílico utilizando catalisadores heterogêneos, vários estudos vêm sendo realizados (Tabela 02).

Tabela 02 - Obtenção de biodiesel com etanol e catálise heterogênea

Matéria-prima	Etanol, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de mamona	6:1	Carbonato de sódio, 35%	6	78	15	MENEGHETTI <i>et al.</i> , 2004 [181]
Óleo de mamona	6:1	Carbonato de sódio, Carbonato de potássio, 2%	6	80	~80	MENEGHETTI <i>et al.</i> , 2006 [182]
Óleos vegetais Sebo bovino	100:1	Poliestireno linear sulfonada, 20%	18	90	80	SOLDI, 2006 [183]
Trioleína	10:1	Resina aniônica, 40%	1,5	50	~100	SHIBASAKI-KITAKAWA <i>et al.</i> , 2007 [184]
Óleo de soja	20:1	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 5%	1	120	92	GARCIA <i>et al.</i> , 2008 [84]
Óleo de soja (tricaprilina)	(Não informada)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , (Não informada)	4	75	(Não informado)	LOPEZ <i>et al.</i> , 2008 [185]
Tricaprilina	12:1	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 10%	2	120	45	SUWANNAKARN, <i>et al.</i> , 2008 [186]
Óleo de soja	12:1	Ca(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3%	3	75	91,8	LIU <i>et al.</i> , 2008 [187]
Óleo de mamona	6:1	SiO <sub>2</sub> /50%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10%	6 0,33	60 -	95 >95	PERIN <i>et al.</i> , 2008 [188]
Óleo vegetal comercial	15:1	MgO/SBA-15, 2% MgO/KIT-6, 2% MgO/MCM-41, 2%	5	170	96 80 67	LI e RUDOLPH, 2008 [189]
Óleo de soja	12:1	Laurato de zinco, 5%	2	150	80,1	CORDEIRO, 2008 [190]
Óleo de colza	6:1	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , 1,7% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> , 0.6% Cs <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , 0.5%	3	80	27 14.5 5.2	HAMAD <i>et al.</i> , 2008 [78]
Óleo de canola	16:1	CoMg <sub>2</sub> Al, 2%	5	200	96-97	LI, XU e RUDOLPH, 2009 [191]
Óleos vegetais	100:1	Resina de poliestireno linear sulfonada, 20%	18	64	>90	SOLDI <i>et al.</i> , 2009 [192]

Tabela 02 - Obtenção de biodiesel com etanol e catálise heterogênea - continuação

Matéria-prima	Etanol, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de soja	10:1	CaO–La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 8%	6	65	71,6	KIM et al., 2010 [193]
Óleo de soja	10:1	Resina de troca iônica, 36%	6	54	90	KIM et al., 2010 [194]
Óleo de girassol	6,1:1	Resina Comercial, 2,2%	50	45	87	MARCHETTI e ERRAZU, 2010 [195]
Óleo de soja	9:1	Ca(OH) <sub>2</sub> / CaO, 13,8%	10	70	96,3	WATCHARATHAMRONGKUL, JONGSOMJIT e PHISALAPHONG, 2010 [196]
Óleo bruto de Amendoim	9:1	CaO, 1%	2	78	88,8	KAZEMBE-PHIRI <i>et al.</i> , 2010 [197]
Óleo de girassol	(Não informada)	ZrX-MCM, 14,6%	(Não informado)	200	91,5	JIMÉNEZ-MORALES <i>et al.</i> , 2011 [198]
Óleo de soja	20:1	La <sub>50</sub> SBA-15, 1%	6	70	>80	QUINTELLA <i>et al.</i> , 2012 [199]
Óleos e gorduras residuais	40:1	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 10%	2	150	>95	ALVES <i>et al.</i> , 2012 [200]
Óleo de girassol	20:1	CaO–ZnO, (Não informada)	3	78	95	RUBIO-CABALLERO <i>et al.</i> , 2013 [201]
Óleo de soja	30:1	Ca-Al HDLs, 10%	(Não informado)	78,5	94	SIMONETTI e CORTEZ, 2013 [202]
Óleo residual de semente de algodão	12:1	Li/ CaO, 5%	2,5	65	98	KAUR e ALI, 2014 [203]
Óleo de soja	10:1	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (ZnO) <sub>2</sub> , (Não informada)	(Não informado)	180	78	SILVA <i>et al.</i> , 2014 [204]

Tabela 02 - Obtenção de biodiesel com etanol e catálise heterogênea - continuação

Matéria-prima	Etanol, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo vegetal	12:1	Membrana de cerâmica Resina de troca iônica, 1%	1	50	~97,7	DIAS <i>et al.</i> , 2014 [205]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	21:1	15%-Zr/CaO, 5%	6,66	75	100	KAUR e ALI, 2014 [206]
Óleo vegetal reciclado	(Não informada)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 1%	2	60-80	80 (Rend)	CAMPOS <i>et al.</i> , 2014 [207]
Óleo de fritura	6:1	20%HPW-MCM-41 HPW MCM-41, (Não informada)	2	100	7,2 6,3 2,3	NASCIMENTO, 2014 [208]
Óleo residual de sementes de algodão	15:1	Li / ZrO <sub>2</sub> , 5%	4,5	75	>90	KAUR e ALI, 2015 [209]
Óleo de girassol	14:1 12:1	CaO, 17% CaO, 15%	7,3 6,9	72 75	98,8 99,2	AVRAMOVIC <i>et al.</i> 2015 [210]

Conforme pode ser observado na Tabela 02, a matéria-prima mais utilizada foi o óleo de soja (33,4%). As proporções variaram entre 6:1 e 40:1 (álcool: óleo), sendo que as mais utilizadas foram 6:1, 12:1 e 20:1. As temperaturas utilizadas nas reações variaram entre 45 e 200 °C, porém as mais utilizadas foram 75 e 78 °C. Quanto ao tempo, usou-se desde 1 h até 10 h de reação. Os tempos mais utilizados foram 2 e 6 h de reação, relativamente altos comparando-se com os estudos realizados com metanol.

As conversões em ésteres etílicos foram bastante variadas, desde 5,2 % até 100 % de conversão, sendo que a maioria relatou conversões entre 90 % e 100 %. Quanto aos catalisadores, foram cerca de 25 tipos de catalisadores heterogêneos testados na síntese de ésteres etílicos. Percebe-se que não houve muitas pesquisas com um só tipo de catalisador em transesterificação etílica. O mais pesquisado foi o catalisador zircônia sulfatada ( $ZrO_2-SO_4$ ), em quatro estudos. Em três desses, foi relatada rápida desativação do catalisador, com perda de sulfato. Cinco tipos diferentes de resinas também foram testados. O óxido de cálcio foi testado puro, impregnado ou suportado. Observou-se que as condições de reação foram mais brandas do que com a zircônia sulfatada.

Analisando-se ainda a Tabela 02, percebe-se que são poucas as pesquisas com transesterificação etílica e catálise heterogênea, em comparação com as realizadas com catalisadores homogêneos. De maneira geral, usou-se altas temperaturas reacionais, altas proporções molares álcool/óleo, maiores concentrações de catalisador e maiores tempos de reação. Interessante destacar que na maioria dos artigos não são relatados problemas com a etanólise. Apesar das vantagens proclamadas, a etanólise ainda não é consolidada na indústria. Assim, faz-se instigante a pesquisa, na perspectiva de averiguar as vantagens e desvantagens da etanólise com catalisadores heterogêneos.

Para esta pesquisa foram selecionados três catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel, a saber: hidrotalcita, óxido de cálcio e zircônia sulfatada. Analisando-se a Tabela 02, são uns dos catalisadores mais pesquisados na obtenção de biodiesel com catálise heterogênea e etanol. Além disso, buscou-se catalisadores



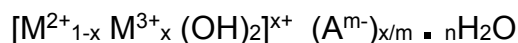
que tinham as seguintes características: estáveis, com preços mais acessíveis, de simples preparação e que apresentavam menor impacto ambiental, na síntese de biodiesel, segundo descrito nos artigos. Dois catalisadores possuem caráter básico, hidrotalcita e óxido de cálcio, e a zircônia sulfatada possui caráter ácido.

A pesquisa seguiu parcialmente os procedimentos práticos de metodologia para obtenção de biodiesel descrita em artigos pré-selecionados. Os artigos selecionados foram, para a hidrotalcita (CoMg<sub>2</sub>Al-HDL) calcinada, dos autores Li, Xu e Rudolph (2009) [191]; o óxido de cálcio (CaO), dos pesquisadores Kazembe-phiri *et al.* (2010) [197] e o de zircônia sulfatada (ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>) por Garcia *et al.* (2008) [84]. Nas subseções seguintes estão descritas algumas características desses catalisadores, bem como sua utilização na síntese de biodiesel.

### 3.4.1 - Hidrotalcita

As argilas dividem-se em dois principais grupos: catiônicas, são mais frequentes na natureza, e aniônicas, menos frequentes na forma natural, mas relativamente simples de sintetizar. As hidrotalcitas são minerais que pertencem à família das argilas aniônicas que contêm ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Encontra-se na literatura o termo “compostos do tipo hidrotalcita” utilizado para designar estes materiais. “Hidróxido Duplo Lamelar” (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos e se refere a características estruturais. Este termo destaca a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos [211].

Os HDL são representados de forma geral por:



Onde:

M<sup>2+</sup> = cátion metálico divalente (Mg, Zn, Co, Ni)

M<sup>3+</sup> = cátion metálico trivalente (Al, Fe, Cr)

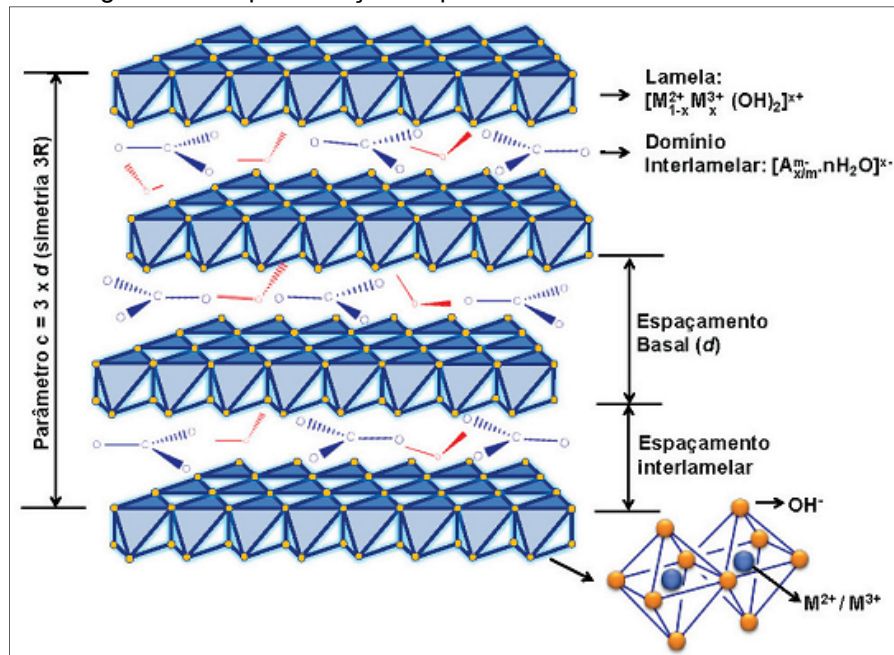
A<sup>m-</sup> = ânion de compensação intercalado com carga m<sup>-</sup> (CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, Cl)

n = moléculas de água

x = fração de cátions trivalentes (M<sup>3+</sup>/[ M<sup>3+</sup> + M<sup>2+</sup>])

A representação esquemática da estrutura dos HDL é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Representação esquemática da estrutura dos HDL



Fonte: CUNHA et al (2010) [212]

Os HDL constituem-se de lamelas de brucita  $Mg(OH)_2$ , nas quais os cátions divalentes ( $M^{2+}$ ) encontram-se parcialmente substituídos por cátions trivalentes ( $M^{3+}$ ). Esta substituição gera um excesso de cargas positivas nas lamelas. Para compensar esta carga positiva, necessita-se de ânions de compensação que residem na zona interlamelar junto com moléculas de água (LABAJOS e RIVES, 1996 apud NAVARRETE, 2002 [213]).

Na estrutura, derivada da brucita,

"os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem ânions hidroxila em seus vértices. Esses octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Quando, na estrutura do tipo da brucita, cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, a lamela passa a apresentar uma carga residual positiva. Para que o sistema adquira a eletroneutralidade, é necessária a presença de ânions entre as lamelas, que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar pouco ordenado. Nesse caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como no caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares" [212].

Os HDL, não são abundantes na natureza, mas podem ser sintetizados a um custo relativamente baixo. Foram preparados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht pela precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base [211]. Maiores detalhes sobre a estrutura dos HDL e, também, sobre os métodos de preparação desses materiais são encontrados em artigos de revisão e em capítulos de livros [211, 212, 213].

A intercalação de espécies orgânicas em HDL tem recebido atenção significativa devido às diversas possibilidades de aplicações para esses materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Suas propriedades permitem empregá-los como trocadores de ânions, catalisadores, precursores ou suporte para catalisadores, adsorventes, na síntese de materiais cerâmicos avançados, na preparação de eletrodos modificados e também em aplicações medicinais, como antiácidos [211].

Os HDL possuem a habilidade de funcionar como catalisadores básicos [214]. Quanto maior for a razão entre  $M^{3+}$  e  $M^{2+}$  de tal modo que exceda o valor de 0.33 faz com que o material seja bifuncional, isto é, com a capacidade de promover a catálise ácida e a catálise básica. Após calcinação a alta temperatura, a hidrotalcita decompõe-se reversivelmente gerando óxidos mistos de Mg e Al com elevada área superficial [215, 216].

O mérito dos compostos do tipo hidrotalcita como catalisadores sólidos básicos tem sido estudado em química fina e em específico para reações de transesterificação [217]. Na próxima subseção será descrita uma breve revisão sobre aplicação da hidrotalcita como catalisador na obtenção de biodiesel.

#### 3.4.1.1 - Aplicação dos HDL para Obtenção de Biodiesel

A aplicação dos derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) vem sendo extensivamente estudada em diferentes sistemas catalíticos. Neste contexto, os sítios básicos calcinados de hidrotalcitas a base de magnésio e alumínio exibem força catalítica, para serem aplicados em reações de transesterificação [217].

Vários pesquisadores utilizaram os HDL na transesterificação de óleos vegetais. Na Tabela 03 são mostradas as publicações encontradas envolvendo a síntese de biodiesel usando HDL como catalisador heterogêneo. Analisando-se as publicações encontradas, percebeu-se que a matéria-prima mais utilizada para obtenção do biodiesel foi o óleo de soja (47%). O álcool mais empregado foi o metanol (94%). Encontrou-se apenas dois trabalhos empregando o etanol na transesterificação de óleos. Houve uma grande variedade de proporção álcool/ óleo (4 a 63:1) sendo a de 12:1 (22%) a mais utilizada nos estudos. Quanto ao tempo de reação também foram empregados vários (1-24 h), tendo 4 h de reação como o mais utilizado.

Já a temperatura mais usada nas reações foi 65 °C (25%) que corresponde a temperatura de ebulição do metanol. O etanol foi utilizado a 78,5 °C e 200 °C. Importante salientar que 59,3% dos estudos utilizaram temperaturas relativamente altas, entre 70 e 230 °C.

Quanto aos sistemas reacionais a maioria utilizou sistema com refluxo e agitação mecânica, composto por um balão de vidro e um condensador. Em dois estudos, utilizaram-se a energia ultrassônica para promover a mistura do álcool e óleo [150, 154]. Em relação a conversão ou rendimento em biodiesel, cerca de 81% dos trabalhos relataram resultados entre 80 e 100%.

Tabela 03 - Obtenção de biodiesel com catalisador hidrotalcita

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Tributirato de glicerina	Metanol (30:1)	Al/ (Mg + Al), 0,05g	3	60	42,4 - 74,8	CANTRELL, GILLIE e LEE, 2005 [218]
Óleo de soja	Metanol (12:1)	Hidrotalcita, 10%	3	100	80	DI SERIO <i>et al.</i> , 2006 [219]
Óleo de soja	Metanol (15:1)	Mg/ Al, 7,5%	9	45	67	XIE, PENG e CHEN, 2006, [220]
Óleo de canola	Metanol (6:1)	Mg - Al, 3%	9	60	71,9	ILGEN <i>et al.</i> , 2007 [221]
Gordura de frango	Metanol (6:1 – 60:1)	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) (OH) <sub>16</sub> .4H <sub>2</sub> O, 0,04g/mL	6	60-120	94	LIU <i>et al.</i> , 2007 [71]
Óleo de soja	Metanol (9:1)	Mg/ Al dopada com cério, 5%	3	70	94	SANTOS, 2007 [222]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (30:1)	Mg/ Al NO <sub>3</sub> , 7%	6	100	86,6	TRAKARNPRUK e PORNTANGJITLIKIT, 2007, [223]
Óleo de girassol	Metanol (12:1)	Mg/ Ca (3,8), 2,5%	(Não informado)	65	92	ALBUQUERQUE <i>et al.</i> , 2008 [224]
Óleo de soja	Metanol (55:1)	Mg - Al Zn/Mg/Al, (Não informada)	7	130	70 30	ANTUNES, VELOSO e HERINQUES, 2008, [225]
Óleo de algodão	Metanol (6:1)	Mg/ AlCO <sub>3</sub> calcinado, 1%	3	200	95	BARAKOS, PASIAS e PAPAYANNAKOS, 2008 [226]
Óleo de soja	Metanol (63:1)	Zn <sub>2</sub> AlNO <sub>3</sub> calcinado, 10%	24	120	97	CORDEIRO, 2008 [190]
	Metanol (12:1)	Zn <sub>2</sub> AlNO <sub>3</sub> sem calcinar, 5%	4	120	83	
Óleo de soja	Metanol (6:1)	Mg Al dopados com Ga e Fe, 1%	0,5-2	80	60-100	MACALA <i>et al.</i> , 2008 [74]

Tabela 03 - Obtenção de biodiesel com catalisador hidrotalcita - continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de soja	Metanol (15:1)	Li - Al, 1%	1	65	83	SHUMAKER <i>et al.</i> , 2008, [227]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (30:1)	Mg/ Al, 1,5%	9	100	96	TITTABUT e TRAKARNPRUK, 2008 [228]
Óleo de colza	Metanol (6:1)	Mg - Al, 1,5%	4	65	90,5	ZENG <i>et al.</i> , 2008, [229]
Óleo de girassol	Metanol (15:1)	KI-HDL, 2%	4	65	99,2	ALVES, 2009 [230]
Óleo de girassol Óleo residual	Metanol (12 a 48:1)	HDL comercial HDL sintética, (Não informada)	1-6 6	80-160 120	> 90	BRITO <i>et al.</i> , 2009 [231]
Óleo de farelo de arroz	Metanol (30:1)	Mg(Al)La, 7,5%	9	100	78	CHUAYPLOD e TRAKARNPRUK, 2009 [232]
Óleo de fritura (soja)	Metanol (13:1)	Mg - Al, 10%	5 24	60	97 (Rend.) 96 (Rend.)	GEORGOGIANNI <i>et al.</i> , 2009 [154]
Óleo de canola	Etanol (16:1)	CoMg <sub>2</sub> Al, 2%	5	200	96-97 (Rend.)	LI, XU e RUDOLPH, 2009 [191]
Óleo de soja	Metanol (13:1)	Al/ (Al + Mg), 5%	1	230	90	SILVA <i>et al.</i> , 2010 [233]
Oleaginosa Murumuru	Metanol (12:1)	Al/ (Al + Mg), 6%	1	200	88,97	TEIXEIRA, 2010 [234]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (12:1)	K/Ca - Al, 5%	5	65	97,9	GAO <i>et al.</i> , 2010 [235]
Óleo de soja	Metanol (20:1)	25% KI/ Mg-Al, 5%	8	70	> 90	TANTIRUNGROTECHAI, CHOTMONGKOLSAP e POHMAKOTR, 2010 [236]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (4:1)	Mg/ Al nano, 1%	1,5	45	95,2	DENG <i>et al.</i> , 2011 [150]
Óleo de soja	Metanol (12:1)	Mg: Al 2:1, 2,5%	4	65	97,1	GOMES <i>et al.</i> , 2011 [237]

Tabela 03 - Obtenção de biodiesel com catalisador hidrotalcita - continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo	T (°C)	Conversão ou Rendimento (%)	Autor (es), ano, referência
Óleo de soja	Metanol (15:1)	Mg - Al dopada com La, 5%	4	150	95	RAHUL; SATYARTHI e SRINIVAS, 2011 [238]
Óleo de <i>Pongamia pinnata</i>	Metanol (6:1)	Mg - Al nano, 1%	4	65	90,8	OBADIAH <i>et al.</i> , 2012 [239]
Óleo de soja	Etanol (30:1)	Ca - Al, 10%	-	78,5	94	SIMONETTI e CORTEZ, 2013, [202]
Óleo de soja	Metanol (20:1)	Mg - Al, 5%	10	64	94,8	MARTINS <i>et al.</i> , 2013 [240]
Óleo de girassol	Metanol (48:1)	Mg - Al monólitos, 2%	10	60	62-77	REYERO <i>et al.</i> , 2013 [241]
Óleo de soja	Metanol (13:1)	Al - Ca/ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 2%	2	65	87,4	SUN <i>et al.</i> , 2014 [242]
Óleo de colza	Metanol (24:1)	Mg - Al, 10g	1,54	140	77 (Rend)	KUTÁLEK <i>et al.</i> , 2014 [243]
Óleo de soja	Metanol (12:1)	CaFeAl/LDO, 6%	1	60	>90 (Rend)	LU <i>et al.</i> , 2015 [244]
Óleo de colza	Metanol (24:1)	Mg - Al, 4%	(Não informado)	117	78 (Rend)	HÁJEK <i>et al.</i> 2015 [245]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (6:1)	KF/MgCaAl-LDH, 3,6%	4	60	90	GUZMÁN-VARGAS <i>et al.</i> , 2015 [246]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (12:1)	KF/Ca-Mg-Al, 5%	3	65	>90 (Rend)	XU <i>et al.</i> , 2015 [247]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (30:1)	Mg-Al nanoparticulas, 5%	4	160	93,4 (Rend) 92,9 (Rend)	WANG <i>et al.</i> , 2015 [248]
Óleo de soja						

### 3.4.2 - Óxido de Cálcio

Os óxidos são “compostos binários que possuem oxigênio ligado a outro elemento químico em que o oxigênio é o mais eletronegativo.” Eles geralmente são classificados como ácidos, básicos, anfóteros e neutros. O óxido de cálcio (CaO) é básico, possui diferentes aplicações industriais, especialmente na construção civil (argamassas, pintura). É empregado também na indústria cerâmica, siderúrgica, farmacêutica, entre outras [36].

Sua utilização como catalisador heterogêneo já ocorre a alguns anos, mostrando bom desempenho, em especial na reação de transesterificação, devido a sua alta basicidade. É considerado de baixo custo, tem baixa solubilidade em metanol, é não-corrosivo, tem sido visto como um material de uso sustentável e é fácil de ser preparado. Pode ser sintetizado a partir de fontes de matérias-primas baratas, como calcário e hidróxido de cálcio [249]. A seguir tem-se uma revisão do uso desse catalisador para síntese de biodiesel.

#### 3.4.2.1 - Aplicação do Óxido de Cálcio para Obtenção de Biodiesel

A Tabela 04 mostra algumas publicações envolvendo a síntese de biodiesel utilizando-se o CaO como catalisador heterogêneo. Conforme pode ser observado, as matérias-primas mais utilizadas para obtenção do biodiesel com o CaO foram óleo de soja e de palma (20% cada), em segundo lugar vem o óleo de pinhão manso (14,3%).

O álcool mais empregado foi o metanol (95%). O etanol foi testado em poucos estudos e houve testes com mistura de metanol e etanol. Quanto a proporção álcool: óleo a de 12:1, 9:1 e 6:1 foram as mais utilizadas nos estudos.

A temperatura utilizada nas pesquisas foi relativamente alta pois a maioria utilizou temperaturas perto ou acima do ponto de ebulição do metanol (65 °C). O tempo reacional também foi elevado, comparando-se as reações com catalisadores homogêneos. A maioria das pesquisas utilizou tempos reacionais acima de 1 hora de reação. A maioria dos testes foram realizados com o CaO puro.

O CaO é o catalisador heterogêneo mais pesquisado nos estudos de transesterificação de óleos. Como já foi relatado, ele é promissor porque é acessível,



barato, de fácil preparação e considerado verde. Porém alguns problemas foram relatados por alguns pesquisadores. A caracterização do CaO após testes catalíticos permitiu que alguns pesquisadores concluíssem que CaO é rapidamente hidratado e gaseificado quando entra em contato com o ar ambiente. Poucos minutos são suficientes para que uma quantidade significativa de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> se adsorva na superfície do catalisador, podendo desativá-lo [67,153]. A reação catalítica é o resultado de contribuições heterogêneas e homogêneas. Parte da reação tem lugar em sítios básicos na superfície do catalisador, o resto é devido à dissolução do CaO ativado em metanol que cria espécies ativas lixiviadas para o meio homogêneo. Diante desses problemas, pesquisas são interessantes neste campo a fim de resolvê-los.

Tabela 04 – Obtenção de biodiesel com o catalisador óxido de cálcio

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de colza	Metanol (4,5: 1)	CaO, (Não informada)	1	60	>70	GRYGLEWICZ, 1999 [153],
Óleo de soja Gordura de aves	Metanol (27:1)	CaO nanocristais, 1%	12	25	100	VENKAT REDDY, OSHEL e VERKADE, 2006 [250]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (9:1)	CaO, 1,5%	2,5	70	93	ZHU <i>et al.</i> , 2006 [251]
Óleo de girassol	Metanol (13:1)	CaO, 1%	1,5	60	94	GRANADOS <i>et al.</i> , 2007 [252]
Óleo de semente de girassol	Metanol (41:1)	CaO, 3%	0,1	252	100	DEMIRBAS, 2007 [253]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (30:1)	CaO, 6% Dolomita (Ca/Mg)	3	60	49 98	NGAMCHARUSSRIVICHAI, WIWATNIMIT e WANGNOI, 2007 [254]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (30:1)	CaO, 10% (Ca/Zn)	1	60	>94	NGAMCHARUSSRIVICHAI, TOTARAT e BUNYAKIAT, 2008 [255]
Óleo de mamona Óleo de girassol	Metanol (12:1)	CaO - SBA-15, 14%	1 5	60	65,7 95	ALBUQUERQUE <i>et al.</i> , 2008 [256]
Óleo de soja Óleo residual	Metanol (12:1)	CaO, (Não informada)	1 2	(Não informada)	93 99 (Rend.)	KOUZU <i>et al.</i> , 2008 [257]
Óleo de soja	Metanol (12:1)	CaO, 8%	3	65	95	LIU <i>et al.</i> , 2008 [258]
Óleo de canola	Metanol (6:1)	CaO/NaNO <sub>3</sub> , 0,2g	3	60	100	MACLEOD <i>et al.</i> , 2008 [259]
Óleo de colza	Metanol (18:1)	CaO CaO/MgO, (Não informada)	3,5	64,5	52 92	YAN, LU e LIANG, 2008 [260]
Óleo de soja	Metanol (9:1)	CaO microesfera, 3%	3	65	98,72	BAI <i>et al.</i> , 2009 [261]

Tabela 04 - Obtenção de biodiesel com o catalisador óxido de cálcio – continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de palma ou dendê	Metanol (14:1)	CaO, 5%	2,	65	98	BOEY, MANIAM e HAMID, 2009 [262]
Tributirina	Metanol (6:1)	CaO, (Não informada)	2	60	95	CHO; SEO e CHANG, 2009 [263]
Óleo de canola	Metanol (6:1)	CaO, (Não informada)	10	60	92	KAWASHIMA, MATSUBARA e HONDA, 2008 [67]
Óleo de colza	Metanol	CaO, 0,1g	4	60	91	KAWASHIMA, MATSUBARA e HONDA, 2009 [264]
Óleo residual	Metanol (1:0,5)	CaO, 6%	2,5	65	90,4	LIM, MANIAM e HAMID, 2009 [265]
Óleo de coco	Metanol	CaO calcinado, 0,5 a 1%	1,5-3	55-65	91,5 - 93,1	VELASQUEZ <i>et al.</i> , 2009 [266]
Óleo de soja Óleo de palma ou dendê Óleo residual	Metanol (20:1)	CaO modificado com La (Ca <sub>3</sub> La), 5%	1 3	58	94,3 96	YAN <i>et al.</i> , 2009 [267]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (12:1)	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3,5%	5	65	94	ZABETI, DAUD e AROUA, 2009 [249]
Óleo de girassol	Metanol (12:1)	Zincato de Cálcio, 3%	0,75	60	> 90	RUBIO-CABALLERO <i>et al.</i> , 2009 [268]
Óleo de girassol	Metanol (12:1)	ZnO – nCaO, 1,3%	2	60	> 90	ALBA-RUBIO <i>et al.</i> , 2010 [269]
Óleo de colza	Metanol (6:1)	KNO <sub>3</sub> /CaO, 1%	3	65	98	ENCIMAR <i>et al.</i> , 2010 [270]
Óleo bruto de amendoim	Etanol (9:1)	CaO, 1%	3	78	88,8	KAZEMBE-PHIRI, <i>et al.</i> , 2010 [197]
Óleo de soja	Mistura de Metanol e Etanol (10:1)	CaO–La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,8g	2	65	70	KIM <i>et al.</i> , 2010 [194]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (9:1)	CaO, 3%	1	(Não informada)	77,3	MOOTABADI <i>et al.</i> , 2010 [155]

Tabela 04 - Obtenção de biodiesel com o catalisador óxido de cálcio – continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de palma ou dendê	Metanol (30:1)	CaO (Dolomita), 6%	3	60	> 90	NGAMCHARUSSRIVICHAI <i>et al.</i> , 2010 [271]
Óleo de soja	Metanol (16:1)	CaO/sílica, 5%	8	60	95,2	SAMART, CHAIYA e REUBROYCHAROEN, 2010 [272]
Óleo de soja	Etanol (9:1)	CaO, 13,8%	10	70	96,3	WATCHARATHAMRONGKUL, JONGSOMJIT e PHISALAPHONG, 2010 [196]
Óleo de semente de “sebo” chinês	Metanol (12:1)	CaO/KF, 3%	2,5	65	96	WEN <i>et al.</i> , 2010 [273]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (12:1)	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6%	5	64,29	98,64	ZABETI, DAUD e AROUA, 2010 [274]
Óleo de girassol	Metanol (6:1)	CaO, 1%	5,5	80	91	VUJICIC <i>et al.</i> , 2010 [275]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (18:1)	CaO, 10%	5 h	60	> 90	VIRIYA-EMPIKUL <i>et al.</i> , 2010 [276]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (6:1)	CaO, 5% Li-CaO, 5% CaO+Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3	60	< 20 < 70 100	ENDALEW, KIROS e ZANZI, 2011 [277]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (12:1)	CaO, 1,5%	3	70	95	HAWASH, EL DIWANI, e ABDEL KADER, 2011 [278]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (15:1)	CaO CaMgO CaZnO, (Não informada)	6	65	> 80	TAUFIQ-YAP <i>et al.</i> , 2011 [279]
Óleo de colza, girassol e soja	Metanol (4:1)	CaO, (Não informada)	2	75	> 94	VERZIU <i>et al.</i> , 2011 [280]
Óleo de palma Óleo de canola Óleo de girassol Óleo de milho	Metanol (9:1)	CaO, 3 %	1	65	70	SALAMATINIA <i>et al.</i> , 2011 [159]

Tabela 04 - Obtenção de biodiesel com o catalisador óxido de cálcio – continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de girassol	Metanol (10:1)	CaO.ZnO, 2%	4	60	> 90	KESIC <i>et al.</i> , 2012 [281]
Óleo de soja	Metanol (6:1)	CaO (concha em pó calcinada), 3g	3	60	(> 89) rendimento (> 97) conversão	NAIR <i>et al.</i> , 2012 [282]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (15:1)	CaO (Ovos e conchas de moluscos calcinados), 10%	2	60	> 90	VIRIYA-EMPIKUL <i>et al.</i> , 2012 [283]
Óleo de cozinha usado	Metanol (14:1)	CaO calcinado, 3,49%	2	60.49	94,10	AWORANTI, AGARRY e AJANI, 2013 [284]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (9:1)	CaO (casca de ovo de pato e frango, calcinado) 20%	4	65	92 e 94	BUASRI <i>et al.</i> , 2013 [285]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (9:1)	CaO (conchas de mexilhão, calcinadas), 10%	3	65	95	BUASRI <i>et al.</i> , 2013 [286]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (9:1)	CaO comercial, 3%	2	65	> 90	CHOEDKIATSAKUL, NGAOSUWAN e ASSABUMRUNGRAT, 2013 [160]
Óleo residual de frituras	Metanol (12:1)	CaO comercial, 5%	4 h	60	> 97	DIAS <i>et al.</i> 2013 [287]
Banha de porco Óleo de fritura Mistura de óleos	Metanol (18:1)	CaO, 3% Ca <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> O	8	50	> 92	DIAS <i>et al.</i> , 2013 [288]
Óleo de soja	Metanol (12:1)	CaO, 8%	8	65	88.9	FERDOUS <i>et al.</i> , 2013 [289]
Óleo de milho resíduos de fritura	Metanol (10.55:1)	CaO, 6,653%	1,67	60	94.873	EL-GENDY e DERIASE, 2013 [290]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (15:1)	CaO–ZnO (1:3), 6%	8	60	83.82	KLINKLOM; LUENGNARUEMITCHAI e JAIN, S, 2013 [291]

Tabela 04 - Obtenção de biodiesel com o catalisador óxido de cálcio – continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de colza	Metanol (15:1)	Ca / Al calcinado a 600°C, 6%	3	65	> 94	MENG <i>et al.</i> , 2013 [292]
Óleo de semente de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (10.41:1)	CaO, 0,99%	1,3	65	94,35	NAZIR e YULIANI, 2013 [293]
Óleo de soja	Metanol (9:1)	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%), 3%	6	150	90	PASUPULETY <i>et al.</i> , 2013 [294]
Óleo de girassol	Etanol (20:1)	CaO–ZnO, 3%	3	78	> 90	RUBIO-CABALLERO <i>et al.</i> , 2013 [201]
Óleo de soja	Metanol (12:1)	30%CaO/ NaY, 3%	3	65	95	WU <i>et al.</i> , 2013 [295]
Óleo de soja	Metanol (12:1)	CaO–SnO <sub>2</sub> (4:1), 8%	6	70	89,3	XIE e ZHAO, 2013 [296]
Óleo de girassol	Metanol (12:1)	CaO, 2%	2	60	99,6	REYERO, ARZAMENDI e GANDÍA, 2014 [297]
Óleo de soja	Metanol (10:1)	CaO, 6%	6	62	100	CHOUDHURY, CHAKMA e MOHOLKAR, 2014 [164]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (11:1)	CaO (5,5%)	1	64	96	CHOUDHURY <i>et al.</i> , 2014 [165]
Óleo de girassol	Metanol (6:1 e 9:1)	CaO (casca de caranguejo e de ovo), (Não informada)	3	60	83.10 97.75	CORREIA <i>et al.</i> , 2014 [298]
Óleo de girassol	Metanol (16:1)	CaO, 10%	0,5	70	100	DALL'OGGIO <i>et al.</i> , 2014 [299]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (5,5: 1)	CaO, 1,5%	1,5	60	89,41 99,10	IBRAHIM <i>et al.</i> , 2014 [300]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (9:1)	CaO (Casca de ovos), 8%	1		92,7	CHEN <i>et al.</i> , 2014 [163]
Óleo de frituras	Metanol (13:1)	CaO, 3%	5	65	92,3	GHANEI <i>et al.</i> , 2014 [301]

Tabela 04 - Obtenção de biodiesel com o catalisador óxido de cálcio – continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (3:1)	CaO/alumina, (Não informada)	1	60	93,31	IBRAHIM <i>et al.</i> , 2014 [302]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (15:1) Etanol (21:1)	15%-Zr/CaO, 5%	1,7 6,7	65 75	100	KAUR e ALI, 2014 [203]
Óleo de semente de algodão residual	Etanol (12:1)	3-Li/CaO, 5%	2,5	65	98	KAUR e ALI, 2014 [206]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol(15:1)	CaO Outros, 3%	3	65	> 90	LEE <i>et al.</i> , 2014 [303]
Óleo de milho	Metanol(16:1)	60% CaO/SiO <sub>2</sub> , 6%	8	60	97,3	MOHADESI, HOJABRI e MORADI, 2014 [304]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso; óleo de sementes de borracha	Metanol(6:1)	CaO (Conchas residuais), 4%	3	60	75.93 93.33	NURDIN <i>et al.</i> , 2014 [305]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (12:1)	CaO, 4%	6	65	88	PRASERTSIT, PHOOSAKUL e SUKMANEE, 2014 [306]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (12:1)	CaO, 6%	3	45	79,76 (Conv) 97,09 (Rend)	HO <i>et al.</i> , 2014 [307]
Óleo de colza semi-refinado	Metanol (12:1)	CaO 30%Li-CaO, 5%	4	62	> 93	PUNA <i>et al.</i> , 2014 [308]
Óleo <i>Nag champa</i>	Metanol (10:1)	CaO, 2,5%	“Contínuo”	60	78,7	DUBEY, GOLE e GOGATE, 2015 [166]
Óleo de palma ou dendê refinado	Metanol (9:1)	CaO/ cinzas, 4%	0,5	60	85,23 (Rend) 97,02	HO <i>et al.</i> , 2015 [167]
Óleo de palma ou dendê cru	(12:1)				73,23 (Rend) 97,04	

Tabela 04 - Obtenção de biodiesel com o catalisador óxido de cálcio – continuação

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (25:1)	CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3%	3	160	98,76 (Rend)	LEE, JUAN e TAUFIQ-YAP, 2015 [309]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso e Karanja	Metanol (12:1)	ZnO-CaO, 5%	1,5	65	>90	JOSHI <i>et al.</i> , 2015 [310]
Óleo de girassol	Metanol (9:1)	CaO, 5%	5	60	100	BAZARGAN <i>et al.</i> , 2015 [311]
Óleo de palma ou dendê	Metanol (15:1)	CaO-SiO <sub>2</sub> , 9%	8	65	90,2 (Rend)	CHEN <i>et al.</i> , 2015 [312]
Óleo de canola	Metanol (9:1)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (7%)/nano CaO, 3%	8	65	97,67 (Rend)	DEGIRMENBASI <i>et al.</i> , 2015 [313]
Óleo de cozinha usado	Metanol (6:1)	CaO (Conchas), 5%	2	65	86 (Rend)	SIRISOMBOONCHAI <i>et al.</i> , 2015 [314]
Óleo de amendoim	Metanol (15:1)	CaO, 6%	2,5	64	97,43 (Rend)	NIU <i>et al.</i> , 2015 [315]
Óleo de girassol	Metanol (6:1)	CaO, 1%	5	65	>80 (Rend)	MICIC, <i>et al.</i> , 2015 [316]



### 3.4.3 - Zircônia Sulfatada

Óxidos modificados com ânions apresentam propriedades ácidas e são catalisadores interessantes para diversos tipos de reações [317] de interesse industrial tais como isomerização de hidrocarbonetos, craqueamento, alquilação e esterificação. Dentre esses, o sulfato de zircônio, ou zircônia sulfatada ( $ZrO_2-SO_4$ ) vem sendo relatado como um bom catalisador sólido ácido, por catalisar inúmeras reações em uma ampla faixa de temperatura [318].

O interesse nesse catalisador é atribuído, além do seu alto desempenho, à sua baixa toxicidade ( $DL_{50} = 3500 \text{ mg kg}^{-1}$ ), à facilidade de manipulação e por não ser carcinogênico, podendo ser considerado pertencente a classe dos catalisadores “verdes” (JUAN *et al.*, 2007 apud BRUM, 2010 [319]).

A zircônia quando modificada com ânions, em especial sulfato, adquire uma atividade catalítica superior à observada para a zircônia não modificada (GANAPATI e JAYESH, 1999 apud GARCIA, 2006 [320]). Esta atividade está ligada à sua característica superácida, ou seja, sua força ácida é superior à do ácido sulfúrico puro [319]. Os fatores que influenciam nas propriedades catalíticas da  $ZrO_2-SO_4$  são: o tipo de zircônia precursora do material, o agente de precipitação e o agente de sulfatação, bem como o método de preparação e a temperatura de calcinação [320].

A  $ZrO_2-SO_4$  pode ser preparada por um processo que envolve a mistura do hidróxido de zircônio com ácido sulfúrico ou sulfato de amônio, seguido da calcinação da mistura em temperaturas entre 500 e 650 °C. Esse é o método de síntese mais difundido e convencional. Os passos de síntese (formação do hidróxido de zircônio impregnado com íons sulfato e a calcinação do material) devem ser otimizados de maneira a produzir um catalisador ativo (CORMA *et al.*, 1994 apud GARCIA, 2006 [320]). Outro método de preparação é o processo sol-gel, que envolve a formação de um co-gel de zircônio-sulfato pela adição de ácido sulfúrico ao n-propóxido de zircônio em isopropanol (ARDIZZONE *et al.*, 2004 apud GARCIA, 2006 [320]). Um terceiro método de preparação ocorre pela decomposição térmica do precursor em solução “e envolve o uso de água aquecida pressurizada em uma condição adequada para forçar a migração do íon metálico para a fase de oxihidróxido e oxihidrossulfato” (CORMA, 1997 apud GARCIA, 2006 [320]).

Esses métodos de preparação da  $ZrO_2-SO_4$  usam solventes e traz certo grau de complexidade. Sun e colegas [321] propuseram um método com ausência de qualquer solvente, onde a  $ZrO_2-SO_4$  foi sintetizada a partir da calcinação de uma mistura de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  com  $(NH_4)_2SO_4$ .

#### 3.4.3.1 - Aplicação da Zircônia Sulfatada para Obtenção de Biodiesel

Na Tabela 05 são mostrados alguns trabalhos envolvendo a síntese de biodiesel utilizando-se a  $ZrO_2-SO_4$  como catalisador heterogêneo. Nota-se que as matérias-primas mais utilizadas para obtenção do biodiesel com a  $ZrO_2-SO_4$  foram óleo de soja e de palma (20% cada), em segundo lugar vem o óleo de pinhão manso (14,3%).

A proporção álcool/óleo foi bem maior, em comparação com os outros catalisadores, sendo a menor de 6:1 e a maior chegou a 40:1. O tempo de reação e a temperatura também foram altos. Muitos estudos foram realizados em ambientes pressurizados. A maioria dos estudos utilizou temperatura acima de 100 °C. Ao contrário das pesquisas com os outros catalisadores (hidrotalcita e óxido de cálcio) o número de testes com o álcool etílico foi relativamente maior, cerca de 38% das pesquisas.

O catalisador ácido zircônia sulfatada foi utilizado em quatro estudos com transesterificação etílica [84, 185, 186, 207]. Dois desses estudos foram realizados em ambiente pressurizados e a 120 °C [84,186]. Em um, com a razão molar álcool/ óleo de 20:1, com 5% em massa do catalisador, em 1 h de reação, obteve 92% de conversão em ésteres etílicos [84]. Já o outro, com 12:1 de razão álcool/ óleo, 5% de massa do catalisador, obteve apenas 45% de conversão em 2 h de reação [186]. Interessante observar que em três desses estudos, foi relatado lixiviação do catalisador com rápida desativação do mesmo.

Na maioria dos artigos está relatada a rápida desativação do catalisador zircônia sulfatada, após a primeira reação de transesterificação, faz-se necessários estudos a fim de minimizar este problema. O uso de ultrassom se torna interessante pois ainda não foi avaliado na reação de transesterificação com este catalisador.

Tabela 05 - Obtenção de biodiesel com catalisador zircônia sulfatada

Matéria-prima	Álcool, proporção	Catalisador, concentração	Tempo, h	T, °C	Conversão ou Rendimento, %	Autor (es), ano, referência
Óleo de soja	Metanol (40:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> -alumina, (Não informada)	20	200-300	100	FURUTA, MATSUHASHI e ARATA, 2004 [322]
Triacetina	Metanol (6:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> Outros, 2%	8	60	(Não informada)	LÓPEZ <i>et al.</i> , 2005 [323]
Óleo de palma bruto Óleo de coco bruto	Metanol (6:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> Outros, 3%	1	200	90,3 86,3	JITPUTTI <i>et al.</i> , 2006 [66]
Óleo	Metanol (6:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 3%	3	200	90.1	WEST, POSARAC E ELLIS, 2007 [324]
Óleo de soja	Metanol(20:1) Etanol (20:1)	S-ZrO <sub>2</sub> , 5%	1	120	98,6 92	GARCIA <i>et al.</i> , 2008 [84]
Óleo de soja (tricaprilina)	Etanol, (Não informada)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4	75	(Não informada)	LOPEZ <i>et al.</i> , 2008 [185]
Tricaprilina	Metanol Etanol n-Butanol (12:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 10%	2	120	84 45 37	SUWANNAKARN <i>et al.</i> , 2008 [186]
Óleo de Neem	Metanol (9:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 1%	2	60-65	94	MUTHU <i>et al.</i> , 2010 [325]
Óleo de girassol	Etanol (12:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , suportado em sílica MCM-41, 5%	6	200	73	JIMÉNEZ-MORALES <i>et al.</i> , 2011 [198]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (9:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 3%	2	120	79,65	RUSTAMAJI, SULISTYO e BUDIMAN, 2011 [326]
Óleo de algodão	Metanol (30:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 1%	2	200	98	MORALES <i>et al.</i> , 2012 [327]
Óleo de <i>Jatropha curcas</i> ou pinhão manso	Metanol (40:1)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 0,5g	12	65	80	PATEL, BRAHMKHATRI e SINGH, 2013 [328]
Óleo vegetal reciclado	Etanol (Não informada)	SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 1%	2	60-80	80	CAMPOS <i>et al.</i> , 2014 [207]

## 4 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão descritos os materiais e métodos utilizados na pesquisa. Consistirá no detalhamento da forma como foi conduzido o processo reacional de síntese em ésteres etílicos via transesterificação do óleo de soja perante o emprego dos catalisadores heterogêneos escolhidos e auxiliado por ultrassom. Serão apresentadas também a preparação dos catalisadores e as técnicas analíticas empregadas.

Para execução da parte experimental foram pesquisados artigos que utilizassem a transesterificação etílica com catalisadores heterogêneos (Tabela 02). Como já relatado na seção 3.4, foram selecionados três catalisadores heterogêneos para a síntese de biodiesel, a saber: hidrotalcita, óxido de cálcio e zircônia sulfatada. Analisando-se a Tabela 02, pode-se perceber que são catalisadores bastante utilizados na obtenção de biodiesel com catálise heterogênea e etanol. Além disso, buscou-se catalisadores que tinham as seguintes características: estáveis, com preços mais acessíveis, de simples preparação e que apresentavam menor impacto ambiental, na síntese de biodiesel, segundo descrito nos artigos [84, 191, 197]. Foram selecionados três catalisadores, sendo dois de caráter básico, hidrotalcita e óxido de cálcio, e um terceiro de caráter ácido, a zircônia sulfatada.

### 4.1 - REAGENTES

Os reagentes utilizados foram: etanol anidro (Quimis, 99,3%); hidróxido de potássio (Quimis, min 85%); cloreto de amônia (Vetec, 99,5%); n-heptano, (Fmaia, 99,8%); nitrato de alumínio nonahidratado (Vetec, 98-102%); nitrato de cobalto hexahidratado (Vetec, 98-102%); nitrato de magnésio hexahidratado (Vetec, 98-102%); hidróxido de sódio (Fmaia, 97%); carbonato de sódio – anidro (Merck, 99,5%); oxiclreto de zircônio (Sigma-Aldrich, 99,5%); sulfato de amônio (Vetec, 99%); hidróxido de cálcio (Merck, 96%); glicerina (Sigma-Aldrich, 99%); hexano (Fmaia, 99%); acetato de etila (Vetec, 99%); ácido nítrico concentrado (Merck); ácido sulfúrico concentrado (Merck); peróxido de hidrogênio (Merck, 30%); brometo de potássio (Riedel-de Haen, >99%); clorofórmio (Synth, 100%); clorofórmio deuterado para RMN

(Merck, 99,96% com 0,03% TMS). Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico.

Foi utilizado óleo comercial de soja adquirido em supermercado local, refinado, para uso doméstico, sem tratamento prévio.

#### 4.2 - EQUIPAMENTOS E ANÁLISES

Os experimentos foram realizados utilizando uma sonda ultrassônica de 400 watts e 24 kHz de frequência da Hielscher, modelo UP400S, equipado com sondas de titânio de 3 a 40 mm de diâmetros. As análises cromatográficas foram realizadas empregando-se um cromatógrafo Varian CP-3800 GC equipado com um sistema de injeção capilar *on column*, empregando uma coluna capilar VF-5ht Varian com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,1 µm de espessura. A digestão das amostras foi realizada em bloco digestor de alumínio Tecnal modelo TE-040/25 (Piracicaba, São Paulo, Brasil). Para avaliação das condições de lixiviação dos catalisadores estudados, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), simultâneo, com configuração axial (Vista PRO, Varian, Melbourne, Austrália) equipado com rede Echelle e detector de estado sólido com arranjo CCD (*Charge Coupled Device*). O sistema de introdução de amostras foi constituído por uma câmara de nebulização do tipo Sturman-Masters de politetrafluoretileno (PTFE) e um nebulizador com ranhura em V, V-Groove. O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução estoque multielementar. A análise por difração de Raio X foi realizada em difratômetro Shimadzu, modelo XRD6000, com monocromador de grafite. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas num equipamento Micromeritics (modelo ASAP 2010). As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em equipamento FT-IR Modelo IRAffinity-1 – Shimadzu. Os espectros de RMN foram obtidos com um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear VARIAN GEMINI 2000, operando com frequência a 500 MHz.

### 4.3 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O óleo de soja refinado comercial foi utilizado como matéria-prima nas reações de transesterificação. A caracterização do óleo foi realizada conforme métodos oficiais da *American Oil Chemists' Society* [329], a Tabela 06 mostra os ensaios utilizados para caracterização do óleo de soja.

Tabela 06 – Métodos empregados para caracterização do óleo de soja

Ensaio	Método AOCS
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	Acid Value Cd 3d-63
Umidade, %	Hot Plate Method Ca 2b-38
Ácidos graxos livres, %	Free Fatty Acids Ca 5 <sup>a</sup> -40

### 4.4 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.4.1 - Hidrotalcita (CoMg<sub>2</sub>Al-HDL) calcinada

A preparação da hidrotalcita foi realizada seguindo procedimento descrito por Li, Xu e Rudolph (2009) [191]. No procedimento, 50 mL de solução contendo 0,1 mol de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,05 mol de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 0,05 mol de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O foram adicionados em 200 mL de uma solução básica contendo 0,4 mol de NaOH e 0,09 mol de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Após formação do precipitado a suspensão foi mantida a 80°C, sob agitação contínua, durante 6 h. O sólido foi filtrado e lavado com água deionizada até pH= 10. O material foi seco a 100°C durante a noite e calcinado a 600°C durante 4 h, a uma taxa de aquecimento de 10 K min<sup>-1</sup>. O catalisador foi triturado, pesado e armazenado em dessecador até o momento da aplicação na síntese de biodiesel.

#### 4.4.2 - Óxido de Cálcio (CaO)

Para o preparo dos catalisadores de CaO, o método de Kazembe-phiri *et al.* (2010) [197] foi seguido. No procedimento, uma quantidade de Ca(OH)<sub>2</sub> foi seco a 106

°C por 12 h e depois calcinado a 900 °C por 1,5 h com vazão de 15 mL min<sup>-1</sup> de nitrogênio. O produto obtido foi armazenado em dessecador até a síntese de biodiesel.

#### **4.4.3 - Zircônia Sulfatada (ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>)**

O catalisador ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> foi sintetizado por um método seco, sem solvente, proposto por Sun *et al.* (2005) [321, 84]. Uma mistura de 10 g de ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O e 24,6 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (razão molar 1:6) foi homogeneizada, durante 20 min, em um almofariz de ágata. Depois, foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 18 h e, em seguida, calcinada a 600 °C, por 5 h. Em seguida, foi triturado, pesado e armazenado em dessecador para posterior utilização na síntese de biodiesel.

### **4.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES**

Os catalisadores foram caracterizados quanto às suas propriedades texturais e estruturais, conforme as técnicas descritas a seguir.

#### **4.5.1 - Difração de raios-X (DRX)**

Os catalisadores foram analisados por difração de raios X objetivando identificar as fases cristalinas presentes nas amostras. Foram feitas análises antes e após reações de transesterificação. As medidas de difração de raios X das amostras em pó coletadas antes e pós reação de transesterificação, foram realizadas em um difratômetro, utilizando a radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Na aquisição dos difratogramas foram usadas as seguintes condições: voltagem de 40,0 KV, corrente de 30 mA, varredura de 5-80 ( $2 \theta$ ) numa velocidade de 2° min<sup>-1</sup>. Em todos os experimentos, as fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas comparando os dados obtidos com os encontrados na literatura.

#### **4.5.2 – Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram registrados com as frequências de absorção expressas em cm<sup>-1</sup>. As amostras foram preparadas na forma de pastilha de 0,1% em KBr para sólidos numa extensão de 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

### 4.5.3 - Propriedades texturais por fisissorção de N<sub>2</sub>

A catálise heterogênea é um fenômeno superficial, por isso é importante conhecer a área específica dos sólidos empregados como catalisadores. Com esse objetivo, fez-se a medida da área específica usando as isotermas de BET (método de Brunauer-Emmett-Teller) [330] e da distribuição de tamanho de poros usando as isotermas BJH (isoterma de adsorção para materiais mesoporosos) [202, 259].

As isotermas apresentam-se de várias formas, fornecendo informações sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas são classificadas em seis tipos diferentes, variando em função do tamanho do poro sobre a dessorção de N<sub>2</sub> [51]. Foi observada histerese nas amostras dos catalisadores, indicando que houve condensação de nitrogênio em poros presentes nos sólidos analisados. Nesse tipo de isoterma, o processo de adsorção é diferente do de dessorção, ou seja, a curva de adsorção não coincide com a de dessorção, não há reversibilidade [331]. Segundo a classificação da IUPAC (1985 apud FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007 [51]), existem quatro tipos de histerese, associado a uma determinada geometria dos poros.

A técnica empregada para determinar a área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume de poro ( $V_P$ ) e o diâmetro de poro ( $d_P$ ) foi adsorção física de nitrogênio. As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K dos materiais foram coletadas em um equipamento da Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram, previamente, tratadas a vácuo na temperatura de 350 °C por 3 h, (2  $\mu$ m Hg), para realizar a limpeza das amostras. As medidas da área específica, foram obtidas pelo método BET e o volume e diâmetro de poros foram avaliados utilizando o modelo BJH.

## 4.6 - PROCEDIMENTOS PARA REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

### 4.6.1 - Reação de transesterificação sem auxílio do ultrassom

Para as reações de transesterificação sem auxílio do ultrassom, empregou-se o procedimento descrito por KAZEMBE-PHIRI *et al.* (2010) [197]. Em balão de vidro de fundo redondo com capacidade interna de 100 mL, colocou-se 40 g de óleo de soja, 24 mL de álcool etílico (9:1) e 0,4 g (1% da massa do óleo) do catalisador óxido de

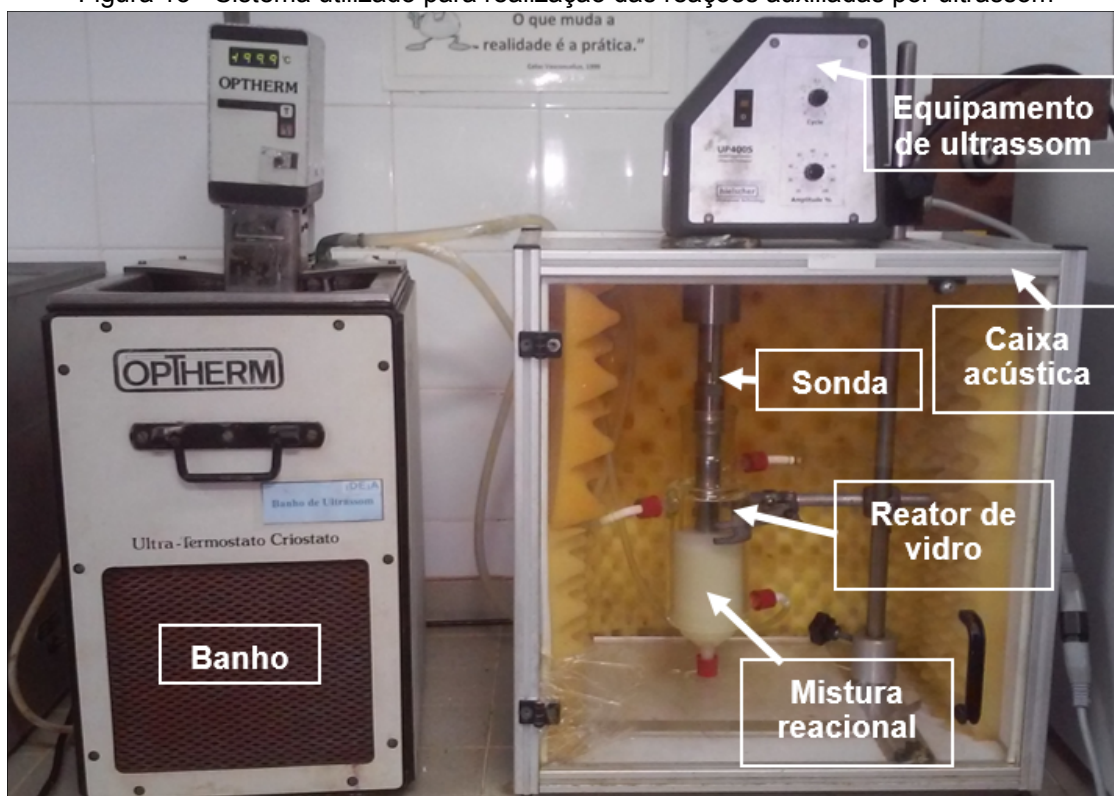


cálcio. O balão foi imerso em banho de óleo e colocado em aquecedor com agitação magnética. Agitou-se por 3 h a 1000 rpm, buscando controlar a temperatura a 78 °C, através de acompanhamento com termômetro imerso na mistura reacional. Após agitação, a mistura foi resfriada até 25 °C. Depois, adicionou-se glicerina (10% da massa do óleo) e agitou-se por 10 min. A mistura foi filtrada e centrifugada para acelerar a separação das fases. A fase que continha o biodiesel foi seca a 80 °C por uma hora e armazenada para posterior análise. Para os testes com o catalisador hidrotalcita calcinada usou-se a proporção álcool/ óleo de 16:1 e 2% do catalisador [191]. E com o catalisador zircônia sulfatada foi utilizada a proporção álcool/ óleo 20:1 e 5% do catalisador [84].

#### 4.6.2 - Reações de transesterificação auxiliadas por ultrassom

As reações de transesterificação auxiliadas por ultrassom foram realizadas com sonda ultrassônica, em um reator de vidro, adaptado com banho para resfriamento, conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13 - Sistema utilizado para realização das reações auxiliadas por ultrassom



Fonte: Acervo fotográfico da autora.

#### 4.6.2.1 - Reação de transesterificação com catálise homogênea

Foram realizados testes preliminares com o catalisador homogêneo KOH usando o equipamento da sonda ultrassônica de 400 W de potência. O procedimento foi o mesmo utilizado no estudo com reação de transesterificação etílica do óleo de soja e catalisador homogêneo, realizado pelo grupo de pesquisa, porém com equipamento de maior potência (750 W) [332]. A razão molar álcool/óleo foi de 24:1 e a massa do catalisador foi de 1% em relação a massa do óleo. Foram feitos testes em tempos de reação de 5 e 10 min.

#### 4.6.2.2 - Reação de transesterificação com catálise heterogênea

Para todos os testes com auxílio de ultrassom, com todos os três catalisadores, a massa de catalisador e a proporção álcool/óleo, foram mantidas conforme condições indicadas nos artigos selecionados [84,191,197] para comparação dos resultados com as reações não auxiliadas por ultrassom. As proporções álcool/óleo e as massas dos catalisadores empregados nas reações são os valores indicados como otimizados na literatura. Essas condições estão mostradas na Tabela 07.

Tabela 07 – Condições reacionais para transesterificação auxiliada por ultrassom com óleo de soja e etanol utilizando os catalisadores hidrotalcita calcinada, óxido de cálcio e zircônia sulfatada

Catalisadores	Proporção etanol/óleo	Massa de catalisador (% em relação a massa do óleo)	Referência
Hidrotalcita (CoMg <sub>2</sub> Al-HDL) calcinada	16 :1	2%	84
Óxido de cálcio (CaO)	9:1	1%	197
Zircônia sulfatada (ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> )	20:1	5%	191

Todos os testes reacionais foram realizados com monitoramento da temperatura da reação, buscando que a mesma não ultrapassasse a temperatura de ebulição do álcool etílico e houvesse perda do reagente. Quando aumentava a temperatura, a potência de sonicação do ultrassom diminuía bastante e para minimizar este problema utilizou-se de banho de água gelada para refrigerar constantemente o reator. Na

Tabela 08, encontra-se as condições utilizados nos testes. Os testes foram feitos em triplicatas. Realizou-se cerca de 200 testes catalíticos com reação de transesterificação etílica do óleo de soja com três catalisadores sólidos.

Tabela 08 – Condições de variação de tempo e ultrassom para transesterificação etílica de óleo de soja auxiliada por ultrassom utilizando os catalisadores hidrotalcita calcinado, zircônia sulfatada e óxido de cálcio

Tempo (min)	Amplitude de ultrassom (%)	Pulsos de frequência de ultrassom
5 -600	30;50;70;80;90	0,4; 0,6; 0,7; 1

Nas reações, variou-se o tempo de reação, amplitude e os pulsos de frequência de ultrassom, buscando otimizar a conversão em ésteres etílicos. Ao final de cada reação, a mistura obtida era filtrada para separar o catalisador e centrifugada para acelerar a separação das fases. A fase contendo o biodiesel era seca em estufa a 80 °C e estocada em um freezer para análise posterior.

#### 4.6.2.2.1 - *Variação do tempo e efeito da temperatura de reação*

Nos testes com todos os catalisadores, variou-se os tempos de reação com sonicação desde 5 até 600 min de reação com sonicação. A temperatura foi controlada e usou-se desde 20 até cerca de 70 °C. Vale ressaltar que em temperaturas acima de 70 °C a potência do ultrassom diminuía drasticamente e a sonicação parava.

Testes preliminares com os catalisadores selecionados foram feitos com as condições pré-estabelecidas, mostradas na Tabela 07. Fixou-se a amplitude do ultrassom nestes testes em 80%, conforme recomendação do fabricante. Alíquotas da mistura reacional eram coletadas a cada 5 min, objetivando traçar o perfil de conversão em ésteres etílicos. Esta etapa preliminar foi realizada com testes até 30 min.

#### 4.6.2.2.2 - *Variação da amplitude e pulsos de frequência do ultrassom*

Nos testes preliminares, foi usada amplitude de 80% e ciclo completo de pulsos de frequência de ultrassom com o objetivo de verificar a possibilidade de conversão

em menor tempo de sonicação. Nos demais testes, a variação utilizada com a amplitude de ultrassom foi 30, 50, 70, 80 e 90%. Os pulsos de frequência utilizados foram 0,4; 0,6; 0,7 e 1.

#### 4.6.2.2.3 - Variação da ordem de adição dos reagentes

Reações foram realizadas modificando-se a ordem de adição dos reagentes (Tabela 09). As condições utilizadas para estes testes foram as mesmas da Tabela 07, utilizando-se ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência igual a 1. O tempo de reação utilizado foi de 2 h.

Tabela 09 – Estudo da ordem de adição dos reagentes em testes catalíticos com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja com catalisadores heterogêneos

Testes	Ordem de adição dos reagentes
1	Óleo + álcool + catalisador
2	Álcool + óleo + catalisador
3	Óleo + catalisador + álcool
4	Álcool + catalisador + óleo

#### 4.6.2.2.4 - Planejamento experimental para uso do catalisador CaO

O catalisador CaO mostrou-se ativo no teste de transesterificação convencional e em um teste com ultrassom, quando foi utilizado logo após o seu preparo. Assim, foi realizado um planejamento experimental para uso do catalisador CaO recém preparado na transesterificação etílica auxiliada por ultrassom. Foi um planejamento experimental fatorial de 2 níveis e 3 fatores (2<sup>3</sup>), onde foram estabelecidos valores mínimos (-) e máximos (+) para estudo da influência dos seguintes fatores (I) amplitude do ultrassom, (II) pulsos de frequência do ultrassom e (III) tempo de sonicação. As condições dos experimentos estão dispostas nas Tabelas 10 e 11. A resposta a ser avaliada será a conversão em biodiesel nos testes com a reação de transesterificação.

Tabela 10 –Fatores do planejamento fatorial empregado para avaliação da etanólise do óleo de soja auxiliado por ultrassom com o catalisador CaO

<b>Fatores</b>	<b>( - )</b>	<b>Ponto Central (PC)</b>	<b>( + )</b>
Amplitude, %	40	70	100
Pulsos de frequência	0,4	0,7	1,0
Tempo, min	60	120	180

Condições reacionais: Razão álcool/óleo 9:1; 60 g de óleo de soja; 0,6 g de CaO.

Tabela 11 - Planejamento fatorial empregado para avaliação da etanólise do óleo de soja auxiliado por ultrassom com o catalisador CaO

<b>Testes</b>	<b>Amplitude do ultrassom, %</b>	<b>Pulsos de frequência do ultrassom</b>	<b>Tempo, min</b>
1	100	1,0	180
2	100	1,0	60
3	100	0,4	180
4	100	0,4	60
5	40	1,0	180
6	40	1,0	60
7	40	0,4	180
8	40	0,4	60
9	70	0,7	120
10	70	0,7	120
11	70	0,7	120

Condições reacionais: Razão álcool/óleo 9:1; 60g de óleo de soja; 0,6g de CaO.

#### 4.6.2.2.5 - Reação após tratamento térmico do catalisador CaO calcinado

Na literatura, alguns autores [252, 260, 267, 274] relataram que o CaO reage com H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> do ambiente e que após calcinação, o mesmo é restaurado e pode ser reutilizado. Neste propósito, o CaO sintetizado foi novamente calcinado a 700 °C por 2 h e testado numa reação de transesterificação. As condições utilizadas para esse teste foram as mesmas da Tabela 07 para o CaO, utilizando-se ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência igual a 1.

## 4.7 - ANÁLISE DAS MISTURAS REACIONAIS OBTIDAS APÓS TESTES EXPERIMENTAIS

### 4.7.1 - Análise por Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Para acompanhar as reações de transesterificação foi realizada a técnica de cromatografia em camada delgada (CCD). Esta técnica apresenta vantagens como a fácil execução e compreensão, simplicidade, versatilidade e baixo custo. Propicia separação e análises qualitativas e semi-quantitativas [333].

A amostra obtida da transesterificação foi aplicada em placas cromatográficas contendo sílica como fase estacionária. A fase móvel utilizada na cuba cromatográfica foi uma mistura de hexano/ acetato de etila na proporção 9:1. Os padrões usados foram um biodiesel de soja (B100) já caracterizado e o óleo de soja utilizado para reação. Uma pequena quantidade de cada amostra e dos padrões era aplicada em uma extremidade das placas de CCD. Após eluição e secagem, as placas eram colocadas em câmaras contendo iodo para revelação das manchas das substâncias presentes nas amostras e com isso era observado se houve ou não conversão em ésteres etílicos. Para verificar a conversão, o parâmetro considerado foi o fator de retenção ( $R_f$ , do inglês: retention factor) que é a razão entre a distância percorrida pela substância em questão e a distância percorrida pela fase móvel [333].

### 4.7.2 - Análise por Cromatografia a Gás (CG)

Os testes preliminares foram analisados por cromatografia a gás com o objetivo de avaliar se os teores de ésteres estavam próximos do que é estabelecido pela ANP [334]. Nessas análises, o cromatógrafo a gás operou inicialmente a 90 °C até 380 °C (100° C/min) utilizando volume de amostra de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar VF-5ht Varian com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,1 µm de espessura. A programação da temperatura foi a seguinte: temperatura inicial 50 °C (1 min); aquecimento de 50 °C até 180 °C a uma taxa de 15 °C/min; aquecimento de 180 °C até 230 °C a uma taxa de 7 °C/min; aquecimento de 230 °C até 380 °C a uma taxa de 30 °C/min (10 min). O cromatógrafo estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 380 °C. Gás hélio, ultra puro (99,999%), foi usado como gás de arraste. Os resultados analíticos foram alcançados

considerando que as respostas dos ácidos graxos e os ésteres tivessem fator igual a 1 para o FID, assim a porcentagem de área e massa foram consideradas iguais, subtraindo-se a área referente ao solvente (n-heptano) [334].

#### 4.7.3 - Análise por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)

Para avaliar se houve eventual solubilização da espécie catalítica para o meio reacional (lixiviação dos catalisadores), as amostras foram analisadas por ICP OES. Na Tabela 12 são mostradas as condições operacionais do equipamento. Para as análises por ICP OES, as amostras foram submetidas a um procedimento de digestão ácida. Uma massa de amostra de 0,5 g foi pesada diretamente no tubo de digestão. Em seguida, 2,0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e 2,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado foram adicionados, e a mistura foi aquecida em bloco digestor a 150 °C. Depois, 2,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado foi novamente adicionado, e a mistura foi aquecida a 180 °C. Em seguida, 2,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) foi adicionada, e uma solução clara foi obtida. Após resfriamento até à temperatura ambiente, a solução foi transferida para um balão volumétrico e o volume total foi diluído para 10 mL com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol/L.

Tabela 12 - Configurações operacionais do ICP OES

PARÂMETROS	CARACTERÍSTICAS	ICP OES Varian Vista PRO
Sistema óptico	Policromador	Grade de difração Echelle e prisma de dispersão de CaF <sub>2</sub>
	Densidade da grade de difração (linhas mm <sup>-1</sup> )	95
	Faixa de comprimento de onda (nm)	167 – 785
	Distância focal (nm)	400
	Fenda de entrada (mm)	Altura = 0,029; Largura = 0,051
Sistema de introdução da amostra	Câmara de nebulização	Struman-Masters
	Nebulizador	V-Groove
	Potência de medida (W)	1200
	Tempo de integração do sinal (s)	2,0
	Vazão do gás auxiliar (argônio) (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Operacionais	Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
	Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,80
	Vazão de bombeamento da amostra (L min <sup>-1</sup> )	0,70
	Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
	Tempo de estabilização (s)	15
	Tempo total da medida (min)	1

Para determinação dos metais, as análises foram realizadas utilizando as seguintes linhas espectrais, com os comprimentos de onda máximo para cada metal: Al, 396,152 nm; Ca, 396,847 nm; Co, 238,892 nm; Mg, 279,553 nm e Zr, 349,619 nm.

#### **4.7.4 - Análise por Espectrometria na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras líquidas obtidas foram colocadas em celas de KBr para líquidos (filme) e os espectros de absorção no infravermelho foram registrados na resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e faixa de frequência de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.7.5 - Análise por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ )**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  uni e bidimensionais foram obtidos no espectrômetro VARIAN GEMINI 2000, operando com frequência a 500 MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em valores de  $\delta$  (ppm), utilizando como referência interna tetrametilsilano (TMS,  $\delta = 0,0$ ) e como referência secundária clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}} 7,27$ ).

#### **4.8 - ANÁLISE DOS CATALISADORES APÓS TESTES EXPERIMENTAIS COM REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Para verificar a possibilidade de reutilização do catalisador e sua estabilidade, foi selecionada a seguinte condição experimental: uso de sonda ultrassônica com pulso de frequência 1 e amplitude de 80%, em 30 min de reação. Esses testes, com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja com o ultrassom, foram realizados com o catalisador “novo”. Após a reação, o catalisador foi recuperado com o seguinte procedimento: lavado três vezes com hexano e três vezes com etanol, com filtração a vácuo e depois seco a 150 °C em uma mufla por 24 h. Após a secagem, o catalisador foi novamente caracterizado, por difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho. Esse procedimento foi realizado para os três catalisadores.



## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta pesquisa, utilizou-se o álcool etílico como insumo, óleo de soja refinado como matéria-prima e os catalisadores heterogêneos hidrotalcita, óxido de cálcio e zircônia sulfatada, verificando o efeito da aplicação de ondas ultrassônicas na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel.

A escolha pelo uso do álcool etílico se justifica pela existência do interesse na viabilização do uso da etanolise para obtenção do biodiesel, devido à produção consolidada do insumo no Brasil e pela possibilidade de obter-se biodiesel de fontes 100% renováveis, visto que a produção brasileira de etanol é oriunda da cana de açúcar. O álcool etílico é menos reativo que o metílico, por isso é necessário utilizar maiores temperaturas e excesso do mesmo para se obter conversão semelhante às reações conduzidas com metanol. A opção de utilização do óleo de soja como matéria-prima residiu no fato de que é a matéria-prima mais empregada no Brasil para a produção de biodiesel [332].

### 5.1 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Os resultados dos ensaios de caracterização do óleo de soja utilizado nos experimentos são mostrados na Tabela 13. No processo de obtenção do biodiesel, valores de ácidos graxos livres maiores que 0,5% poderiam implicar em uma maior saponificação da mistura, maior consumo do catalisador e, conseqüentemente, em diminuição da conversão final da reação [10]. Teores de umidade maiores que 0,05% poderiam causar a formação de sabão, através de reações paralelas indesejáveis, consumindo o catalisador e diminuindo sua eficiência [335]. Como os teores de ácidos graxos livres e umidade mostraram-se adequados, nenhum tratamento prévio da matéria-prima foi necessário.

Tabela 13 - Resultados da caracterização do óleo de soja utilizado nas reações de transesterificação

Ensaio	Óleo de Soja
Índice Acidez (mg KOH/g amostra)	0,13
Umidade, %	0,02
Ácidos Graxos Livres, %	0,26

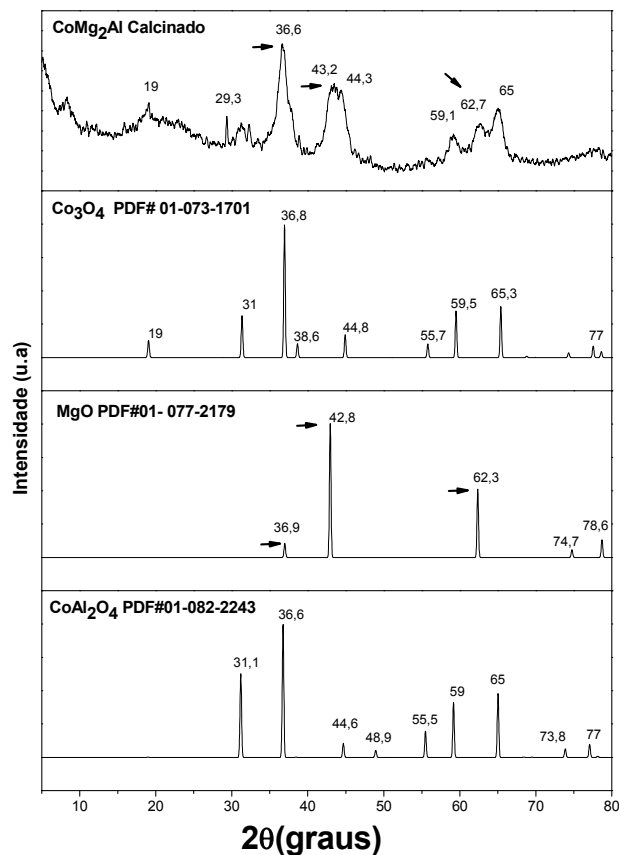
## 5.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 5.2.1 - Hidrotalcita (CoMg<sub>2</sub>Al-HDL) calcinada

#### 5.2.1.1 - Difração de Raio X

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X para a hidrotalcita CoMg<sub>2</sub>Al-HDL calcinada e para os padrões de seus precursores: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PDF# 01-073-1701), MgO (PDF#01-077-2179) e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#01-082-2243). Comparando-se os difratogramas do catalisador sintetizado com os dos padrões, da Figura 14, percebe-se a presença de picos na região entre  $2\theta = 36^\circ$ ,  $42^\circ$  e  $62^\circ$  que são característicos do óxido de magnésio [191, 236]. Observou-se que os padrões de difração dos catalisadores são diferentes dos padrões do precursor HDL, demonstrando que pode ter ocorrido transformação da fase de HDL para a fase de óxido, depois da calcinação a  $600^\circ\text{C}$  por 4 h.

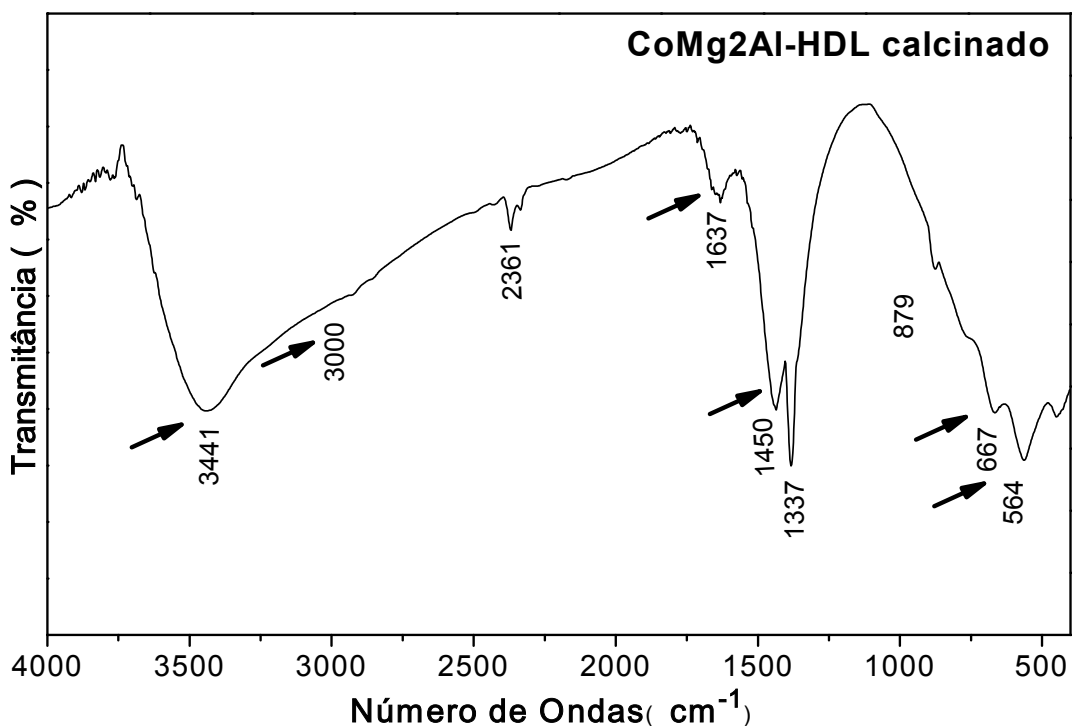
Figura 14 - Difratogramas de raios X referentes ao catalisador CoMg<sub>2</sub>Al-HDL calcinado e aos padrões de seus precursores Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PDF# 01-073-1701), MgO (PDF#01-077-2179) e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#01-082-2243)



### 5.2.1.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 15 mostra o espectro na região do infravermelho para o catalisador hidrotalcita  $\text{CoMg}_2\text{Al-HDL}$  calcinado. No espectro mostrado na Figura 15 aparece uma banda larga e intensa, próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída à água de hidratação e às hidroxilas. A banda de menor intensidade, em torno de  $1637\text{ cm}^{-1}$ , refere-se à deformação angular das moléculas de água. Aparece também um ombro a  $3000\text{ cm}^{-1}$  que é atribuído a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercâmara. A banda em torno de  $1450\text{ cm}^{-1}$  refere-se a presença de carbonato [336,337]. As bandas em números de onda menores que  $800\text{ cm}^{-1}$  são características das vibrações específicas para as camadas (lamelas) correspondentes à vibração da ligação metal-oxigênio (ZHOURI e EL HAJBI, 1999 apud TOLEDO, 2014 [337]). Assim, o espectro do catalisador pode demonstrar que houve uma transformação da fase de HDL para a fase de óxido, depois da calcinação.

Figura 15 - Espectro na região do infravermelho para hidrotalcita  $\text{CoMg}_2\text{Al-HDL}$  calcinado



### 5.2.1.3 - Propriedades texturais por fisissorção de N<sub>2</sub>

Na Tabela 14, resumem-se os valores referentes a área específica, o volume e o diâmetro médio dos poros obtidos para a amostra do catalisador CoMg<sub>2</sub>Al-HDL calcinado sintetizado e os valores encontrados na literatura.

Tabela 14 – Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ), Volume de Poro ( $V_p$ ) e Diâmetro de Poro ( $d_p$ ) do catalisador CoMg<sub>2</sub>Al-HDL calcinado sintetizado e encontrados na literatura

CoMg <sub>2</sub> Al-HDL calcinado sintetizado			Literatura		
$S_{BET}(m^2 g^{-1})^a$	$V_p(cm^3 g^{-1})^b$	$D_p (nm)^b$	$S_{BET}(m^2 g^{-1})^a$	$V_p(cm^3 g^{-1})^b$	$D_p (nm)^b$
24,4	0,0986	11,18	89 [191]	0,291 [191]	6,7 [191]
			82 [338]	0,25 [338]	4,0 [338]

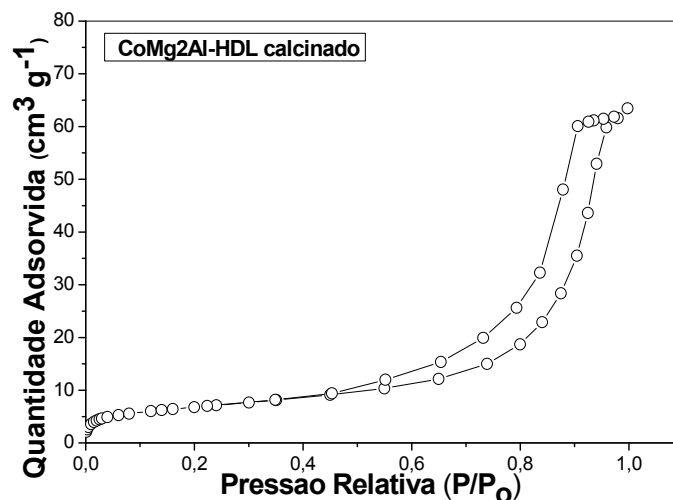
<sup>a</sup> Área superficial pelo método BET

<sup>b</sup> Volume e diâmetro médio de mesoporos pelo método BJH

Comparando os resultados encontrados na pesquisa com os da literatura, percebe-se uma diferença entre todos os valores. Segundo alguns autores essa diferença pode ocorrer e deve ter sido provocada por vários fatores, tais como temperatura, tempo do tratamento hidrotérmico, velocidade de adição das soluções na preparação dos compostos e a concentração destas soluções [331].

A Figura 16 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção do catalisador CoMg<sub>2</sub>Al-HDL calcinado sintetizado.

Figura 16 - Curva de adsorção/dessorção da hidrotalcita calcinada



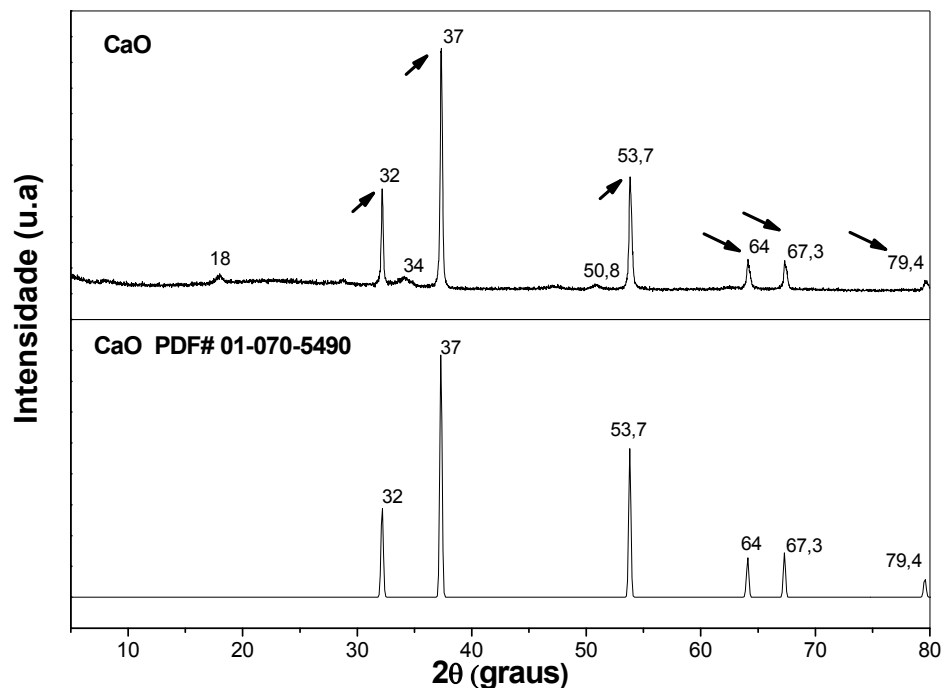
A amostra apresentou isoterma do tipo IV, que é característica de materiais mesoporosos. Para a amostra da hidrotalcita calcinada a histerese foi do tipo H1, que geralmente está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Isto resulta de uma distribuição de tamanhos de poros praticamente uniforme [51].

## 5.2.2 - Óxido de Cálcio (CaO)

### 5.2.2.1 - Difração de Raio X

Os difratogramas de raios-X do catalisador CaO sintetizado e de seu padrão (PDF#01-070-5490), que são mostrados na Figura 17 abaixo, podem confirmar a formação de uma estrutura cristalina e estão em concordância com os dados da literatura, referentes ao óxido de cálcio. Observa-se a presença marcante dos picos em  $2\theta = 32^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $53,7^\circ$ ,  $64^\circ$  e  $67,3^\circ$  que são característicos do CaO [160, 196, 281], podendo demonstrar formação do mesmo, após a calcinação do  $\text{Ca(OH)}_2$ . Porém percebe-se também a presença de pequenos picos que são característicos do  $\text{Ca(OH)}_2$  como os de  $2\theta = 18^\circ$ ,  $34^\circ$  e  $50,8^\circ$ .

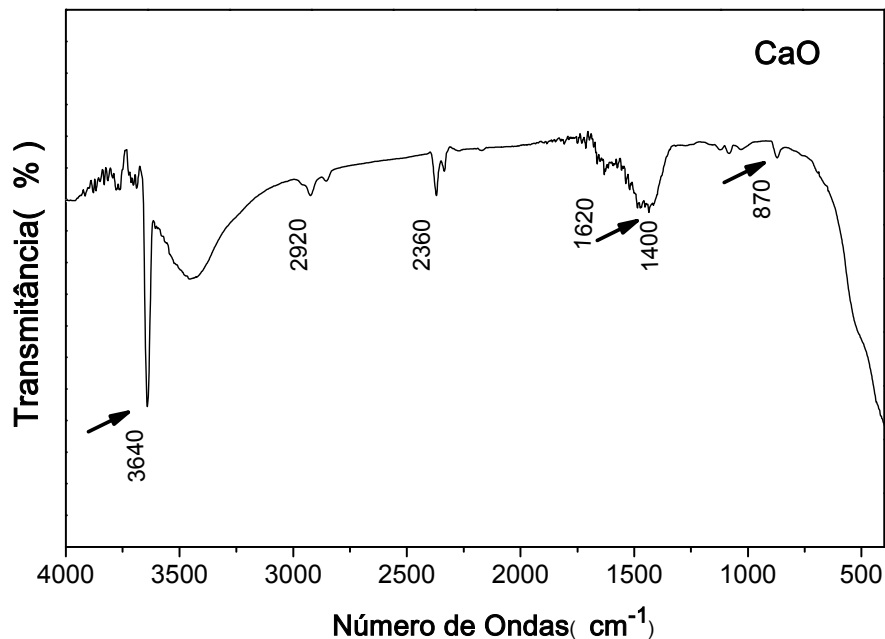
Figura 17 - Difratograma de raios X do catalisador CaO sintetizado e de seu padrão CaO (PDF#01-070-5490)



### 5.2.2.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 18 mostra o espectro na região do infravermelho do catalisador CaO sintetizado. O espectro do CaO na Figura 18 mostra uma banda larga entre 1400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  e um pico estreito a 870  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídos a picos característicos de CaO [339]. Uma banda, que aparece em aproximadamente 3600  $\text{cm}^{-1}$ , é característica da presença de hidroxila [340]. Percebe-se que a mesma aparece no CaO sintetizado depois de calcinação a 900  $^{\circ}\text{C}$ . Vale salientar que alguns pesquisadores [280] relataram que usando uma ativação térmica a 600  $^{\circ}\text{C}$  quase extinguiu esta banda, e como aparece no catalisador calcinado a 900  $^{\circ}\text{C}$ , provavelmente o mesmo pode ter sido desativado por  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  do ambiente, após a calcinação.

Figura 18 - Espectro na região do infravermelho do óxido de cálcio (CaO)



### 5.2.2.3 - Propriedades texturais por fisissorção de $\text{N}_2$

A Tabela 15 mostra os valores da área específica, o volume e o diâmetro médio dos poros obtidos para a amostra do catalisador óxido de cálcio sintetizado e os valores encontrados na literatura. O valor encontrado para o CaO foi o mais próximo

para área superficial específica que foi o de  $8,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  [341] e para o de volume de poros ( $\sim 0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [338]), em comparação com os da literatura.

Tabela 15 – Área Superficial Específica ( $S_{\text{BET}}$ ), Volume de Poro ( $V_{\text{P}}$ ) e Diâmetro de Poro ( $d_{\text{P}}$ ) do catalisador óxido de cálcio sintetizado e encontrados na literatura

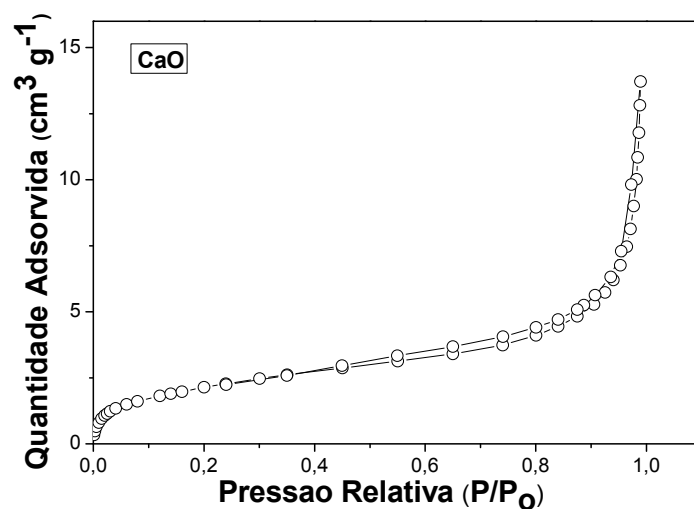
CaO sintetizado			Literatura		
$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})^{\text{a}}$	$V_{\text{P}}(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})^{\text{b}}$	$D_{\text{P}} (\text{nm})^{\text{b}}$	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})^{\text{a}}$	$V_{\text{P}}(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})^{\text{b}}$	$D_{\text{P}} (\text{nm})^{\text{b}}$
8,5	0,0201	14,32	12,15 [197]	0,027 [341]	
			5; 21 [265]	0,021 [341]	24 [342]
			8,8; 4,3 [341]	0,3 [342]	15-100 [261]
			43 [342]	0,0249 [261]	213,6 [303]
			5,3 [261]	0,072 [303]	
			9,5 [303]		

<sup>a</sup> Área superficial pelo método BET

<sup>b</sup> Volume e diâmetro médio de mesoporos pelo método BJH

A Figura 19 mostra a isoterma de adsorção da amostra do catalisador sintetizado óxido de cálcio. A amostra apresentou isoterma do tipo II, característica de processos de adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e que ocorrem em sólidos não porosos ou macroporos. Mostrou histerese tipo H4 que está associado a poros estreitos em fenda [51].

Figura 19 - Curva de adsorção/dessorção do óxido de cálcio

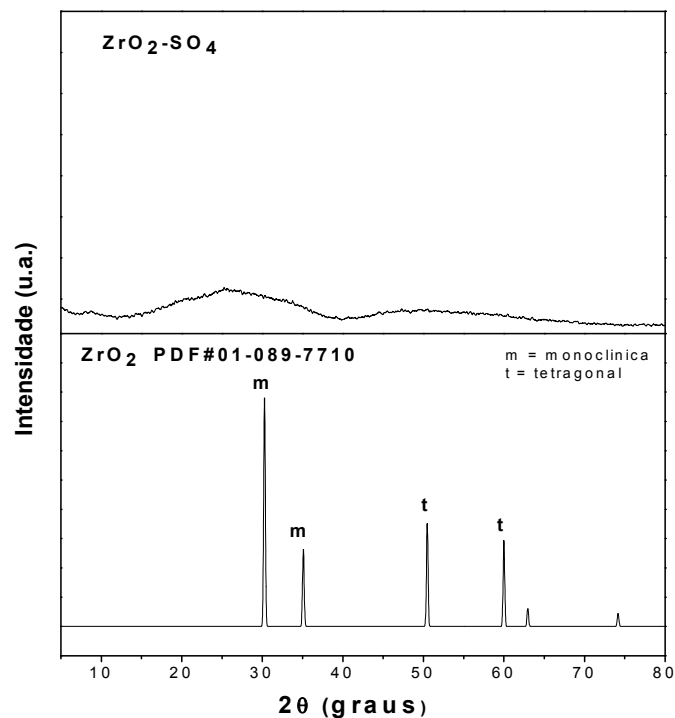


### 5.2.3 - Zircônia Sulfatada ( $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ )

#### 5.2.3.1 - Difração de Raio X

A Figura 20 mostra os difratogramas do padrão de  $\text{ZrO}_2$  (PDF# 01-089-7710) e do catalisador zircônia sulfatada ( $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ) sintetizado pelo método sem solvente, como foi relatado na subseção 4.4.3. No difratograma do  $\text{ZrO}_2$  estão presentes os picos da fase tetragonal e monoclinica [84]. No difratograma do  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$  sintetizado não houve picos. A “ausência de reflexões” indica que a zircônia sulfatada é um material de natureza amorfa [84]. O difratograma é semelhante ao que foi obtido no artigo selecionado [84], mostrando que o método de preparação foi eficiente.

Figura 20 - Difratograma de raios X do catalisador Zircônia Sulfatada ( $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ) e do padrão de  $\text{ZrO}_2$  (PDF# 01-089-7710)



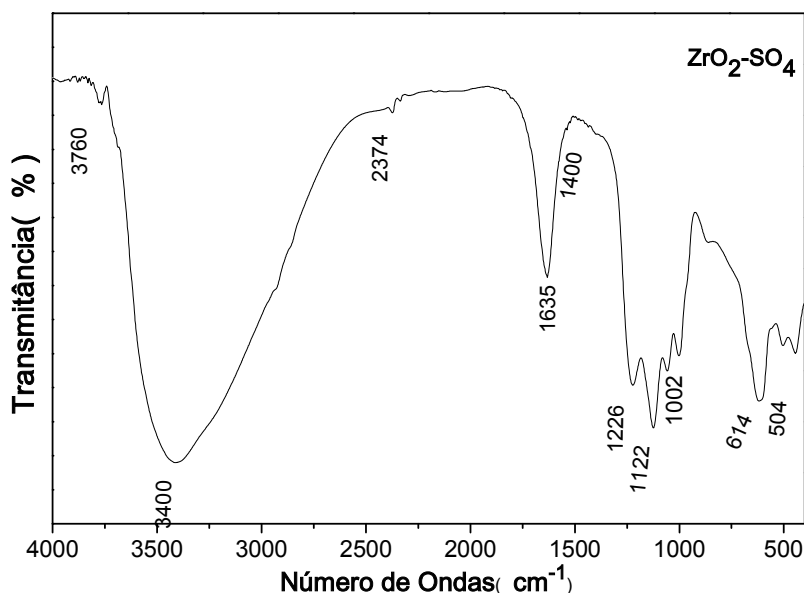
#### 5.2.3.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

No espectro da Figura 21 observa-se “a presença de bandas na região de números de ondas baixos, entre  $750$  e  $550\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas à ligação  $\text{Zr-O}$ ” [319]. Observa-se também uma banda intensa e larga na região entre  $3600$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1635\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas à presença de água nas amostras [319].



A presença de sulfato na  $ZrO_2-SO_4$  é confirmada pelo aparecimento de bandas entre 1400 e 1000  $cm^{-1}$ , que não estão presentes no espectro do  $ZrO$  [319]. Com isso, reforçou-se a hipótese da síntese do catalisador zircônia sulfatada.

Figura 21 - Espectro na região do infravermelho da zircônia sulfatada ( $ZrO_2-SO_4$ )



### 5.2.3.3 - Propriedades texturais por fisissorção de $N_2$

Na Tabela 16 abaixo, encontra-se os valores da área específica, do volume e do diâmetro médio dos poros obtidos para a amostra do catalisador zircônia sulfatada sintetizado e os valores encontrados na literatura. Assim como nos catalisadores sintetizados, percebe-se uma diferença entre todos os valores, em comparação com os resultados encontrados na pesquisa com os da literatura.

Tabela 16 – Área Superficial Específica ( $S_{BET}$ ), Volume de Poro ( $V_P$ ) e Diâmetro de Poro ( $d_P$ ) do catalisador zircônia sulfatada sintetizado e encontrados na literatura

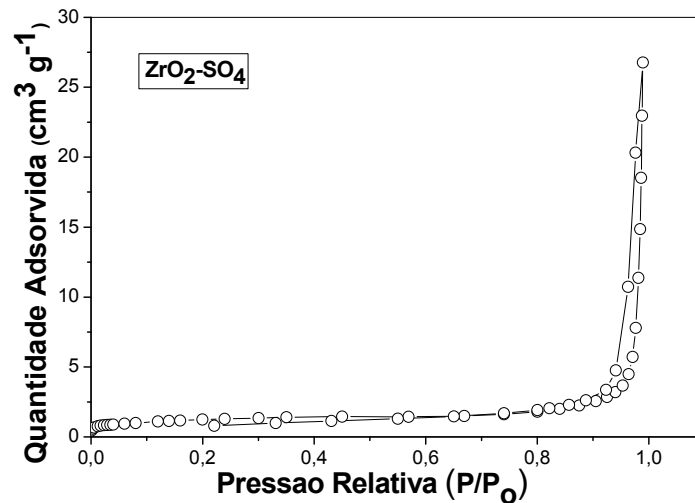
<b><math>ZrO_2-SO_4</math> sintetizado</b>			<b>Literatura</b>		
<b><math>S_{BET}(m^2 g^{-1})^a</math></b>	<b><math>V_P(cm^3 g^{-1})^b</math></b>	<b><math>D_P (nm)^b</math></b>	<b><math>S_{BET}(m^2 g^{-1})^a</math></b>	<b><math>V_P(cm^3 g^{-1})^b</math></b>	<b><math>D_P (nm)^b</math></b>
4,5	0,0414	46,60	12,6 [84]		
			165,1 [321]	0,34 [321]	3,7 [185]
			65 [319]	0,17 [185]	
			145 [185]		

<sup>a</sup> Área superficial pelo método BET

<sup>b</sup> Volume e diâmetro médio de mesoporos pelo método BJH

A Figura 22 mostra a isoterma de adsorção do catalisador sintetizado zircônia sulfatada. A amostra da zircônia sulfatada exibiu isoterma do tipo III, que é típica de materiais não porosos ou macroporosos onde a adsorção ocorre na superfície geométrica das partículas do material ou ainda que o adsorvente não possui estrutura mesoporosa bem definida [51]. Mostrou histerese que pode ser classificado como tipo H3, indicando formação de agregados de partículas e presença de poros de diferentes geometrias, como pratos ou partículas cúbicas com tamanhos uniformes entre si [51].

Figura 22 - Curva de adsorção/dessorção da zircônia sulfatada



### 5.3 - REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

#### 5.3.1 - Reação de transesterificação sem auxílio do ultrassom

A reação de transesterificação sem auxílio do ultrassom foi realizada nas condições experimentais descritas na subseção 4.6.1. O objetivo foi averiguar a conversão em ésteres etílicos obtido nos estudos com agitação mecânica. Com o catalisador CaO, no primeiro teste, ao fazer o monitoramento com a CCD, notou-se que houve conversão. Porém, para confirmação desse resultado, foram realizados mais dois testes com as mesmas condições reacionais. Observou-se que no segundo e no terceiro teste, com o mesmo catalisador, que não houve conversão em ésteres. A causa principal desse resultado possivelmente foi a desativação do catalisador CaO por H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> do ambiente, que já foi relatada em pesquisas anteriores [252, 260, 267].

Os testes realizados com os outros catalisadores não mostraram conversão em biodiesel. Com o catalisador hidrotalcita ( $\text{CoMg}_2\text{Al}$ ) calcinada, usou-se as mesmas condições de temperatura e pressão usadas nos testes com o  $\text{CaO}$  ( $78^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica), porém no artigo selecionado para a pesquisa, a reação foi realizada em reator Parr de aço inoxidável, usando temperatura de  $200^\circ\text{C}$  e a pressão de 25 atm [191]. O levantamento das publicações com o catalisador hidrotalcita (Tabela 03) mostra que, até o momento da investigação, só há duas publicações com estudos de produção de biodiesel usando transesterificação etílica. Uma com o catalisador hidrotalcita  $\text{CoMg}_2\text{Al}$  [191] que foi a escolhida nesta pesquisa e outra com o catalisador  $\text{Ca-Al}$  [202], sendo que este último utilizou condições de temperatura e pressão mais brandas. A maioria dos estudos com o catalisador hidrotalcita na transesterificação com metanol também usou altas temperaturas. Assim, deduz-se que a temperatura e a pressão usadas nesta pesquisa, com agitação mecânica, não foram suficientes para ocorrer a reação de transesterificação etílica.

O teste da reação de transesterificação etílica realizado com o catalisador zircônia sulfatada ( $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ ) e agitação mecânica também não mostrou conversão em biodiesel. Assim como com o catalisador hidrotalcita, o estudo do artigo selecionado utilizou altas temperatura e pressão ( $120^\circ\text{C}$ ; 45 bar). As publicações com pesquisas relativas a produção de biodiesel usando transesterificação etílica com agitação mecânica e o catalisador zircônia sulfatada (Tabela 05) mostraram uso de temperaturas acima do ponto de ebulição do etanol [84, 186, 207], sendo necessário fornecer maior energia na reação. Os testes com o metanol, na sua maioria, também usaram temperaturas altas. Portanto, a temperatura utilizada no teste usando agitação mecânica com este catalisador, pode ser considerada baixa para que ocorra obtenção de biodiesel.

### **5.3.2 - Reações de transesterificação auxiliadas por ultrassom**

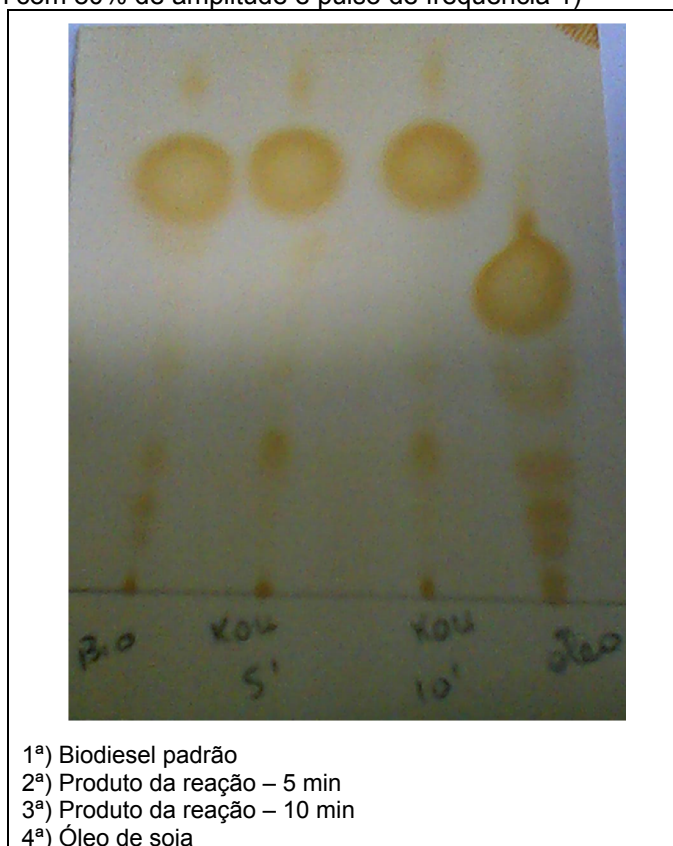
Os testes com transesterificação etílica do óleo de soja com catalisadores heterogêneos auxiliadas por ultrassom é o principal alvo desta pesquisa. Como já foi relatado no capítulo anterior, nos estudos com catalisadores heterogêneos são usados maiores tempo reacional, temperatura e pressão, além de outros parâmetros

reacionais, que dificultam a consolidação deste método na obtenção de biodiesel. Nesta pesquisa foram realizados testes com ultrassom com objetivo de alcançar conversão em biodiesel com melhores condições reacionais. Nas subseções a seguir são relatados esses testes.

#### 5.3.2.1 - Reação de transesterificação com catálise homogênea

Foram feitos testes em tempos de reação de 5 e 10 min, em condições experimentais descritas na subseção 4.6.2.1. A análise do produto obtido foi realizada por CCD segundo o fator de retenção (seção 4.7.1) e mostrou conversão em biodiesel nos dois tempos de reação testados (Figura 23). Comprovou-se assim que o ultrassom tem influência efetiva na transesterificação etílica do óleo de soja com catalisadores homogêneos, usando o equipamento de sonda ultrassônica com potência de 400 W.

Figura 23 – Cromatograma obtido por CCD após reação de transesterificação do óleo de soja com o catalisador homogêneo KOH. (Condições experimentais: 5 e 10 min de reação, ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência 1)



### 5.3.2.2 - Reação de transesterificação com catálise heterogênea

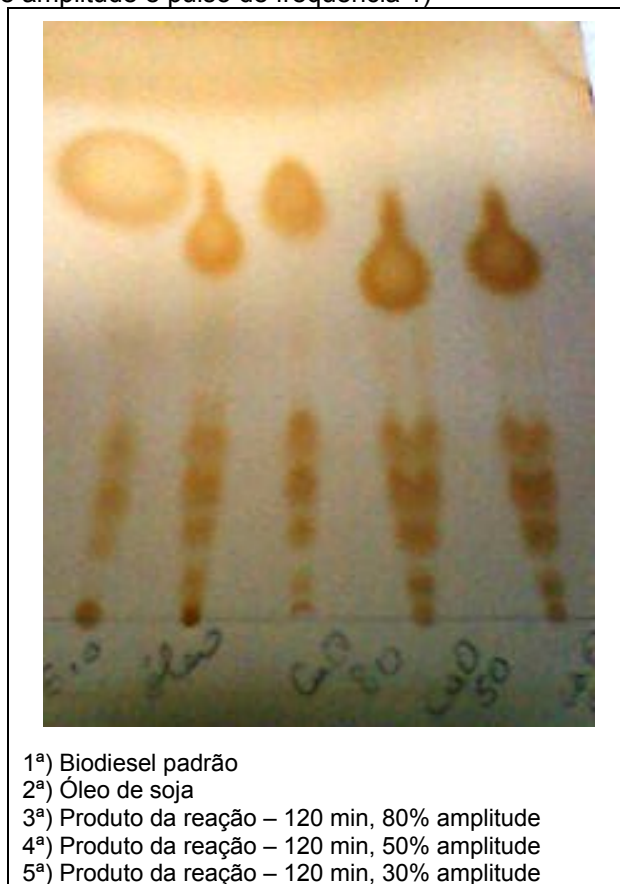
Nesta pesquisa, buscou-se avaliar o uso do ultrassom no auxílio da transesterificação etílica do óleo de soja com catalisadores heterogêneos. Para isso, as condições de preparação dos catalisadores, quantidade de catalisador, proporção álcool/ óleo, foram mantidas segundo os artigos selecionados (Tabela 07) [84, 191,197]. Nos testes, houve variação do tempo e dos parâmetros do ultrassom, na reação. A pressão e a temperatura não foram controladas para atender as condições dos artigos selecionados, porque as mesmas eram elevadas. Foi utilizada pressão atmosférica e a temperatura foi controlada para não prejudicar o desempenho da sonicação na reação.

#### 5.3.2.2.1 - *Variação do tempo de reação*

Foram realizados testes com tempos de 5 a 600 min de reação com os três catalisadores (Tabela 08). Alíquotas da mistura reacional foram coletadas a cada 5 min até 30 min, na tentativa de se traçar o perfil de conversão em ésteres etílicos. Como não houve resultados satisfatórios em biodiesel nesse período, deu-se continuidade nos testes até o tempo de 600 min. As análises passaram a ser feitas em períodos de 30 min e depois passou-se a se fazer em 60 min de reação. Os testes foram realizados até 600 min de reação pois, em um tempo maior não seria uma produção viável, visto que existem publicações com menores tempo de reação e 100% de conversão, além do gasto energético envolvido num processo de maior tempo reacional.

Em apenas um dos testes realizados, com o catalisador CaO, através da análise com CCD, mostrou conversão (Figura 24, 3º produto de reação). As condições nesse teste foram: tempo de reação de 120 min; ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência 1. Vale ressaltar que esse teste foi repetido com o mesmo catalisador, nas mesmas condições, mas não foi observada conversão outra vez.

Figura 24 – Cromatograma obtido por CCD após reação de transesterificação do óleo de soja com o catalisador heterogêneo CaO). (Condições experimentais: 120 min de reação, ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência 1)



#### 5.3.2.2.2 – Efeito da Temperatura

Como foi descrito na fundamentação teórica, a temperatura do meio reacional é um parâmetro que precisa ser controlado porque a intensidade da cavitação é favorecida por temperaturas baixas. O aumento da temperatura provoca uma significativa diminuição do fenômeno cavitacional [107,136,137]. Para ajustar a temperatura, usou-se banho com água gelada e houve dificuldade no controle, pois, quando se aumentava a intensidade do ultrassom na reação, a temperatura do banho aumentava e assim era necessário diminuir essa temperatura. A potência do ultrassom diminuía bastante com o aumento da temperatura, em muitos testes era necessário desligar o equipamento e resfriar o reator com banho de água gelada. Este fato foi relatado por vários pesquisadores que usaram o ultrassom em reações

químicas, afirmando que o aumento da temperatura prejudica a intensidade da cavitação, prejudicando o rendimento da reação [119, 125, 129, 130].

Nos testes realizados, a temperatura variou entre 20 e 75 °C. A maior temperatura atingida (75 °C) foi no teste com o catalisador CaO utilizando-se 50% de amplitude e 0,7 no pulso de frequência de ultrassom em 60 min de reação (Tabela 08), mas a sonicação parou quando atingiu esta temperatura. Em nenhum teste com ultrassom, utilizando a sonda ultrassônica de 400 W, a temperatura de ebulição do etanol foi atingida e/ou ultrapassada.

Analisando-se as temperaturas utilizadas na literatura nos estudos de obtenção de biodiesel com catalisadores heterogêneos e etanol, com agitação mecânica (Tabela 02), percebe-se que a maioria utilizou temperaturas acima do ponto de ebulição do etanol. Assim, pode-se inferir que seria necessário usar uma maior temperatura nos testes com etanol (maior que o ponto de ebulição), o que não foi possível nos testes realizados nesta pesquisa, com ultrassom. Comparando com os estudos realizados com ultrassom, catalisadores heterogêneos e metanol (Tabela 01), percebe-se que a maioria das pesquisas com ultrassom foi realizada em temperatura menor que o ponto de ebulição do metanol (65 °C) e em nenhuma pesquisa ultrapassou o ponto de ebulição.

Como relatado na subseção anterior, em apenas um dos testes realizados, com o catalisador CaO, através da análise com CCD, mostrou conversão. As condições foram: 120 min de reação usando ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência 1. A temperatura da reação variou entre 35 e 40°C, podendo confirmar que em temperatura mais baixa há favorecimento da sonicação, melhorando a formação de bolhas de cavitação e conseqüentemente a velocidade da reação química.

#### *5.3.2.2.3 - Variação da amplitude e pulsos de frequência do ultrassom*

Assim como descrito na fundamentação teórica, é necessário encontrar a intensidade acústica adequada para cada processo sonoquímico. Para isso, variou-se a amplitude e os pulsos de frequência do ultrassom. Em amplitudes elevadas, pode haver diminuição da eficiência de transferência de potência da fonte para o meio e se a quantidade de bolhas for grande, as mesmas podem se juntar e formar bolhas

maiores e mais estáveis, dificultando a passagem de som, além de remover as bolhas menores que são as responsáveis pelo efeito sonoquímico [131]. Diante destas limitações, procurou-se usar menores valores para a amplitude e pulsos de frequência nos testes reacionais, buscando melhoria na conversão em ésteres etílicos.

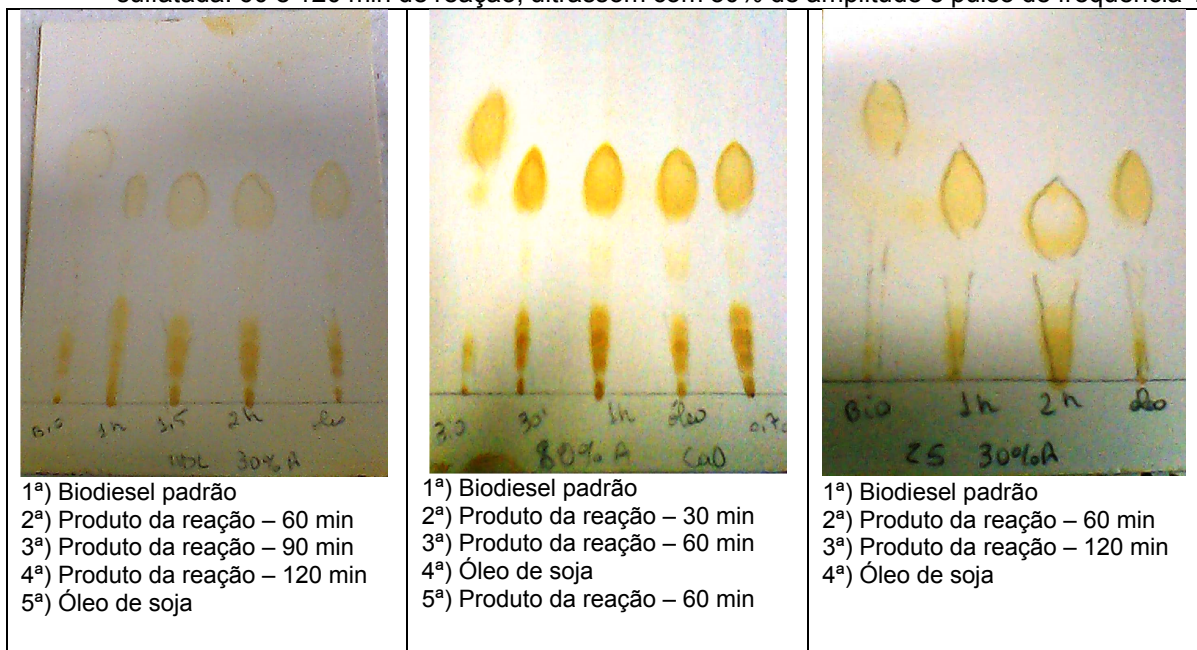
Assim, variou-se a amplitude em 30, 50, 70, 80 e 90% e os pulsos de frequência em 0,4; 0,6; 0,7 e 1 (Tabela 08) para pesquisar a melhor condição reacional na obtenção de biodiesel etílico. Como já foi mencionado, foram testados vários tempos de sonicação na reação (5 a 600 min) e a cavitação era prejudicada quando a temperatura aumentava.

Foi relatado na seção 5.3.2.2.1 que em apenas um teste com o catalisador CaO, nas condições de ultrassom de 80% de amplitude e pulso de frequência igual a 1 e tempo de reação de 120 min, houve conversão em ésteres etílicos. Em todos os outros testes realizados, com os três catalisadores, não foi observada conversão. Com a aplicação da CCD, observou-se que as manchas geradas pela amostra obtida após teste eram idênticas as do óleo de soja demonstrando assim que houve pouca ou nenhuma conversão em ésteres. Na Figura 25 são mostrados exemplos de imagens das placas de CCD obtidas, abaixo das mesmas o nome do que se refere as manchas observadas.

Percebe-se que ainda existe muito que pesquisar sobre uso do ultrassom na síntese de biodiesel com catalisadores heterogêneos. Na literatura, não existe estudo detalhado sobre uso do ultrassom na síntese de biodiesel, principalmente em sistema heterogêneo trifásico, no caso, catalisador sólido, óleo e álcool. Pesquisadores afirmaram que em sistemas heterogêneos com a presença de segunda fase em termos de gás externo ou sólidos, existe resistência adicional em termos de processos de mistura ou de transferência de massa e pode também atenuar significativamente a energia sonora incidente levando a baixar as taxas de dissipação de energia. Assim, sugere-se que a presença de catalisadores sólidos no meio reacional pode ter interferido na eficiência do ultrassom para auxiliar na produção de biodiesel [343].



Figura 25 – Exemplos de cromatogramas obtidos por CCD após reação de transesterificação do óleo de soja com os catalisadores hidrotalcita calcinada, óxido de cálcio e zircônia sulfatada respectivamente. (Condições experimentais: hidrotalcita calcinada: 60, 90 e 120 min de reação, ultrassom com 30% de amplitude e pulso de frequência 1; óxido de cálcio: 30 e 60 min de reação, ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência 1 e 0,7; e zircônia sulfatada: 60 e 120 min de reação, ultrassom com 30% de amplitude e pulso de frequência 1)



Os dados desta pesquisa se forem comparados com os encontrados na literatura, pode-se chegar a algumas ponderações sobre a transesterificação etílica com catalisadores heterogêneos auxiliadas por ultrassom. Analisando-se a literatura, os estudos com obtenção de biodiesel com etanol e catálise heterogênea, percebe-se que a temperatura utilizada na maioria dos estudos é igual ou acima do ponto de ebulição do etanol. E alguns foram realizados em reatores pressurizados ou seja, os estudos foram realizados em condições de altas temperatura e/ou pressão. Nesta pesquisa com ultrassom, não se chegou a 78 °C, temperatura de ebulição do etanol, pois a potência do ultrassom diminuía parando a sonicação e consequentemente a reação. Sugere-se que a potência do ultrassom, nestas condições, não foi suficiente para provocar a transesterificação etílica do óleo com catalisadores heterogêneos.

As condições utilizadas nos estudos com os catalisadores hidrotalcita calcinada e zircônia sulfatada nos artigos selecionados eram elevadas para temperatura e

pressão. O uso do ultrassom não foi suficiente para conversão em biodiesel através da transesterificação etílica com esses catalisadores.

Com o catalisador óxido de cálcio, são utilizadas condições mais brandas para transesterificação etílica e metílica, comparadas aos outros dois catalisadores testados. Na maioria dos estudos realizados não ultrapassa a temperatura de ebulição dos alcoóis (Tabela 04).

É necessária uma atenção especial ao etanol, pois o mesmo possui uma cadeia mais longa sendo menos reativo que o metanol, necessitando-se aplicar maiores temperaturas e excessos do etanol para se obter a mesma conversão que as reações conduzidas com metanol. Quanto mais ramificada é a cadeia carbônica e mais perto estiverem as hidroxilas no álcool, haverá impedimento estérico devido ao ácido carboxílico e ao álcool [332]. O etanol é uma molécula maior, por isso, é esperado um ataque nucleofílico mais lento ao carbocátion na reação com o mesmo, gerando taxas de reação menores do que aquelas com o metanol [93]. Entretanto, a principal dificuldade do uso de etanol na síntese de biodiesel é a presença de água pois o etanol é muito higroscópico. A água presente no etanol interfere na reação, reduzindo a quantidade de produto e propiciando a formação de emulsão na mistura dos ésteres devido à saponificação do óleo vegetal [5, 9].

Na transesterificação etílica, tanto com catalisadores básicos como ácidos, um ponto importante é a quantidade considerável de água no meio reacional. É necessário um meio anidro na catálise ácida, pois a presença de água pode provocar a hidrólise dos triglicerídeos, a formação competitiva de ácidos carboxílicos, diminuindo o rendimento em ésteres etílicos [176]. Na catálise ácida e básica existe a necessidade de um meio reacional anidro para evitar formação de sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam formando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação [5, 9]. Na pesquisa teve-se o cuidado de usar reagentes anidros, porém sabe-se que pode ter contaminação por água do ambiente.

#### *5.3.2.2.4 - Variação da ordem de adição dos reagentes*

Não houve alteração nos resultados com a variação da ordem de adição dos reagentes. Como não teve mudança, usou-se na maioria dos testes a ordem óleo + álcool + catalisador, uma vez que a adição do catalisador por último, diminuía a possibilidade do mesmo se depositar no fundo do reator antes do início da sonicação.

#### *5.3.2.2.5 - Planejamento experimental para uso do catalisador CaO*

Buscando avaliar de forma mais precisa a influência dos parâmetros do ultrassom na conversão em biodiesel na reação de transesterificação etílica do óleo de soja usando o catalisador CaO, foi realizado um planejamento experimental. Conforme descrito na subseção 4.6.2.2.4 com o planejamento experimental procurou-se estudar a influência dos seguintes fatores (I) amplitude do ultrassom, (II) pulsos de frequência do ultrassom e (III) tempo de sonicação, com este catalisador.

Somente com o catalisador CaO foi realizado planejamento de experimentos porque foi mostrada conversão em um dos testes com o mesmo, como relatado nas seções anteriores. O CaO foi utilizado de forma fresca, logo após a calcinação, na transesterificação etílica auxiliada por ultrassom.

Apesar dos testes terem sido realizados com catalisador fresco e tendo o cuidado de não deixá-lo em contato com o ambiente por muito tempo, armazenando-o em dessecador a vácuo, em nenhum dos testes do planejamento experimental, segundo análise CCD, observou-se conversão em ésteres etílicos. Possivelmente o CaO foi desativado [252, 342]. Na subseção seguinte é mostrado, através de caracterização do catalisador por DRX, que o mesmo continha moléculas de água.

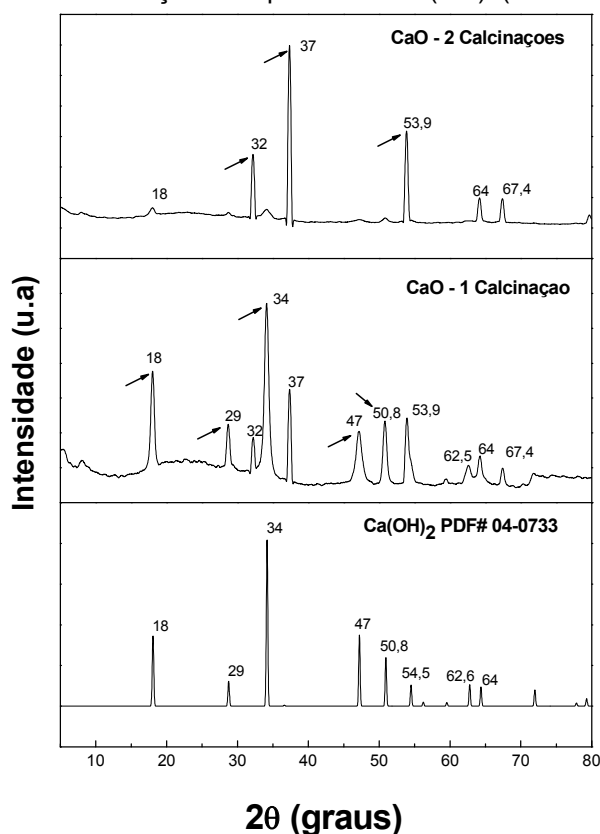
Assim, como não foi mostrada conversão em nenhum dos testes realizados no planejamento experimental, não foi possível verificar a influência dos parâmetros de ultrassom na transesterificação etílica do óleo de soja, auxiliada com ultrassom, usando o catalisador CaO.

#### *5.3.2.2.6 - Reação após tratamento térmico do catalisador CaO calcinado*

O catalisador CaO após calcinação era armazenado em dessecador até o momento do uso na síntese de biodiesel. Como só houve conversão em apenas um dos testes, resolveu-se fazer outra calcinação buscando eliminar moléculas de H<sub>2</sub>O e

CO<sub>2</sub> da superfície do catalisador. Após nova calcinação (700 °C por 2 h [252]), o mesmo foi utilizado numa reação de transesterificação etílica com óleo de soja. Foi feita uma análise por DRX do catalisador antes e após nova calcinação. A Figura 26 mostra os difratogramas com o catalisador CaO com 1 e 2 calcinações e mostra também o difratograma padrão do Ca(OH)<sub>2</sub> (PDF#04-0733) para comparação dos picos.

Figura 26 – Difratogramas de raios X do CaO antes e após nova calcinação e do padrão de Ca(OH)<sub>2</sub> (PDF#04-0733)



Na Figura 26, percebe-se no difratograma do CaO após a 1<sup>a</sup> calcinação, muitos picos de Ca(OH)<sub>2</sub> em  $2\theta = 18^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $47^\circ$  e  $50,8^\circ$  [160, 196, 281]. Esses picos desapareceram após a 2<sup>a</sup> calcinação. Os picos vistos no difratograma com duas calcinações, em  $2\theta = 32^\circ$ ,  $37^\circ$  e  $53,9^\circ$  foram caracterizados como CaO [160, 196, 281]. Vale salientar que este catalisador é o mesmo que foi analisado por DRX e que é mostrado na Figura 17, logo após a 1<sup>a</sup> calcinação do mesmo. Com a segunda calcinação, foi confirmado que o CaO pode ser recuperado com uma nova calcinação. Entretanto, no teste com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja continuou não tendo resultado em ésteres etílicos. É possível que o CaO, outra vez,



Tabela 17 - Tempos de retenção dos componentes do biodiesel (Adaptado)

Tempo retenção [min]	Nome do componente
4,442	Glicerina
5,159	1,2,4-Butanotriol (ISTD)
15,53	Monoglicerídeos totais
18,95	Tricaprina (ISTD)
20,31	Diglicerídeos totais
22,44	Triglicerídeos totais

Fonte: ASTM D-6584 [344].

As Figuras 28, 29 e 30 mostram os cromatogramas obtidos em testes preliminares com os catalisadores hidrotalcita calcinada, óxido de cálcio e zircônia sulfatada respectivamente. As condições reacionais para os três catalisadores foram: 30 min de reação, ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência 1. A proporção álcool/óleo, as quantidades de catalisador estão mostradas na Tabela 07.

Figura 28 – Cromatograma da mistura reacional obtida com transesterificação etílica do óleo de soja com o catalisador hidrotalcita calcinada

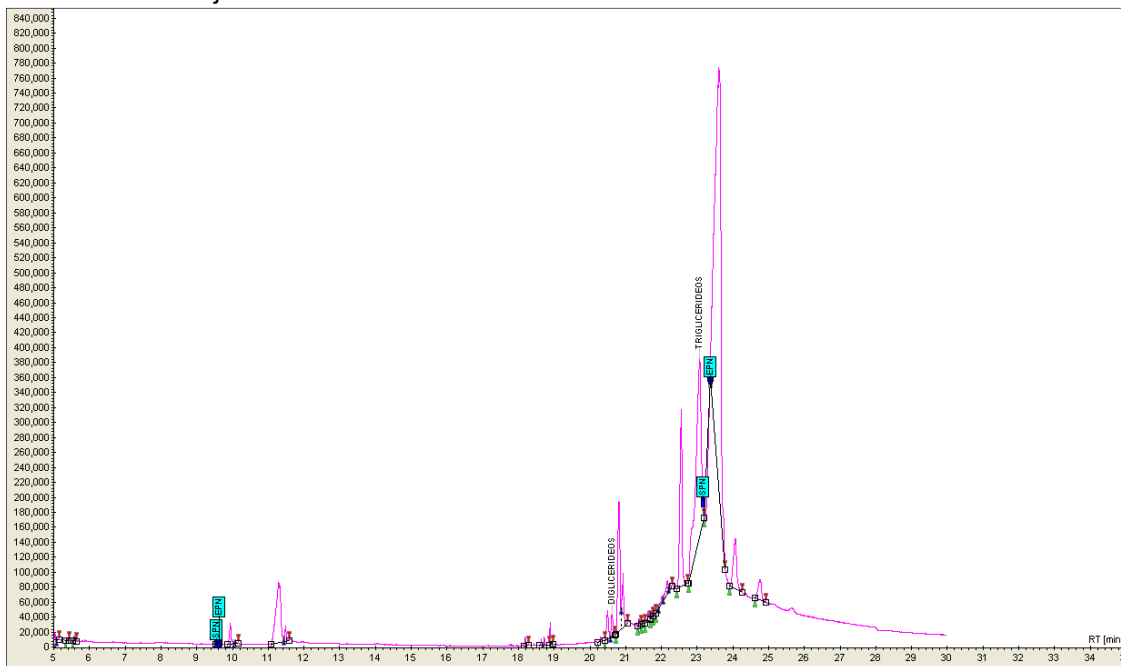


Figura 29 – Cromatograma mistura reacional obtida com transesterificação etílica do óleo de soja com o catalisador óxido de cálcio

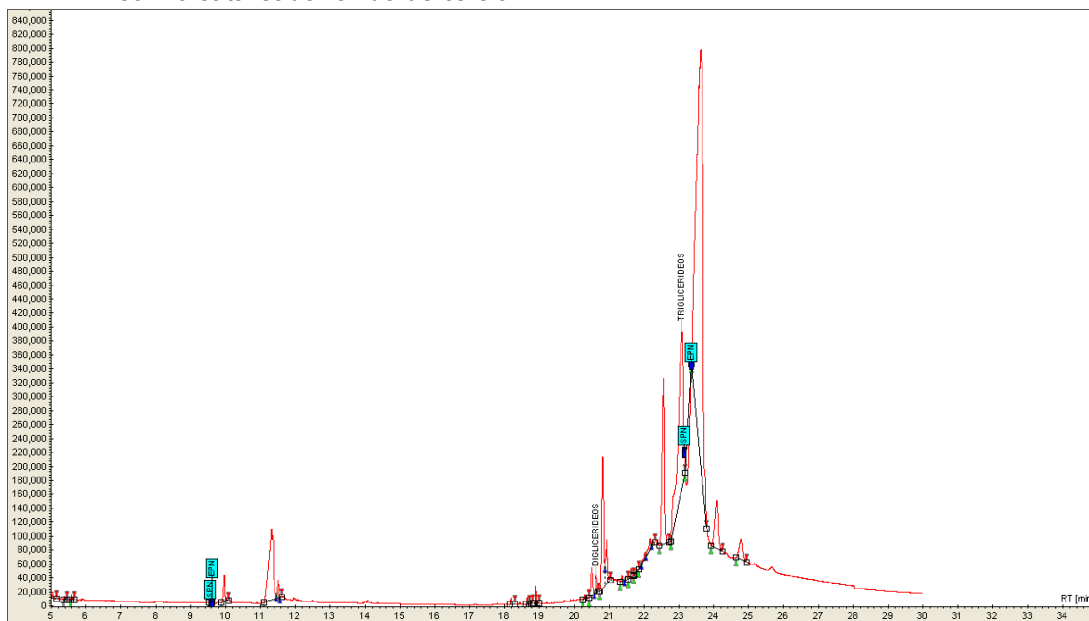
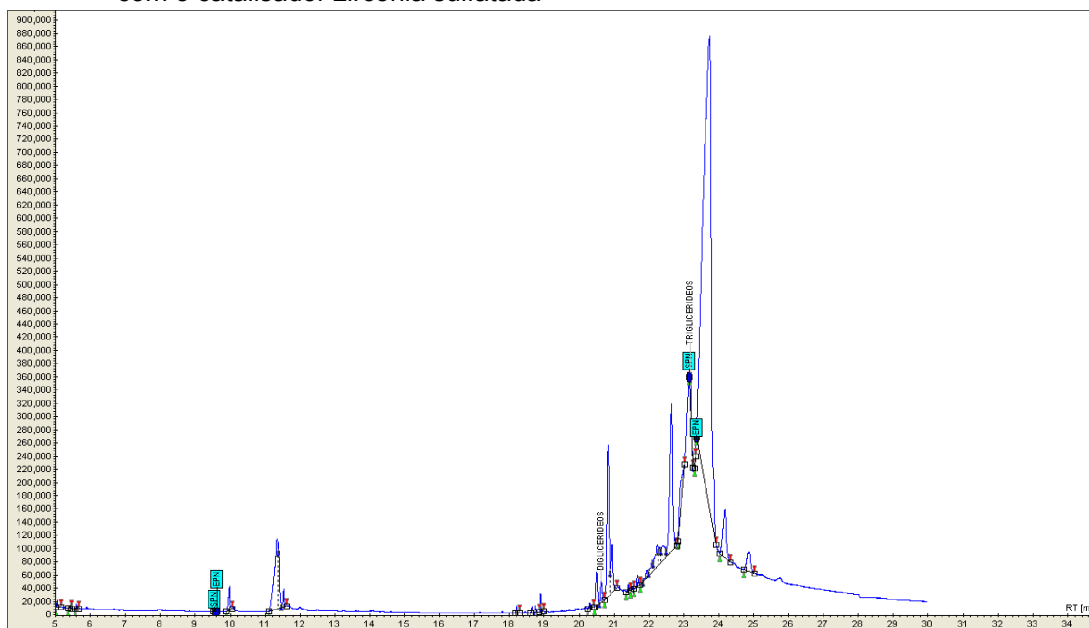


Figura 30 – Cromatograma mistura reacional obtida com transesterificação etílica do óleo de soja com o catalisador zircônia sulfatada



Comparando os cromatogramas das Figuras 28, 29 e 30, obtidos na pesquisa, com o cromatograma padrão de biodiesel (Figura 27), e os dados da Tabela 17, percebe-se que não houve conversão do triglicerídeo em biodiesel. O pico gerado em torno do tempo de 11 min não pode ser considerado um éster, pois que sua

intensidade é muito pequena e não ocorreu a formação de uma terceira fase, identificando a formação de glicerina, que seria um segundo produto característico de uma reação de transesterificação [176]. Além disso, nota-se a grande quantidade de triglicerídeos não reagidos em torno do tempo de retenção de 22 min.

## 5.4.2 – Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho

### 5.4.2.1 - Espectros da amostra obtida na reação com catalisador homogêneo

A Figura 31 mostra os espectros de FTIR do óleo de soja, do biodiesel padrão e do biodiesel obtido com a transesterificação etílica do óleo de soja com catalisador homogêneo e com auxílio do ultrassom. Para efeito de identificação, a Tabela 18 apresenta os valores das bandas de absorção obtidas a partir dos espectros dessas três amostras, mostradas na Figura 31, relacionados aos respectivos grupos funcionais característicos do óleo de soja e do biodiesel.

Figura 31 - Espectros na região do infravermelho do óleo de soja, biodiesel padrão e amostra obtida com o catalisador homogêneo e ultrassom

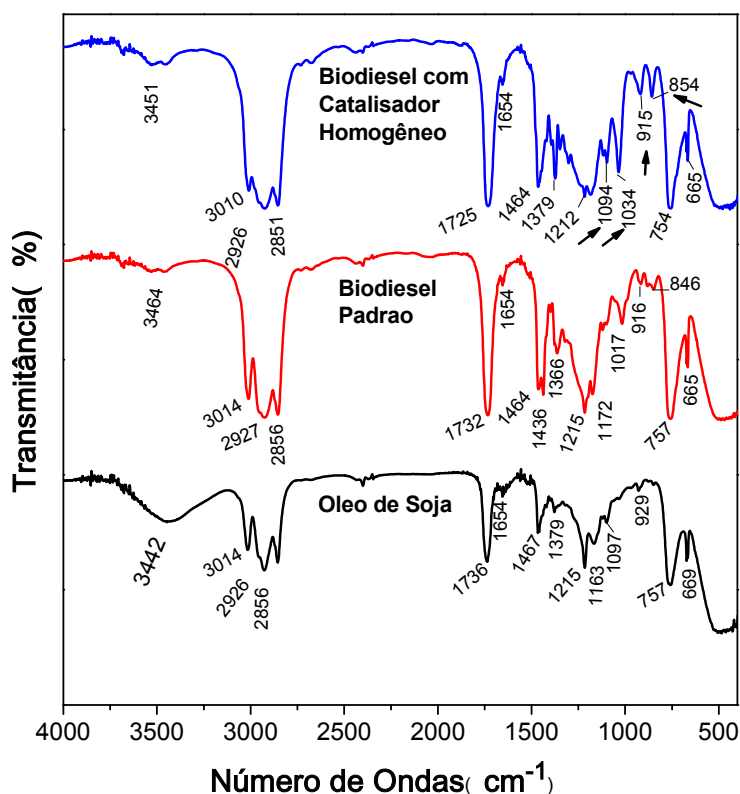




Tabela 18 – Valores de absorção dos espectros de infravermelho do óleo de soja, biodiesel padrão e biodiesel etílico obtido com catalise homogênea e ultrassom

Bandas (cm <sup>-1</sup> )			Intensidade	Atribuição
Óleo de soja	Biodiesel Padrão	Biodiesel /Catálise homogênea		
3442	3464	3451	Muito Fraca	v O-H
3014	3014	3010	Muito forte	(v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> )
2926	2927	2926	Muito forte	(v <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> )
2856	2856	2851	Muito forte	(v <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> )
1736	1732	1725	Muito forte	(v <sub>as</sub> C=O)
1657	1654	1654	Fraca	(v <sub>as</sub> C=C)
1464	1464	1467	Média	(δ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> )
1379	1366	1379	Média	(δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub> )
1215	1215	1212	Média	(v <sub>as</sub> C-O)
1163	1172	1194	Forte	(v <sub>as</sub> C-O)
1097	-	1094	Média	(v <sub>as</sub> C-O)
-	-	1034	Fraca	ρ CH <sub>2</sub>
-	916	915	Muito Fraca	ρ CH <sub>2</sub>
-	846	854	Muito Fraca	ρ CH <sub>2</sub>
757	757	723	Fraca	ρ CH <sub>2</sub>
669	665	665	Fraca	ρ CH <sub>2</sub>

Fonte: SILVERSTEIN, BASSIER e MORRIL, 1994 apud SILVA, 2005 [176] (Adaptado)

As condições reacionais para o biodiesel obtido através do catalisador homogêneo KOH foram: razão molar álcool/óleo de 24:1, massa do catalisador de 1% em relação a massa do óleo, 5 min de reação, auxiliada por ultrassom com sonda de 400W de potência, 25KHz de frequência, pulso de frequência 1 e 80% de amplitude.

O biodiesel é composto por uma mistura de ésteres de ácidos graxos alquílicos, não é um produto simples. A intensidade das bandas características do biodiesel e do óleo de soja são muito semelhantes. Analisando-se todos os espectros da Figura 31 observou-se que:

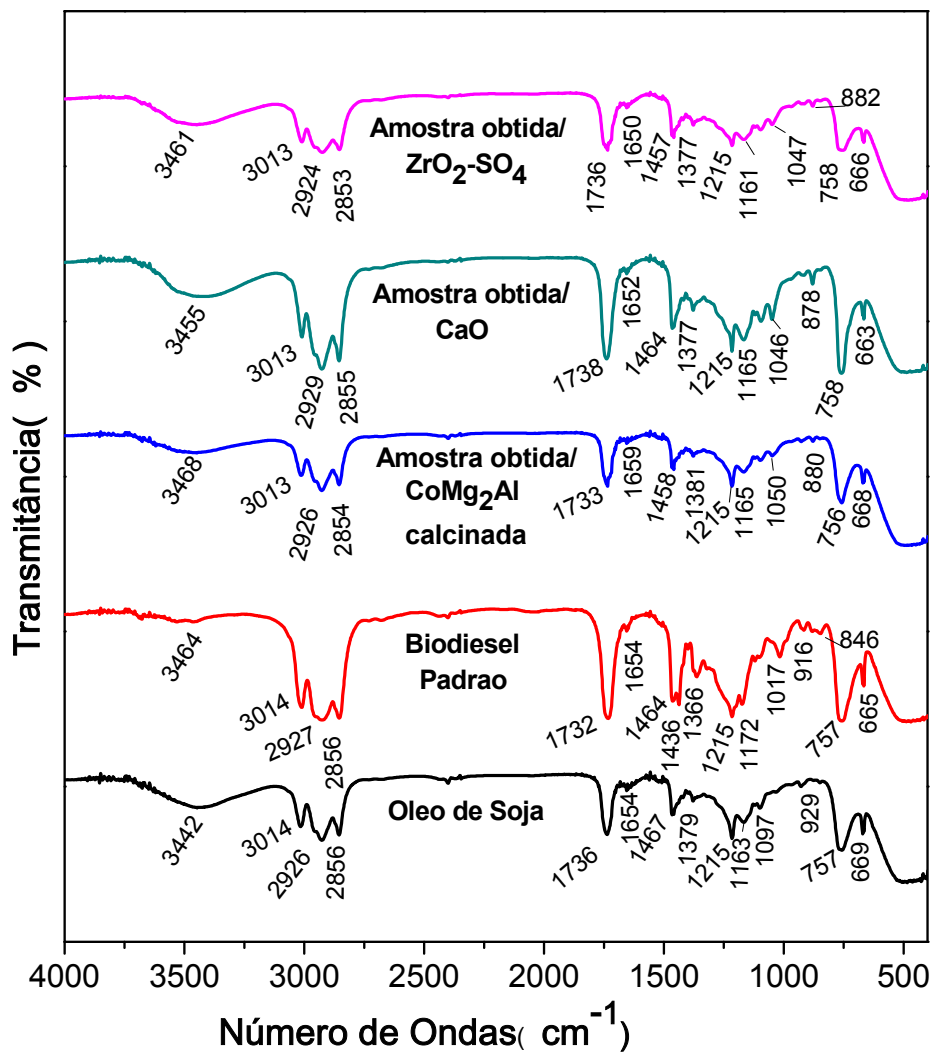
- As bandas que apareceram entre 3464-3442 cm<sup>-1</sup> são referentes à vibração de estiramento da ligação O-H. Essas bandas foram largas devido ao grupo hidroxila está participando de ligações hidrogênio intermoleculares, ou seja, a hidroxila não estava “livre”. A intensidade foi muito fraca, indicando que o óleo e os biodieseis possuíam baixo teor de água [176].

- As bandas que aparecem entre 3014-2851  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1464-1366  $\text{cm}^{-1}$  referem-se, à faixa de radiação onde ocorrem vibrações de estiramento do tipo carbono-hidrogênio (C-H).
- Na região entre 1736 a 1725  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se banda com intensidade muito forte característica do estiramento C=O, podendo ser do grupo éster.
- Em 1654  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se a banda com intensidade fraca referente a deformação axial assimétrica do C=C.
- Na banda de absorção de intensidade média compreendida na região entre 1467 a 1464  $\text{cm}^{-1}$  atribui-se à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno.
- Na região do espectro entre 1379 a 1366  $\text{cm}^{-1}$  com banda de intensidade média aparecem as vibrações referentes à deformação angular simétrica do C-H do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ).
- As bandas entre 1215 a 1212  $\text{cm}^{-1}$ , 1194 a 1163  $\text{cm}^{-1}$  e 1097 a 1094  $\text{cm}^{-1}$ , com intensidade moderadas são atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados de C-O dos ésteres.
- Nas regiões dos espectros as bandas entre 757 a 754  $\text{cm}^{-1}$  e 669 a 665  $\text{cm}^{-1}$ , de fraca intensidade são atribuídas à deformação angular assimétrica no plano do  $\text{CH}_2$ , onde todos os grupos metilenos se deformam nesta região [176].
- No espectro dos ésteres etílicos aparece a banda 1034  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas entre 916-915  $\text{cm}^{-1}$  e 854-846  $\text{cm}^{-1}$  com fracas intensidades que são atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos da ligação C-O (LOPES, 1983 apud SILVA, 2005 [176]. Essas bandas não foram observadas nos espectros do óleo de soja, nem dos ésteres metílicos, pois são bandas características dos ésteres etílicos [176].

#### 5.4.2.2 - Espectros das amostras obtidas na reação com os catalisadores heterogêneos

Na Figura 32, são apresentados os espectros de infravermelho das amostras obtidas nos testes com a transesterificação etílica do óleo de soja com os três catalisadores (hidrotalcita calcinada, óxido de cálcio e zircônia sulfatada), comparados ao do óleo de soja e ao biodiesel padrão. As condições reacionais para os três catalisadores foram: 2 h de reação, ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência 1. A proporção álcool/óleo, as quantidades de catalisador estão mostradas na Tabela 07.

Figura 32 - Espectros na região do infravermelho do óleo de soja, biodiesel padrão e das amostras obtidas com os catalisadores heterogêneos e ultrassom



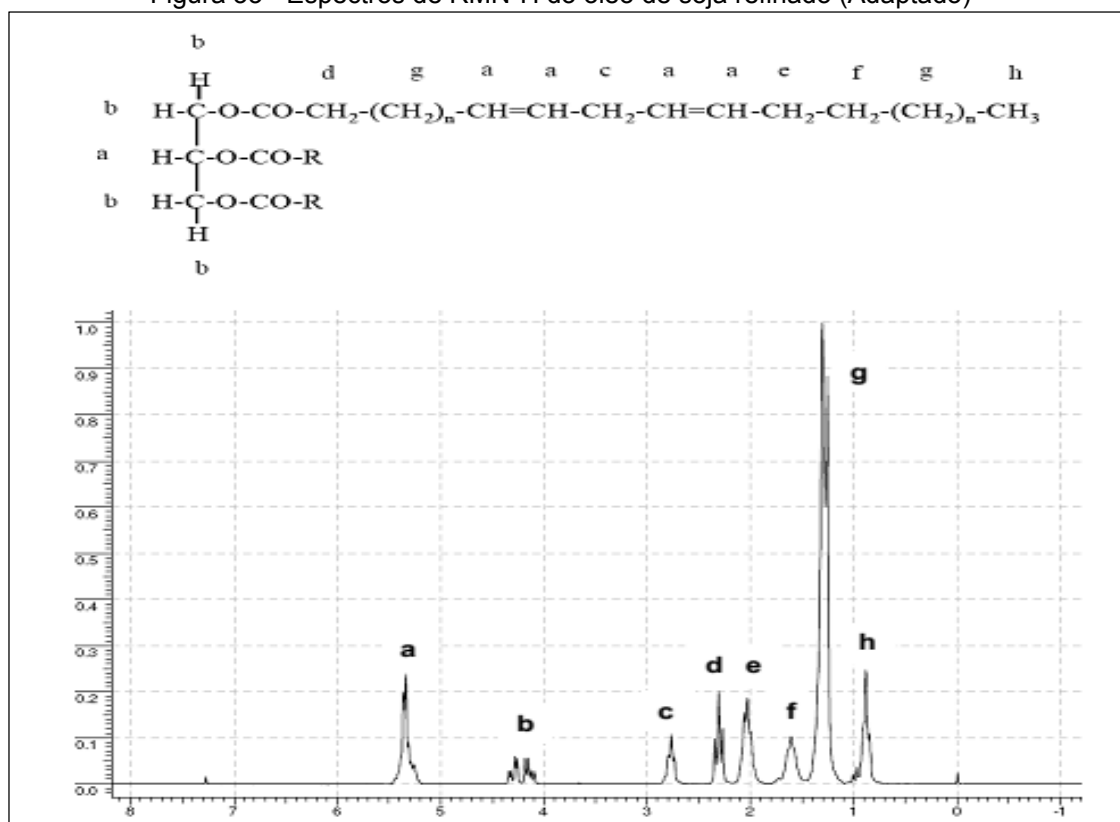
Na Figura 32, praticamente tem-se as mesmas bandas do gráfico da Figura 31, porém nota-se que os espectros das amostras obtidas com os catalisadores heterogêneos não mostram as bandas a 1034, 916 e 846  $\text{cm}^{-1}$  que, segundo a literatura, são bandas características dos ésteres etílicos [176]. Percebe-se assim que não houve conversão em biodiesel etílico nos testes realizados.

### 5.4.3 – Análise por espectrometria de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ )

#### 5.4.3.1 - Espectros de RMN $^1\text{H}$ das amostras obtidas na reação com catalisador homogêneo

A Figura 33 mostra um espectro de RMN $^1\text{H}$  do óleo de soja refinado e na Tabela 19 são mostrados os sinais dos espectros de RMN $^1\text{H}$  do óleo de soja e ésteres etílicos, encontrados na literatura.

Figura 33 - Espectros de RMN $^1\text{H}$  do óleo de soja refinado (Adaptado)



Fonte: OLIVEIRA, 2010 [345]

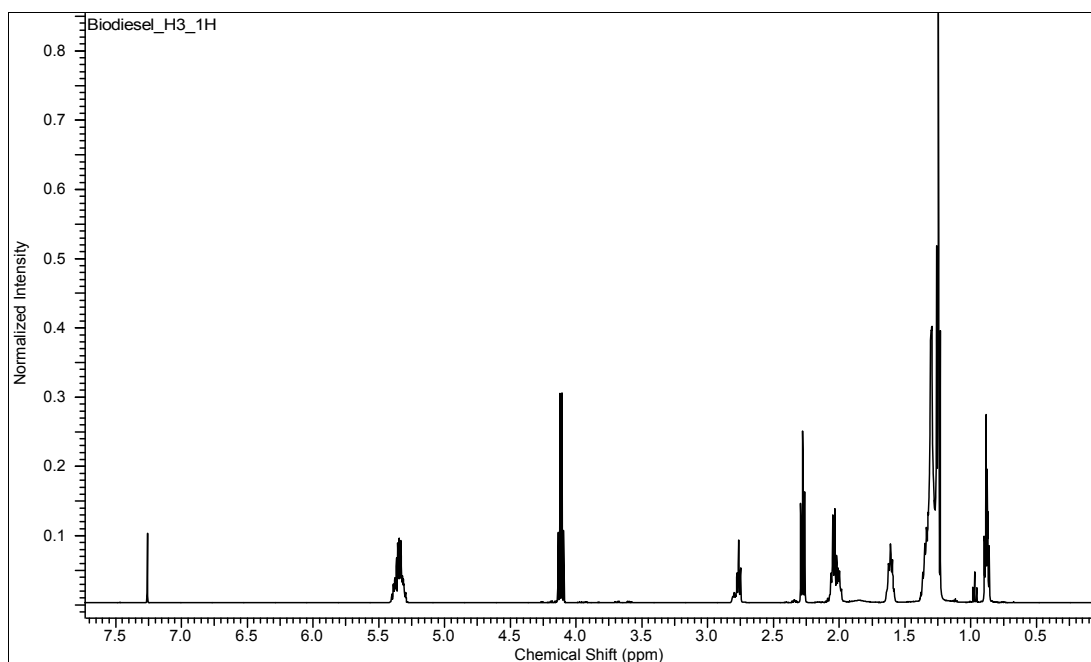
Tabela 19 – Sinais dos espectros de RMN<sup>1</sup>H do óleo de soja e ésteres etílicos

Deslocamento $\delta$ (ppm)		Sinal	Hidrogênio	Grupo Funcional
Óleo de soja	Ésteres etílicos			
0,7 – 0,9	0,8 – 1,0	Hh	CH <sub>3</sub> -C	metila terminal
1,1 – 1,4	1,2 – 1,4	Hg	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	metilênicos
1,5 – 1,7	1,5 – 1,75	Hf	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-	metilênicos- $\beta$
1,9 – 2,1	1,9 – 2,1	He	=CH-CH <sub>2</sub>	metilênicos alílicos
2,2 – 2,4	2,2 – 2,4	Hd	-CH <sub>2</sub> -COO-	metilênicos $\alpha$ -carboxílicos
2,6 – 2,9	2,6 – 2,9	Hc	=CH-CH <sub>2</sub> -CH=	dialil-metilênicos
4,0 – 4,4	-	Hb	-CH <sub>2</sub> -OCOR-	metilênicos do glicerol
-	4,05 – 4,20	Hb <sub>2</sub>	-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	metilênicos e metil da etila
5,25 – 5,45	5,25 – 5,45	Ha	-CHOCOR -CH=CH-	metínico do glicerol e olefínicos

Fonte: OLIVEIRA, 2010 [345]; SATYARTHI, SRINIVAS e RATNASAMY, 2009 [346]

A Figura 34 mostra o espectro de RMN<sup>1</sup>H do biodiesel etílico obtido com a transesterificação etílica do óleo de soja com catalisador homogêneo, auxiliado por ultrassom. Este teste foi descrito na seção 4.6.2.1 e nas outras análises foi constatada a conversão do óleo de soja em ésteres etílicos. Com a análise por RMN<sup>1</sup>H também foi comprovado este resultado.

Figura 34 - Espectros de RMN<sup>1</sup>H do biodiesel etílico obtido com a transesterificação etílica do óleo de soja com catalisador homogêneo, auxiliado por ultrassom



Fazendo-se comparação entre o espectro do biodiesel etílico (Figura 34) obtido nesta pesquisa com o do óleo de soja (Figura 33) e os dados da Tabela 19, percebe-se que o sinal referente aos metilênicos do glicerol que está no espectro do óleo no deslocamento entre 4 a 4,5 ppm, desaparece no espectro do biodiesel etílico. No espectro do biodiesel etílico também se ver um quarteto bem definido no deslocamento entre 4,05 a 4,20 ppm que é referente a hidrogênios metilênicos da etoxila.

#### 5.4.3.2 - Espectros de RMN<sup>1</sup>H das amostras obtidas na reação com catalisadores heterogêneos

As Figuras a seguir (35, 36 e 37) mostram espectros de RMN<sup>1</sup>H de amostras obtidas nos testes realizados com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja com os catalisadores heterogêneos, auxiliadas por ultrassom. As condições reacionais para os três catalisadores foram: 2 h de reação, ultrassom com 80% de amplitude e pulso de frequência 1. A proporção álcool/óleo, as quantidades de catalisador foram mostradas na Tabela 07.

Figura 35 - Espectros de RMN<sup>1</sup>H da amostra obtida no teste com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja usando o catalisador hidrotalcita calcinada, auxiliado por ultrassom

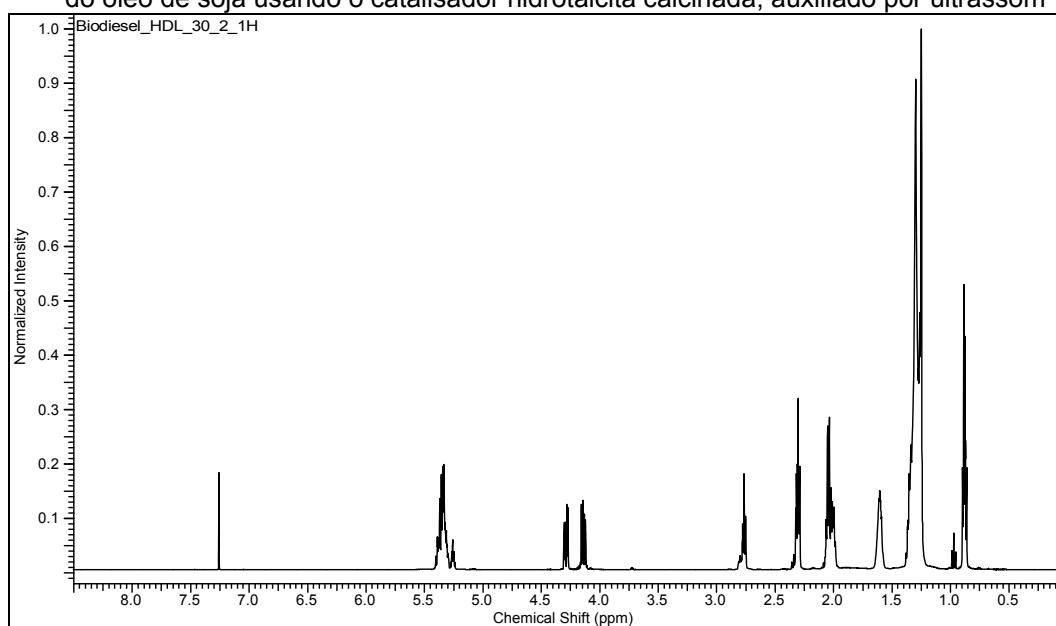


Figura 36 - Espectros de RMN<sup>1</sup>H da amostra obtida no teste com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja usando o catalisador óxido de cálcio, auxiliado por ultrassom

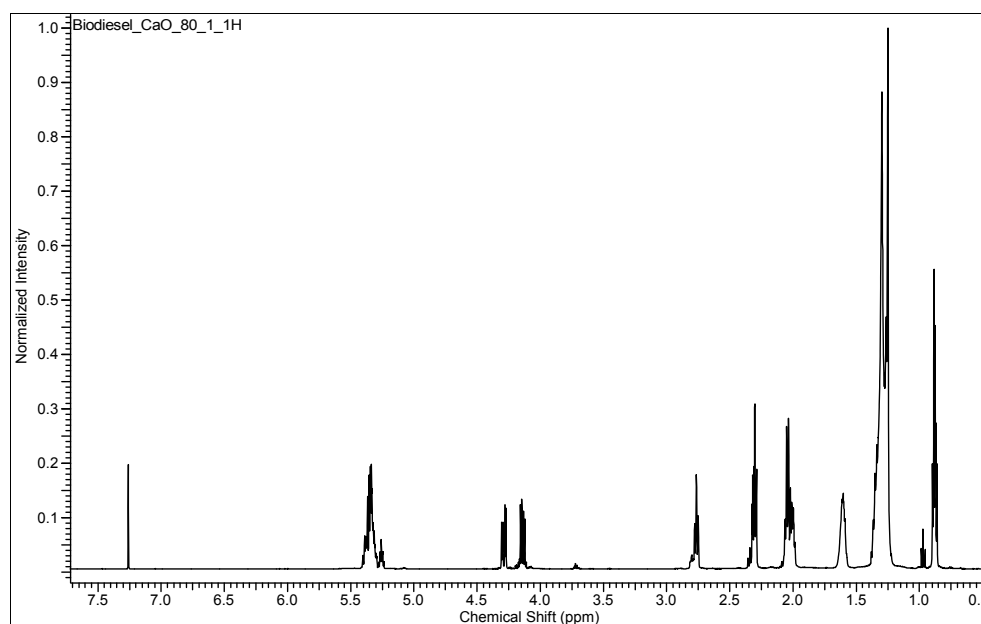
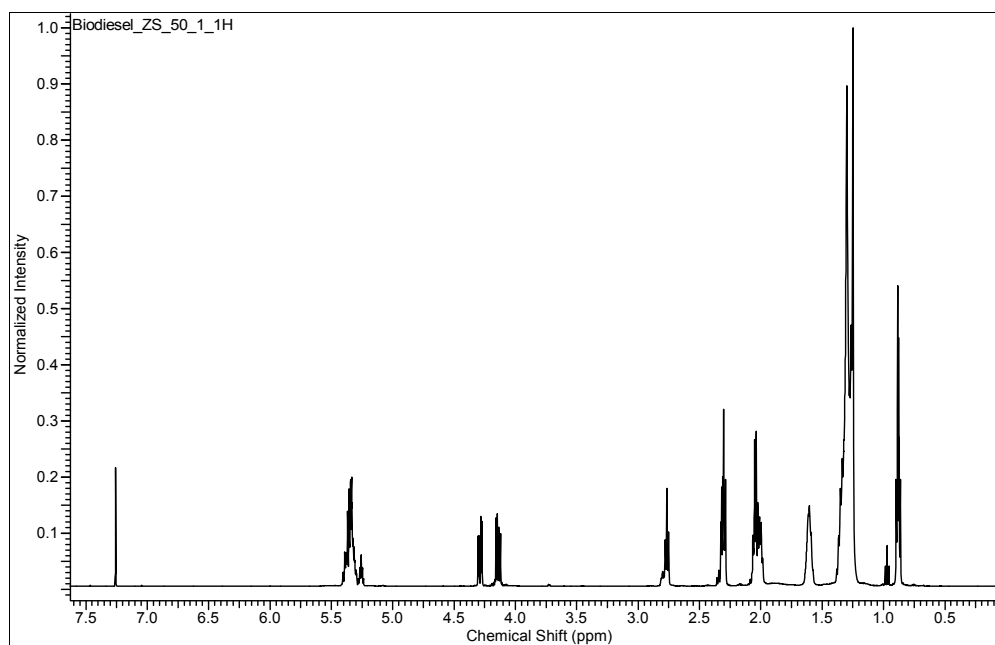


Figura 37 - Espectros de RMN<sup>1</sup>H da amostra obtida no teste com a reação de transesterificação etílica do óleo de soja usando o catalisador zircônia sulfatada, auxiliado por ultrassom



Analisando os espectros de RMN<sup>1</sup>H obtidos dos testes com reação de transesterificação etílica do óleo de soja usando os catalisadores heterogêneos,

auxiliados por ultrassom (Figuras 35, 36 e 37) através da comparação com os espectros do biodiesel etílico (Figura 34), do óleo de soja (Figura 33) e os dados dos sinais da Tabela 19, comprova-se que não houve conversão em biodiesel etílico.

O sinal referente aos metilênicos do glicerol que está no espectro do óleo no deslocamento entre 4 a 4,5 ppm, também está presente em todos os três espectros das amostras obtidas. Não aparece o sinal característico do biodiesel etílico que é um quarteto no deslocamento entre 4,05 a 4,20 ppm, referente a hidrogênios metilênicos da etoxila.

## 5.5 - ANÁLISE DOS CATALISADORES APÓS ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

### 5.5.1 - Caracterização dos catalisadores após reação

Após utilização dos catalisadores nas reações de transesterificação, os mesmos foram restaurados conforme descrito na seção 4.8, e novamente caracterizados por DRX e FTIR. O objetivo foi identificar possíveis alterações em suas estruturas.

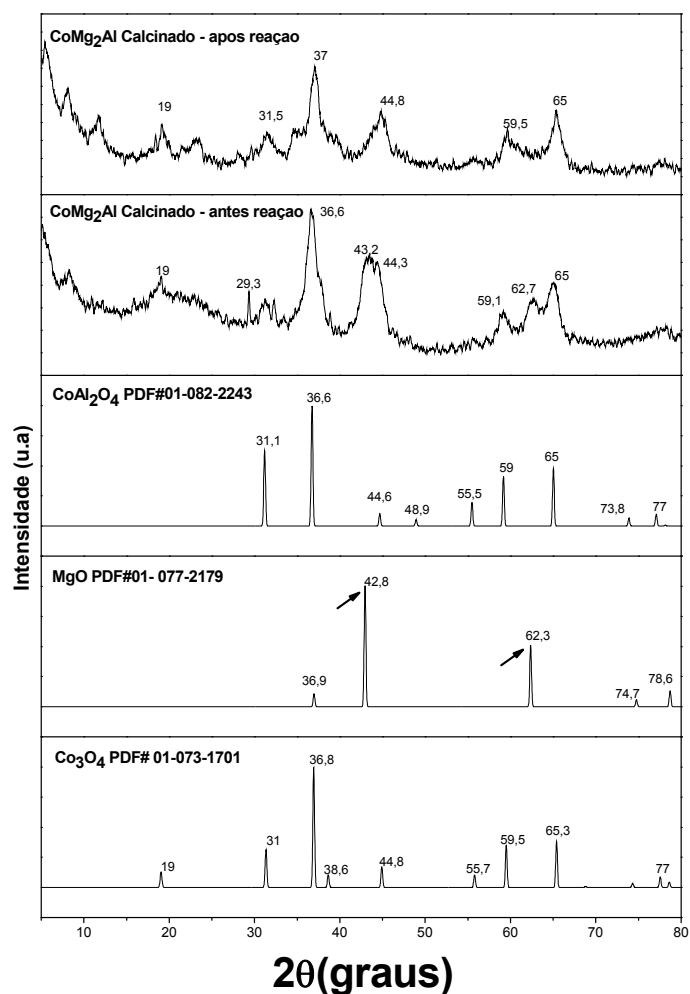
#### 5.5.1.1 - Hidrotalcita (CoMg<sub>2</sub>Al-HDL) calcinada

A Figura 38 apresenta os difratogramas do catalisador CoMg<sub>2</sub>Al-HDL calcinado, antes e após uso na transesterificação etílica do óleo de soja com auxílio do ultrassom e os padrões de seus precursores: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PDF# 01-073-1701), MgO (PDF#01-077-2179) e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#01-082-2243).

Comparando os difratogramas da Figura 38, antes e após utilização nos testes na reação de transesterificação, com os difratogramas de seus precursores, percebe-se que houve modificação na estrutura do catalisador, sugerindo perdas dos picos relativos ao MgO ( $2\theta = 42,8^\circ$  e  $62,3^\circ$ ) [191, 236]. Com isso pode-se sugerir diminuição da atividade do catalisador e/ou lixiviação das espécies para o produto reacional.

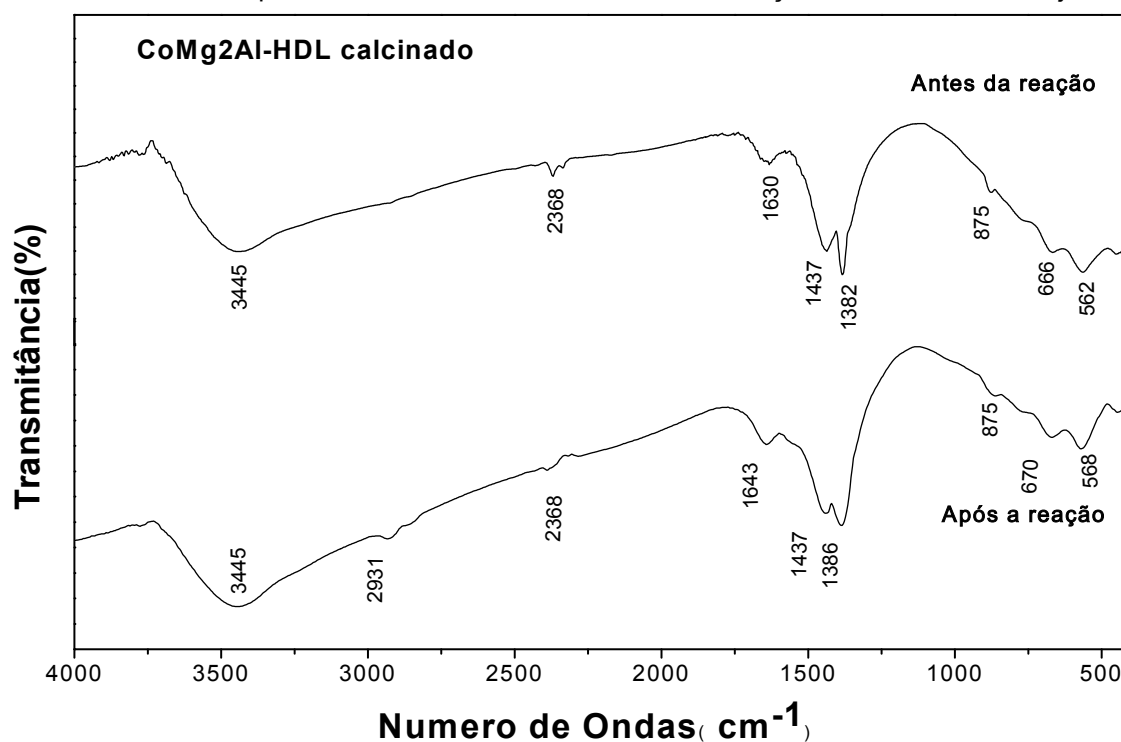


Figura 38 – Difratomogramas de raios X do  $\text{CoMg}_2\text{Al}$ -HDL antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja e dos padrões de seus precursores  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF# 01-073-1701),  $\text{MgO}$  (PDF#01-077-2179) e  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ (PDF#01-082-2243)



A Figura 39 apresenta o espectro na região do infravermelho do  $\text{CoMg}_2\text{Al}$ -HDL calcinado, antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja por ultrassom. Analisando-se os mesmos, percebe-se diminuição na intensidade da transmitância em algumas bandas e pequeno deslocamento das mesmas, após uso do catalisador na reação. Assim, com esta análise, não foi possível confirmar se houve modificação nas estruturas física e química deste catalisador.

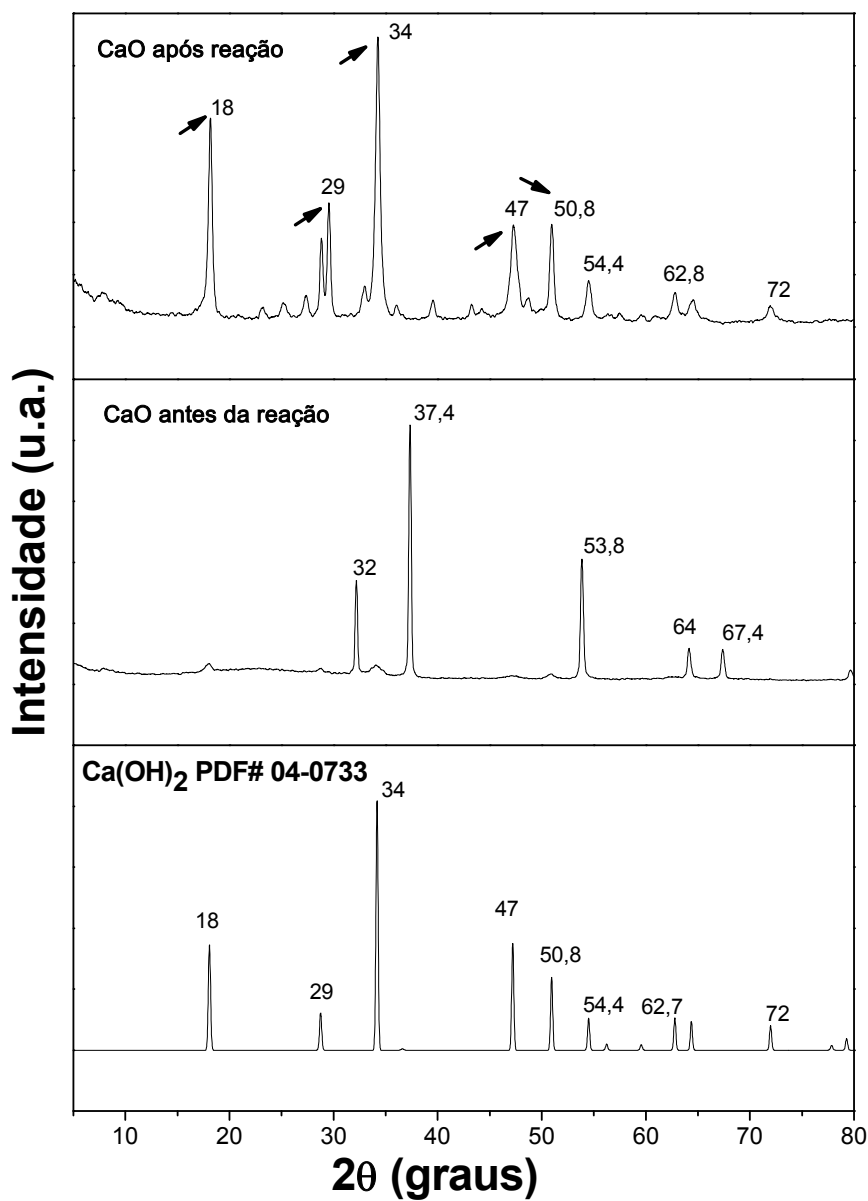
Figura 39 – Espectro na região do infravermelho do  $\text{CoMg}_2\text{Al-HDL}$  calcinado antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja



#### 5.5.1.2 - Óxido de Cálcio ( $\text{CaO}$ )

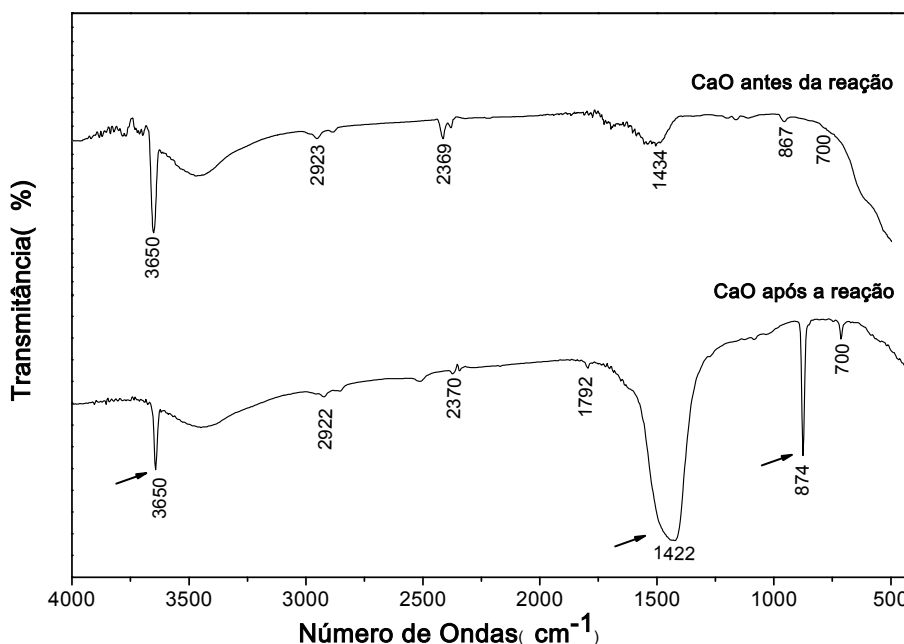
A Figura 40 mostra os difratogramas do catalisador  $\text{CaO}$ , antes e após utilização do mesmo na reação de transesterificação e o difratograma do padrão de  $\text{Ca(OH)}_2$  (PDF#04-0733). Analisando-se os difratogramas do  $\text{CaO}$  percebe-se modificações. Alguns picos são menos intensos e aparecem novos picos que provavelmente são relativos a formação de  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $2\theta = 18^\circ, 29^\circ, 34^\circ, 47^\circ$  e  $50,8^\circ$ ) [160]. Pode-se assim, inferir que houve a desativação do catalisador  $\text{CaO}$ .

Figura 40 – Difratoogramas de raios X do CaO antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja e do padrão de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (PDF#04-0733)



Nos espectros na região do infravermelho do catalisador CaO, antes e após reação, mostrados na Figura 41, comprova-se as mudanças ocorridas no catalisador.

Figura 41 – Espectro na região do infravermelho do CaO antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja



A banda entre 1250-1650  $\text{cm}^{-1}$  (1422  $\text{cm}^{-1}$ ) está bem mais acentuada e é atribuída à água adsorvida e/ou o carbonato de CaO [280]. Pesquisadores [280] descreveram que após transesterificação metílica com o CaO com ultrassom apareceu uma banda larga no intervalo 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  e relataram que este fato era devido a vibrações do grupo OH de  $\text{H}_2\text{O}$  ligado na superfície da amostra sólida. Nos espectros de CaO obtidos na pesquisa (Figura 41), percebe-se a presença desta banda antes e após a reação. O espectro também mostra que um pico estreito a 870  $\text{cm}^{-1}$  que é característico de CaO, ficou mais acentuado [339]. Pode-se inferir que o catalisador foi desativado antes mesmo de ser usado nos testes e isso pode ter prejudicado a reação de transesterificação, como já foi relatado. Buscou-se resolver este problema fazendo outro tratamento térmico do catalisador antes do uso do mesmo na reação.

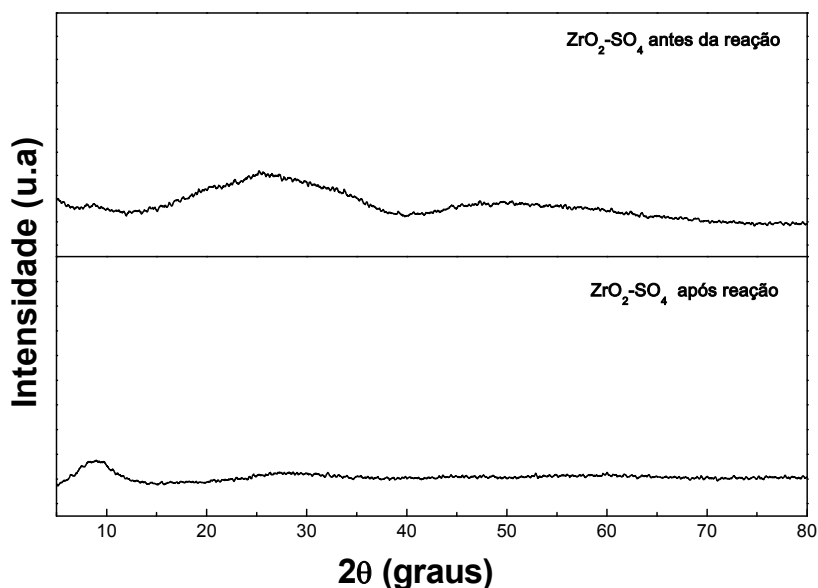
Pesquisadores [252] estudaram o uso de CaO ativado como um catalisador na produção de biodiesel por transesterificação de triglicéridos com metanol. Eles investigaram três aspectos básicos: o papel de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  na deterioração do desempenho catalítico por contato com o ar ambiente, a estabilidade do catalisador por reaproveitamento em sucessivas tiragens e o caráter heterogêneo da reação

catalítica. Concluíram, através dos resultados dos espectros da FTIR, que a carbonatação e a hidratação de CaO é muito rápida, são necessários apenas alguns minutos (3 min). Nesta perspectiva, salienta-se que o tempo entre a calcinação do CaO e o teste do mesmo na síntese de biodiesel, pode ter sido suficiente para a hidratação e carbonatação da amostra de CaO, desativando-o. Para resolver este problema buscou-se usar o CaO logo após a calcinação do mesmo, o mais rápido possível, mesmo assim o problema não foi resolvido.

#### 5.5.1.3 - Zircônia Sulfatada ( $ZrO_2-SO_4$ )

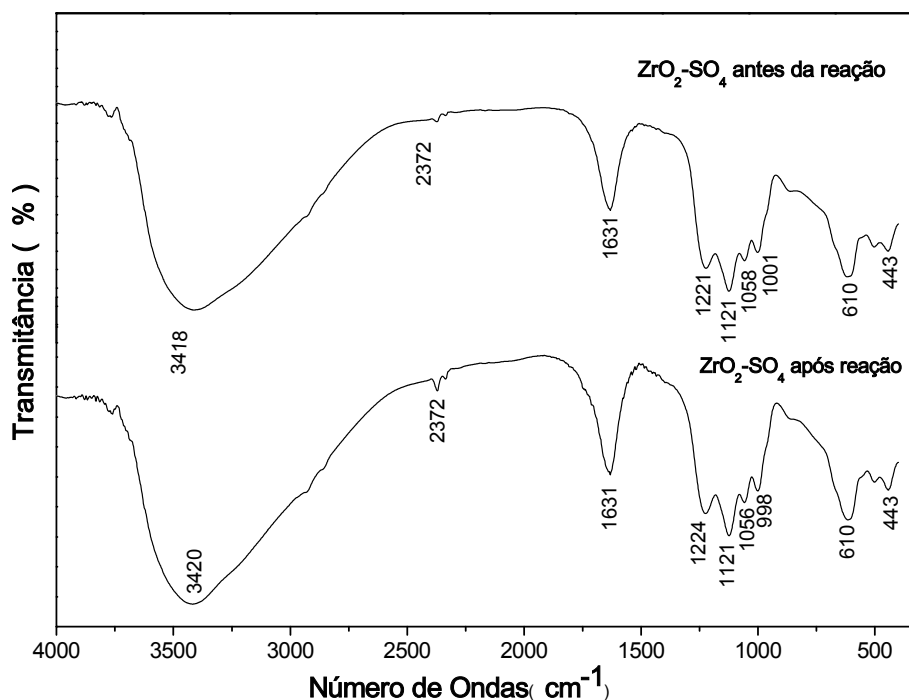
Os difratogramas da Figura 42 mostram que, na análise do  $ZrO_2-SO_4$  feita após a reação, surge um pico alargado, que pode ter sido deslocado e modificado pois está centralizado em aproximadamente  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) e pouco intenso, demonstrando que o processo reacional pode ter interferido na estrutura morfológica do mesmo, modificando a leitura da difração [84, 319]. Com esta análise pode-se sugerir que houve lixiviação do enxofre para o meio reacional prejudicando a estrutura do catalisador, que já foi relatada em outras pesquisas usando o etanol e a zircônia sulfatada [84, 186].

Figura 42 – Difratogramas de raios X do  $ZrO_2-SO_4$  antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja



Quanto aos espectros na região do infravermelho do catalisador zircônia sulfatada apresentados na Figura 43, observa-se que os mesmos demonstram que houve preservação da estrutura do catalisador, obtendo-se apenas menor intensidade nos picos. Relata-se que o catalisador apresenta como desvantagem a sua rápida desativação, que pode ser atribuída à perda dos grupos sulfato [84]. Os testes realizados nesta pesquisa não foram suficientes para constatar esta perda. Vale ressaltar que, assim como para o catalisador hidrotalcita calcinado, nas condições reacionais empregadas [84] para este catalisador ( $ZrO_2-SO_4$ ), usou-se altas temperaturas e pressão.

Figura 43 – Espectro na região do infravermelho do  $ZrO_2-SO_4$  antes e após uso como catalisador na transesterificação etílica do óleo de soja



### 5.5.2 - Teste de lixiviação dos catalisadores

Objetivando averiguar as possíveis causas da insuficiente obtenção do biodiesel nos testes realizados, buscou-se estudar alguns aspectos, relacionados na literatura, tais como lixiviação do catalisador heterogêneo e/ou desativação dos mesmos.

Como descrito na subseção 4.7.3, analisou-se as amostras obtidas das reações de transesterificação, após filtração e secagem, por ICP OES. Na análise das amostras não foi comprovada lixiviação dos metais dos catalisadores hidrotalcita calcinada e zircônia sulfatada, porém em todas as amostras usando o óxido de cálcio comprovou-se presença do cálcio. O resultado é mostrado na Tabela abaixo:

Tabela 20 – Concentração de cálcio em amostras de óleo de soja e das misturas reacionais obtidas após uso do CaO como catalisador

Amostras	Teor de Cálcio (mg Kg <sup>-1</sup> )	
	Síntese convencional	Síntese com sonda ultrassônica
Óleo de soja	1,01 ± 0,02	1,01 ± 0,02
Mistura reacional (Óleo, etanol e CaO)	1,02 ± 0,03	1,05 ± 0,01
Perdas de Ca pelo Catalisador (%)	0,98	3,81

Analisando-se a Tabela 20, percebeu-se que o cálcio solubilizou-se no meio reacional, quando foi comparada a concentração de cálcio no óleo de soja utilizado e as misturas reacionais obtidas após uso do óxido de cálcio como catalisador. A maior perda de cálcio foi encontrada na amostra da transesterificação etílica usando a sonda ultrassônica. Vários autores relataram que ocorre lixiviação do cálcio para o meio reacional, mencionando que houve contribuição por catálise homogênea. Alguns usaram procedimento de descalcificação do biodiesel obtido [19, 252, 260, 267, 342]. Apesar da lixiviação do cálcio para o meio reacional, nos testes realizados nesta pesquisa, possivelmente não houve conversão em ésteres etílicos por catálise homogênea, por conta da quantidade de catalisador não ser suficiente para a mesma e também pode ser devido a outros fatores como por exemplo a baixa reatividade do etanol, tendo maior tamanho da molécula e/ou agitação por ultrassom pode não ter sido suficiente para ação do catalisador na reação.

## 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa, utilizando-se de condições otimizadas estabelecidas por estudos em artigos selecionados para razão molar álcool/ óleo e quantidade de catalisador, usando pressão ambiente, controlando a temperatura e variando-se o tempo de reação e as condições do ultrassom para auxiliar na reação, não se observou conversão em biodiesel etílico. Assim concluiu-se que as condições utilizadas para os parâmetros de ultrassom na transesterificação etílica do óleo de soja com os catalisadores heterogêneos hidrotalcita calcinada, óxido de cálcio e zircônia sulfatada não foram favoráveis para conversão em biodiesel.

Foram analisados alguns fatores que podem ter contribuído para os resultados insuficientes, através de análise da estrutura física e química dos catalisadores após as reações e testes de lixiviação dos catalisadores sólidos.

As técnicas de CCD, CG, FTIR e RMN  $^1\text{H}$  se mostraram adequadas para analisar o produto obtido, fornecendo informações quantitativas e qualitativas do mesmo.



## 7 - PERSPECTIVAS

Como perspectivas, sugere-se:

- Realização de testes com reação de transesterificação etílica, modificando-se as condições reacionais, tais como: proporção álcool/óleo, proporção do catalisador na reação e o tipo de matéria-prima, pois nesta pesquisa optou-se por não realizar essas modificações na metodologia;

- Estudos com modificações na síntese dos catalisadores heterogêneos: efeito da temperatura de tratamento, a proporção entre os constituintes, uso de suporte e/ou dopagem dos mesmos;

- Pesquisa sobre os efeitos do ultrassom na reação de transesterificação etílica com catalisadores heterogêneos, com sonda ultrassônica com diferentes potências e sua influência na composição e degradação dos catalisadores.

## REFERÊNCIAS

---

- 1 BRASIL, Ministério da Ciência e Tecnologia. **Programa Brasileiro de Biocombustíveis**. Rede Brasileira de Biodiesel. 2002. Disponível em: <[www.dabdoub-labs.com.br/pdf/probiodiesel.pdf](http://www.dabdoub-labs.com.br/pdf/probiodiesel.pdf)>. Acesso em: 21 março 2015.
- 2 PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. 1ª ed. Tecbio. Fortaleza-CE, 2003.
- 3 BRASIL. **Lei nº 11.097** de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm). Acesso em: 21 março 2015.
- 4 FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- 5 SCHUCHARDT, U; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
- 6 ABREU, F. R. *et al.* Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.
- 7 LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- 8 KNOTHE, G. *et al.* **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- 9 MA, F., HANNA, M.A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- 10 VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.
- 11 BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1628–1634, 2009.
- 12 LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p.1083–1095, 2010.
- 13 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, p. 248–268, 2006.
- 14 PINZI, S. *et al.* The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2325–2341, 2009.
- 15 SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

- 
- 16 FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 10, p. 870–873, 2006.
  - 17 HELWANIA, Z. *et al.* Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1–10, 2009.
  - 18 PINTO, A. C. *et al.* Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.
  - 19 DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
  - 20 BAIL, A. **Utilização de catalisador heterogêneo para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação do óleo de soja.** 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
  - 21 OGNJANOVIC, N.; BEZBRADICA, D.; KNEZEVIC-JUGOVIC, Z. Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5146–5154, 2009.
  - 22 LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 500–518, 2010.
  - 23 DUARTE, F. *et al.* **Produção enzimática de Biodiesel.** 2006. 16p. Monografia – Centro Tecnológico CTC, Dep. de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
  - 24 COSTA NETO, P. R. **Obtenção de Ésteres Alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do Óleo de Soja.** 2002. 133 f. Tese (Doutorado em Eng. Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
  - 25 QUINTELLA, C. M. *et al.* Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n.3, p. 793-808, 2009.
  - 26 MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**. v. 89, p.740-748, 2008.
  - 27 KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol. **Fuel**, n. 80, p. 693-698, 2001.
  - 28 SAKA, S; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, n.80, p. 225-231, 2001.
  - 29 DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion & Management**, n. 43, p. 2349–2356, 2002.
  - 30 MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, v. 83, p. 2029-2033, 2004.

- 
- 31 WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, n. 91, p. 283-287, 2004.
  - 32 HAN, H. W.; CAO, W. L.; ZHANG, J. C. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3148, 2005.
  - 33 SILVA, C. *et al.* Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 16, p. 5304-5309, 2007.
  - 34 KASTEREN, J. M. N.; NISWORO, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 4, p. 442-458, 2007.
  - 35 HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process; **Fuel**, v. 86, p. 442-447, 2007.
  - 36 BROWN, T. L.; LEMAY JUNIOR, H. E.; BURSEN, B. E. **Química - A Ciência Central**. 9ª Ed. São Paulo: Pearson, 2005.
  - 37 CRABBE, E. *et al.* Biodiesel Production from Crude Palm Oil and Evaluation of Butanol Extraction and Fuel Properties. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 65-71, 2001.
  - 38 YASUDA, M. *et al.* Effect of Additives on Transesterification Activity of *Rhizopus Chinensis* Lipase. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 90, n. 6, p. 681-683, 2000.
  - 39 PERSSON, M.; BORNSCHEUER, U.T. Increased Stability of an Esterase from *Bacillus Stearothermophilus* in Ionic Liquids as Compared to Organic Solvents. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 22, p. 21-27, 2003.
  - 40 LOZANO, P. *et al.* Enzymatic Ester Synthesis in Ionic Liquids. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 21, p. 9-13, 2003.
  - 41 BORNSCHEUER, U. *et al.* On-Line Determination of the Conversion in A Lipase-Catalyzed Kinetic Resolution in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Biotechnology**, v. 46, p. 139-143, 1996.
  - 42 SHIEH, C. J.; LIAO, H. F.; LEE, C. C. Optimization of Lipase-Catalyzed Biodiesel by Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 103-106, 2003.
  - 43 GRABER, M. *et al.* Alcoholysis Catalyzed by *Candida Antarctica* Lipase B in A Gas/Solid System: Effects of Water on Kinetic Parameters. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1648, n. 1-2, p. 24-32, 2003.
  - 44 MAHADIK, N. D. *et al.* Production of Acidic Lipase by *Aspergillus Niger* in Solid State Fermentation. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 715-721, 2002.
  - 45 MURAKAMI, Y.; HOSHI, R.; HIRATA, A. Characterization of Polymer-Enzyme Complex as a Novel Biocatalyst for Nonaqueous Enzymology. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 22, p. 79-88, 2003.

- 
- 46 SAMUKAWA, T. *et al.* Pretreatment of Immobilized *Candida Antarctica* Lipase for Biodiesel Fuel Production from Plant Oil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 90, n. 2, p. 180-183, 2000.
- 47 XU, Y. Y. *et al.* A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium. **Biotechnology Letters**, v. 25, n.15, p. 1239-1241, 2003.
- 48 BELAFI-BAKO, K. *et al.* 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.
- 49 RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource technology**, v. 99, p. 3975–3981, 2008.
- 50 CASTRO, H. F. *et al.* Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1. p.146-156, 2004.
- 51 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catalise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.
- 52 SCHMAL, M. **Catalise Heterogênea**. Synergia: Rio de Janeiro, 2012.
- 53 KIM, H. *et al.* Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 315-320, 2004.
- 54 ALONSO, D. M. *et al.* Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2074-2080, 2007.
- 55 BEVILAQUA, G. **Produção de Biodiesel Etílico Via Catalise Heterogênea**. 2011. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP, 2011.
- 56 ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D. L. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**. v. 89: p.1–16, 2003.
- 57 DOSSIN, T. F. *et al.* Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine chemical and biodiesel industrial production. **Applied Catalysis B Environment**. v. 67, p. 136-148, 2006.
- 58 LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JUNIOR, J. G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. **Journal of Catalysis**, v. 245, p. 381-391, 2007.
- 59 GUERREIRO, L. *et al.* Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes. **Catalysis Today**, v. 118, p. 166-171, 2006.
- 60 DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 639-647, 2007.
- 61 FERREIRA, D. A. C. *et al.* Methanolysis of soybean oil in the presence of tin (IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, p. 58-61, 2007.

- 
- 62 ARZAMENDI, G. *et al.* Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/ alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 123-130, 2007.
- 63 WANG, Y. *et al.* Superbase derived from zirconia-supported potassium nitrate. **Materials Letters**, v. 46, p. 198-204, 2000.
- 64 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, p.1-9, 2006.
- 65 XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis**, v. 300, p. 67-74, 2006.
- 66 JITPUTTI, J. *et al.* Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, p. 61-66, 2006.
- 67 KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3439-3443, 2008.
- 68 HUAPING, Z. *et al.* Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, p. 391-396, 2006.
- 69 LECLERCQ, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related catalysts. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 78, p. 1161-1165, 2001.
- 70 SUPPES, G. J. *et al.* Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.
- 71 LIU, Y. *et al.* Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydro-talcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p.138-148, 2007.
- 72 GORDIJO, C.R.; CONSTANTINO, V.R.L.; SILVA, O. O. Evidences for decarbonation and exfoliation of layered double hydroxide in N,N-dimethylformamide–ethanol solvent mixture. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 1967-1976, 2007.
- 73 CHOUDARY, B. M. *et al.* Mg-O-t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 159, p. 411-4116, 2000.
- 74 MACALA, G. S. *et al.* Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production. **Catalysis Letters**, v. 122, p. 205–209, 2008.
- 75 BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. **Energy conversion and Management**, v. 49, p. 2727-2741, 2008.
- 76 CARMO JUNIOR, A. C. *et al.* Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, p. 461-468, 2009.

- 
- 77 CAETANO, C. S. *et al.* Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 1996, 2008.
- 78 HAMAD, B. *et al.* Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 92-97, 2008.
- 79 MBARAKA, I. K. *et al.* Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. **Journal Catalysis**, v. 219, p. 329-336, 2003.
- 80 MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 2, p. 79-83, 2006.
- 81 JACKSON, M. A.; MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. Esterification of oleic acid in supercritical carbon dioxide catalyzed by functionalized mesoporous silica and an immobilized lipase. **Applied Catalysis A: General**, v. 310, p. 48-53, 2006.
- 82 KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BATHIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 271, 2008.
- 83 DABDOUB, M. J. *et al.* Catalisador heterogêneo e processo de transesterificação compreendendo o uso de catalisador heterogêneo. **BR Pat. PI0702149-6** 2007.
- 84 GARCIA, C. M. *et al.* Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zircônia. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6608- 6613, 2008.
- 85 NI, J.; MEUNIER, F. C. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fiol bed-reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. 122-130, 2007.
- 86 CORDEIRO, C. S. *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
- 87 MARCINIUK, L. L. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.
- 88 SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, p. 660-667, 2002.
- 89 AZCAN, N.; DANISMAN, A. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil. **Fuel**, v. 87, p. 1781–1788, 2008.
- 90 OLIVEIRA, P. T. J. **Produção de Biodiesel por via catalítica e indução de microondas**. 2008. 60 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão. Instituto Politécnico de Bragança. Bragança, 2008.
- 91 LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 883-890, 2006.
- 92 SAIFUDDIN, N., CHUA K. H. Production of ethyl ester (biodiesel) form used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation. **Malaysian Journal of Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 77-82, 2004.

- 
- 93 MELO JÚNIOR, C. A. R. **Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas**. 2008. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008.
- 94 MAZZOCCHIA, C. *et al.* Acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves. **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, p. 601-605, 2004.
- 95 LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M. Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2281-2283, 2006.
- 96 HERNANDO, J. *et al.* Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves homogeneous batch and flow processes, **Fuel**, v. 86, p. 1641-1644, 2007.
- 97 BARNARD, T. M. *et al.* Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating, **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1777-1781, 2007.
- 98 DALL’OGLIO, E. L. *et al.* **Uso da radiação de microondas para a produção de biodiesel**, 2006. Disponível em [www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Microondas06.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Microondas06.pdf). Acesso em: 09 jun. 2011.
- 99 MARQUES, V. M. *et al.* A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, v. 33, p. 72-86, 2008.
- 100 YUAN, H.; YANG, B. L.; ZHU, G. L. Synthesis of Biodiesel Using Microwave Absorption Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 548–552, 2009.
- 101 BALASUBRAMANIAN, S. *et al.* Oil extraction from *Scenedesmus obliquus* using a continuous microwave system – design, optimization, and quality characterization. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3396–3403, 2011.
- 102 PILLI, S. *et al.* Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 1–18, 2011.
- 103 VERONESE, D. **A reação de Baylis-Hillman em síntese orgânica: estudos visando o aumento da velocidade de reação, à síntese de heterociclos e a sua aplicação na preparação de alcalóides**. 2004. 386 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- 104 LORIMER, J. P.; MASON, T. J. **Sonochemistry** Part 1. The Physical Aspects, v. 16, p. 239-274, 1987.
- 105 BELEZA, D. M.; CAVALEIRO, N. G. C. **Ciências Físico-Químicas: F.Q. 8 – Sustentabilidade na Terra**. Edições Asa, 2007 - M. Disponível em: <[http://www.aulas-fisica-quimica.com/8f\\_07.html](http://www.aulas-fisica-quimica.com/8f_07.html)>. Acesso em: 26 jun. 2011.
- 106 MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JUNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, p. 251-156, 2000.
- 107 INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. **Dyes and Pigments**, v. 49, p.145–153, 2001.
- 108 KORN, M; ANDRADE, M. V. A. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som. **Revista Analytica**, v. 1, n. 3, p. 34-40, 2003.
- 109 BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som (I): Influência do ultra-som na química. **Química Nova**, v. 15, p. 302-316, 1992.



- 
- 110 SUSLICK, K. S. The chemical effects of ultrasound. **Scientific American**, v. 2, p. 80-86, 1989.
- 111 MASON, T. J. Sonochemistry and the environment – Providing a “green” link between chemistry, physics and engineering. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, p. 476-483, 2007.
- 112 STAVARACHE, C. *et al.* Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, p. 367-372, 2005.
- 113 SUSLICK, K. S. Sonochemistry. **Science**, v. 247, p. 1439-1445, March, 1990.
- 114 NOLTINGK, B. E.; NEPPIRAS, E. A. Cavitation Produced by Ultrasonics. **Proceedings of the Physical Society**, v. 63, p. 674, 1950.
- 115 NOLTINGK, B.E.; NEPPIRAS, E. A. Cavitation Produced by Ultrasonics: Theoretical Conditions for the Onset of Cavitation. **Proceedings of the Physical Society**, v. 64, p. 1032, 1951.
- 116 SORIANO, S. **Avaliação de diferentes estratégias para o tratamento de amostras de suplementos multivitamínicos/multiminerais visando a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.
- 117 SANTOS JUNIOR, D.; KRUG, F. J.; KORN, M. Extrações assistidas por ultrassom. In: Krug, F.J. (Ed.). **Métodos de preparo de amostras**. In: VI WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS. 6. ed. Santa Maria, p. 69-90, 2006.
- 118 SUSLICK, K. S.; HAMMERTON, D. A.; CLINE JUNIOR, R. E. The Sonochemical Hot Spot. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n.18, p. 5641-5642, 1986.
- 119 FLINT, E. B.; SUSLICK K. S. The Temperature of Cavitation. **Science**, v. 252, p. 1397, 1991.
- 120 SILVA, R. P. **Utilização de vibrações ultra-sônicas para o refino de celulose kraft de eucalipto**. 2002. 88 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2002.
- 121 **O QUE É ULTRA-SOM?** Disponível em: <http://www.unique.ind.br/ultrasom.html>. Acesso em: 20 Junho 2014.
- 122 PLESSET, M. S.; DEVINE, R. E. Effect of Exposure Time on Cavitation Damage. **Mechanical Engineering**, v. 88, p. 79, 1966.
- 123 LEIGHTON, T. G. **The Acoustic Bubble**. London: Academic Press, 1994.
- 124 LEIGHTON, T. G. Bubble Population Phenomena in Acoustic Cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, p. S134, 1995.
- 125 SUSLICK, K. S.; MDLELENI, M. M.; RIES, J. T. Chemistry Induced by Hydrodynamic Cavitation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 39, p. 9303, 1997.
- 126 COLUSSI, A. J.; WEAVERS, L. K.; HOFFMANN, M. R. Chemical Bubble Dynamics and Quantitative Sonochemistry. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 6927, 1998.

- 
- 127 GONG, C.; HART, D. P. Ultrasound Induced Cavitation and Sonochemical Yields. **Journal of the Acoustical Society of America**, v. 104, p. 2675, 1998.
- 128 HAO, Y.; PROSPERETTI, A. The Effect of Viscosity on the Spherical Stability of Oscillating Gas Bubbles. **Physics of Fluids**, v. 11, n. 6, p. 1309, 1999.
- 129 SUSLICK, K. S. *et al.* Acoustic Cavitation and its Chemical Consequences. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 357, p. 335, 1999.
- 130 DIDENKO, Y. T.; McNAMARA III, W. B.; SUSLICK, K. S. Hot Spot Conditions during Cavitation in Water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 24, p. 5817, 1999.
- 131 MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- 132 DUARTE, F. A. **Emprego de ultrassom para a oxidação e separação de compostos orgânicos sulfurados em hidrocarbonetos e determinação de enxofre por técnicas espectrométricas e cromatográficas**. 2009. 76 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2009.
- 133 RATOARINORO, F. C. *et al.* Power measurement in sonochemistry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, n. 1, p. S43-S47, 1995.
- 134 HUA, I.; HOFFMANN, M. R. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 8, p. 2237-2243, 1997.
- 135 BASTO, C. F. D. **Interação de Ultra-sons com Sistemas Enzimáticos para Aplicações Têxteis**. 2007. 113 f. Tese (Doutoramento em Engenharia Têxtil) - Universidade do Minho, Escola de Engenharia, 2007.
- 136 GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A revieww of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p.553-597, 2004.
- 137 SOUSA, C. S. **Procedimentos analíticos assistidos por ultra-sons para a determinação de algumas espécies inorgânicas**. 2005. 131 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, 2005.
- 138 SILVA, R. J. M. **Tratamento de fibras têxteis com ultra-sons e enzimas**. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química Têxtil) – Universidade do Minho, Portugal, 2006.
- 139 COLUSSI, A. J.; HOFFMANN, M. R. Vapor Supersaturation in Collapsing Bubbles. Relevance to the Mechanisms of Sonochemistry and Sonoluminescence. **Journal of Chemical Physics**, v. 103, p. 11336, 1999.
- 140 MASON, T.J.; PNIWNYK, L.; LORIMER, J. P. The uses of ultrasound in food technology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, p. S253-S260, 1996.
- 141 SHIRGAONKAR, I. Z.; PANDIT, A.B. Degradation of aqueous solution of potassium iodide and sodium cyanide in the presence of carbon tetrachloride. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 4, n. 3, p. 245-253, 1997.

- 
- 142 LEIGHTON, T. G. What is ultrasound?. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 93, p.3–83, 2007.
- 143 LEIGHTON, T.G. *et al.* **Acoustical Oceanography**. Proceedings of the Institute of Acoustics, v. 23, Part 2. Bath University Press. 2001.
- 144 LEIGHTON, T. G.; MEERS, S. D.; WHITE, P. R. Propagation through nonlinear time-dependent bubble clouds, and the estimation of bubble populations from measured acoustic characteristics. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 460 (2049), p. 2521–2550, 2004.
- 145 LEIGHTON, T. G. *et al.* Characterisation of measures of reference acoustic cavitation (COMORAC): an experimental feasibility trial. In: Doinikov, A.A. (Ed.), *Bubble and particle dynamics in Acoustic Fields: Modern Trends and Applications*. **Research Signpost**, Kerala, Índia, p. 37–94, 2005.
- 146 SANTOS, S. L. **Uso da cavitação hidrodinâmica como uma alternativa para a produção de biodiesel**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, 2009.
- 147 RICHARDS, W. T.; LOOMIS, A. L. The Chemical Effects of High Frequency Sound Waves. **Journal of the American Chemical Society**. v. 49, p. 3086, 1927.
- 148 **WEB of Science**. Disponível em: <<http://www.webofscience.com>>. Acesso em: 4 abril 2015.
- 149 RAMACHANDRAN, K. *et al.* Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 410–418, 2013.
- 150 DENG, X. *et al.* Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. **Energy**, v. 36, p.777-784, 2011.
- 151 BADDAY, A. B.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K-T. Optimization of biodiesel production process from Jatropha oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy. **Renewable Energy**, v. 50, p. 427-432, 2013.
- 152 BADDAY, A. B.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K-T. Ultrasound-assisted transesterification of crude Jatropha oil using cesium doped heteropolyacid catalyst: Interactions between process variables. **Energy**, v. 60, p. 283-291, 2013.
- 153 GRYGLEWICZ, Z. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 249–253, 1999.
- 154 GEORGOGIANNI, K. G. *et al.* Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 671–676, 2009.
- 155 MOOTABADI, H *et al.* Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 89, p. 1818–1825, 2010.
- 156 KUMAR, D. *et al.* Ultrasonic-assisted transesterification of Jatropha curcus oil using solid catalyst, Na/SiO<sub>2</sub>. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 839-844, 2010.

- 
- 157 LARPKIATTAWORN, S. *et al.* **Ultrasonic on Transesterification Reaction for Biodiesel Production.** In: 7<sup>th</sup> BIOMASS ASIA WORKSHOP, Jakarta, Indonésia. November 29-December 01, 2010.
- 158 SALAMATINIA, B. *et al.* Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 441–448, 2010.
- 159 SALAMATINIA, B., BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z. A Response Surface Methodology Based Modeling of Temperature Variation in an Ultrasonic-Assisted Biodiesel Production Process. **World Applied Sciences Journal**, v. 12 (9), p. 1549-1557, 2011.
- 160 CHOEDKIATSAKUL, I.; NGAOSUWAN, K.; ASSABUMRUNGRAT, S. Application of heterogeneous catalysts for transesterification of refined palm oil in ultrasound-assisted reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 111, p. 22–28, 2013.
- 161 SALAMATINIA, B. *et al.* Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process Optimization and kinetic. **Chemical Engineering and Processing**, v. 73, p. 135–143, 2013.
- 162 BADDAY, A. B.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K-T. Transesterification of crude Jatropha oil by activated carbon-supported heteropolyacid catalyst in an ultrasound-assisted reactor system. **Renewable Energy**, v. 62, p. 10-17, 2014.
- 163 CHEN, G. *et al.* Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts. **Bioresource Technology**. p. 428–432, 2014.
- 164 CHOUDHURY, H. A.; CHAKMA, S.; MOHOLKAR, V. S. Mechanistic insight into sonochemical biodiesel synthesis using heterogeneous base catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 169–18, 2014.
- 165 CHOUDHURY, H. A. *et al.* Ultrasonic biodiesel synthesis from crude Jatropha curcas oil with heterogeneous base catalyst: Mechanistic insight and statistical optimization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1050–1064, 2014.
- 166 DUBEY, S. M.; GOLE, V. L.; GOGATE, P. R. Cavitation assisted synthesis of fatty acid methyl esters from sustainable feedstock in presence of heterogeneous catalyst using two-step process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 165–173, 2015.
- 167 HO, W. W. S. *et al.* Ultrasound-assisted transesterification of refined and crude palm oils using heterogeneous palm oil mill fly ash supported calcium oxide catalyst. **Energy Science & Engineering**, 2015. Disponível em: <<http://online.library.wiley.com/doi/10.1002/ese3.56/pdf>>. Acesso em: 22 março 2015.
- 168 PUKALE, D. D. *et al.* Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 278–286, 2015.
- 169 HINDRYAWAT, N.; MANIAM, G. P. Novel utilization of waste marine sponge (*Demospongiae*) as a catalyst in ultrasound-assisted transesterification of waste cooking oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 454–462, 2015.

- 
- 170 ZHANG, F.; FANG, Z.; WANG, Y. Biodiesel production directly from oils with high acid value by magnetic  $\text{Na}_2\text{SiO}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  catalyst and ultrasound. **Fuel**, v. 150, p. 370–377, 2015.
- 171 SHAHRAKI, H.; ENTEZARI, M.H.; GOHARSHADI E.K. Sono-synthesis of biodiesel from soybean oil by  $\text{KF}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$  as a nano-solid-base catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 266–274, 2015.
- 172 GUPTA, A. R.; YADAV, S.V.; RATHOD, V. K. Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound, **Fuel**, v. 158, p. 800-806, 2015.
- 173 SARVE, A.; SONAWANE, S.S.; VARMA, M. N. Ultrasound assisted biodiesel production from sesame (*Sesamum indicum* L.) oil using barium hydroxide as a heterogeneous catalyst: Comparative assessment of prediction abilities between response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 26, p. 218–228, 2015.
- 174 MANEECHAKR, P. *et al.* Experimental design and kinetic study of ultrasonic assisted transesterification of waste cooking oil over sulfonated carbon catalyst derived from cyclodextrin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 32, p. 128–136, 2015.
- 175 BONOMI, A. Biocombustíveis – **A Vocação Brasileira para uma Matriz Energética Sustentável**. In: SEMINÁRIO BODIESEL. SECTI/UNIFACS. Salvador, 2004.
- 176 SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2005.
- 177 PARENTE JUNIOR, E.; CASTELO BRANCO, P. T. Análise comparativa entre etanol e metanol visando sua utilização como coadjuvante químico na produção do biodiesel. In: HOLANDA, A.; **Biodiesel e inclusão social** / Ariosto Holanda. — Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, p. 85, 2004.
- 178 DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207-217, 2008.
- 179 ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3787-3809, 2011.
- 180 SALES, H. B. **SnO<sub>2</sub> suportado em argila para síntese de Biodiesel**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2009.
- 181 MENEGHETTI, S. M *et al.* **Obtenção de biodiesel a partir do óleo de mamona: Estudo comparativo, entre diferentes catalisadores, na reação de transesterificação empregando-se metanol e etanol**. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, ENERGIA E SUSTENTABILIDADE. 23 a 26 de novembro de 2004, Campina Grande, Paraíba, 2004.

- 
- 182 MENEGHETTI, S. M *et al.* Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2262-2265, 2006.
- 183 SOLDI, R. A. **Síntese e Caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea.** 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- 184 SHIBASAKI-KITAKAWA, N. *et al.* Biodiesel production using ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 416–21, 2007.
- 185 LOPEZ, D. E. *et al.* Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, p.76–83, 2008.
- 186 SUWANNAKARN, K. *et al.* Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 255, p. 279–286, 2008.
- 187 LIU, X. *et al.* Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel. **Energy Fuels**, v. 22, p.1313–7, 2008.
- 188 PERIN, G. *et al.* Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. **Fuel**, v. 87, p. 2838–41, 2008.
- 189 LI, E.; RUDOLPH, V. Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts. **Energy Fuels**, v. 22, p. 145–9, 2008.
- 190 CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos para reações de (trans)esterificação (m)etílica.** 2008. 100 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, 2008.
- 191 LI E.; XU, Z. P.; RUDOLPH, V. MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 42–49, 2009.
- 192 SOLDI, R. A. *et al.* Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 361, p. 42-48, 2009.
- 193 KIM, M. *et al.* The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, p.134–143, 2010.
- 194 KIM, M. *et al.* Competitive transesterification of soybean oil with mixed methanol/ethanol over heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4409–14, 2010.
- 195 MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 272–7, 2010.
- 196 WATCHARATHAMRONGKUL, K.; JONGSOMJIT, B.; PHISALAPHONG, M. Calcium oxide based catalysts for ethanolysis of soybean oil. **Songklanakarin Journal of Science Technology**, v. 32, n. 6, p. 627-634, 2010.

- 
- 197 KAZEMBE-PHIRI, H. et al. Heterogeneously Catalyzed Ethanolysis of Groundnut Crude Oil Using Activated Calcium Oxide and Surface-Modified Activated Calcium Oxide. **Journal of the Japan Institute of Energy**, v. 89, n.1, p. 53-58, 2010.
- 198 JIMÉNEZ-MORALES, I. et al. Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 103, p. 91-98, 2011.
- 199 QUINTELLA, S. A. et al. Transesterification of soybean oil using ethanol and mesoporous silica catalyst. **Renewable Energy**, v. 38, p. 136-140, 2012.
- 200 ALVES, C. T. et al. Transesterification of waste frying oils using  $ZnAl_2O_4$  as heterogeneous catalyst. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1928–1945, 2012.
- 201 RUBIO-CABALLERO, J. M. et al. Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis. **Fuel**, v. 105, p. 518–522, 2013.
- 202 SIMONETTI, E. A. N.; CORTEZ, G. G. Transesterification of Soybean Oil with Ethanol Using Heterogeneous Catalysts Based on Hydrotalcites. **Energy and Environment Research**, v. 3, n. 1; p. 63-70, 2013.
- 203 KAUR, M.; ALI, A. Ethanolysis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. **Renewable Energy**, v. 63, p. 272-279, 2014.
- 204 SILVA, F. M. Continuous biodiesel production using a fixed-bed Lewis-based catalytic system. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 1463–1469, 2014.
- 205 DIAS, J. M. Study of an ethylic biodiesel integrated process: Raw-materials, reaction optimization and purification methods. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 198–205, 2014.
- 206 KAUR, M.; ALI, A. Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha curcas* oil. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 173–184, 2014.
- 207 CAMPOS, J. S. A. et al. Zircônia Sulfatada como un catalizador para la síntesis de biodiesel. **Ingenierías**, v. XVII, n. 62, Enero-Marzo, 2014.
- 208 NASCIMENTO, J. C. **Utilização de Catalisadores Heterogêneos do Tipo MCM-41 para Obtenção de Biodiesel via Transesterificação de Óleo de Fritura**. 2014. 58 p. Monografia (Graduação em Química) – Universidade de Brasília, Faculdade do Gama, Brasília, 2014.
- 209 KAUR, M.; ALI, A. Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 193–202, 2015.
- 210 AVRAMOVIC, J. M. et al. Optimization of sunflower oil ethanolysis catalyzed by calcium oxide: RSM versus ANN-GA. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 1149–1156, 2015.
- 211 CREPALDI, L. E.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações-Revisão, **Química Nova**, v. 21, p. 300, 1998.

- 
- 212 CUNHA, V. R. R. et al. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p.159-171, 2010.
- 213 NAVARRETE, C. M. E. **Efeito da adição de cromo em hidrotalcita MgAl sobre a distribuição de produtos na conversão catalítica de etanol**. 2002. 119 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2002.
- 214 RIVES, V. Characterization of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, v. 75, p.19-25, 2002.
- 215 XIAO, G.; GAO, L. First Generation Biodiesel, **Southeast University**, China, p. 345, 2011.
- 216 CHAGAS, L. H. *et al.* Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112-1117, 2012.
- 217 CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays, preparation, properties and applications; **Catalysis Today**, v.11, n. 2, 1991.
- 218 CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 183–190, 2005.
- 219 DI SERIO, M. *et al.* Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 45, p. 3009–3014, 2006.
- 220 XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 24-32, 2006.
- 221 ILGEN *et al.* Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil using Mg-Al Hydrotalcite Catalysts. **Turkish Journal of Chemistry**. v. 31, p. 509–514, 2007.
- 222 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. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.
- 223 TRAKARNPRUK, W; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**, v. 33, p. 1558-1563, 2007.
- 224 ALBUQUERQUE, M.C.G. *et al.* MgM (M= Al and Ca) oxide as basic catalyst in transesterification process. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, p.162-168, 2008.
- 225 ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 548-554, 2008.



- 
- 226 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, p. 5037–5042, 2008.
- 227 SHUMAKER, K. L. *et al.* Biodiesel synthesis using layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p.120-130, 2008.
- 228 TITABUT, T.; TRAKARNPRUK, W. Metal-Loaded MgAl Oxides for Transesterification of Glyceryl Tributyrate and Palm Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2176–2181, 2008.
- 229 ZENG, H. Y. *et al.* Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, v. 87, p. 3071–3076, 2008.
- 230 ALVES, A. A. **Hidróxidos duplos lamelares aplicados à obtenção de biodiesel**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009.
- 231 BRITO, A. *et al.* Biodiesel production from waste oil using Mg-Al layered double hydrotalcite catalysts. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2952-8, 2009.
- 232 CHUAYPLOD, P.; TRAKARNPRUK, W. Transesterification of rice bran oil with methanol catalyzed by Mg (Al) La hydrotalcites and metal/MgAl oxides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 4177-4183, 2009.
- 233 SILVA, C.C.C.M. *et al.* Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 205–210, 2010.
- 234 TEIXEIRA, L. C. G. **Produção de biodiesel da gordura de murumuru (Astrocaryum murumuru) via catálise heterogênea**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2010.
- 235 GAO, L. *et al.* Biodiesel synthesis catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al hydrotalcite base catalyst. **Energy Fuels**, v. 24, p. 646-651, 2010.
- 236 TANTIRUNGROTECHAI, J. CHOTMONGKOLSAP, P. POHMAKOTR, M. Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 128, p. 41–47, 2010.
- 237 GOMES, J. F. P. *et al.* Study on the use of MgAl Hydrotalcites as Solid Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, **Energy**, v. 90, p. 1-9, 2011.
- 238 RAHUL, R.; SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D. Lanthanum and zinc incorporated hydrotalcites as solid base catalysts for biodiesel and biolubricants production. **Indian Journal of Chemistry**, v. 50A, p. 1017-1025, 2011.
- 239 OBADIAH, A. *et al.* Nano hydrotalcite as a novel catalyst for biodiesel conversion. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 7, n. 1, p. 321–327, 2012.
- 240 MARTINS, I. M. *et al.* Transesterification of Soybean Oil for Biodiesel Production Using Hydrotalcite as Basic Catalyst. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 817-822, 2013.

- 
- 241 REYERO, I. *et al.* Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 216, p. 211–219, 2013.
- 242 SUN, C. *et al.* Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al–Ca hydrotalcite loaded with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as heterogeneous solid base catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 383–391, October 2014.
- 243 KUTÁLEK, P. *et al.* Aspects of Mg–Al mixed oxide activity in transesterification of rapeseed oil in a fixed-bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 122, p. 176–181, 2014.
- 244 LU, Y. *et al.* CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 438–441, 2015.
- 245 HÁJEK, M. *et al.* Transesterification of rapeseed oil by Mg–Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 160–167, 2015.
- 246 GUZMÁN-VARGAS, A. *et al.* Efficient KF loaded on MgCaAl hydrotalcite-like compounds in the transesterification of *Jatropha curcas* oil. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. S159–S164, 2015.
- 247 XU, W. *et al.* In situ synthesis and characterization of Ca–Mg–Al hydrotalcite on ceramic membrane for biodiesel production. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 1035–1040, 2015.
- 248 WANG, Y. *et al.* One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg–Al hydrotalcite nanoparticles. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 84–89, 2015.
- 249 ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA M. K. Optimization of the activity of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production using response surface methodology. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, p. 154–159, 2009.
- 250 VENKAT REDDY, C. R. V.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G. Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. **Energy Fuels**, v. 20, p. 1310, 2006.
- 251 ZHU, H. *et al.* Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 5, p. 391–396, 2006.
- 252 GRANADOS, M. L. *et al.* Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 317–326, 2007.
- 253 DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 937–941, 2007.
- 254 NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; WIWATNIMIT, W.; WANGNOI, S. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 276, p. 24–33, 2007.
- 255 NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, p. 77–85, 2008.

- 
- 256 ALBUQUERQUE, M. C. G. *et al.* CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, p. 35-43, 2008.
- 257 KOUZU, M. *et al.* Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, p. 2798–2806, 2008.
- 258 LIU, X. *et al.* Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 216-221, 2008.
- 259 MACLEOD, C. S. *et al.* Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 1-2, p. 63-70, Jan. 2008.
- 260 YAN, S.; LU, H.; LIANG, B. Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. **Energy Fuels**, v. 22, p. 646–651, 2008.
- 261 BAI, H. *et al.* Synthesis of porous CaO microsphere and its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel. **Transactions Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, p. s674–s677, 2009.
- 262 BOEY, P. L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 100, p.6362–8, 2009.
- 263 CHO, Y. B.; SEO, G.; CHANG, D. R. Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors. **Fuel Process Technology**, v. 90, p. 1252–8, 2009.
- 264 KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 696–700, 2009.
- 265 LIM, B. P.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel from Adsorbed Waste Oil on Spent Bleaching Clay using CaO as a Heterogeneous Catalyst. **European Journal of Scientific Research**, v. 33, n. 2, p.347-357, 2009.
- 266 VELASQUEZ, J. M. *et al.* Investigation of Process Yield In the transesterification of coconut oil with heterogeneous calcium oxide catalyst. **Journal - The Institution of Engineers**, v. 70, n. 4, 2009.
- 267 YAN, S. *et al.* Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p.163–170, 2009.
- 268 RUBIO-CABALLERO, U. M. *et al.* Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 339-346, 2009.
- 269 ALBA-RUBIO, A. C. *et al.* Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. **Catalysis Today**, v. 149, p. 281–287, 2010.
- 270 ENCIMAR, J. M. *et al.* Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1530–6, 2010.

- 
- 271 NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. *et al.* Biodiesel production through transesterification over natural calcium. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1409–1415, 2010.
- 272 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.
- 273 WEN, L. *et al.* Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2267-2271, 2010.
- 274 ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 243–248, 2010.
- 275 VUJICIC, D. *et al.* Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2054-2061, agosto. 2010.
- 276 VIRIYA-EMPIKUL, N. *et al.* Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3765–7, 2010.
- 277 ENDALEW, A. K.; KIROS, Y. E ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). **Energy**, v. 36, p. 2693-2700, 2011.
- 278 HAWASH, S.; EL DIWANI, G.; ABDEL KADER, E. Optimization of Biodiesel Production from *Jatropha* Oil by Heterogeneous Base Catalyzed Transesterification. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 3, n. 6, p. 5242–525, June 2011.
- 279 TAUFIQ-YAP, Y. H. *et al.* Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. **Biomass and bioenergy**, v. 35, p. 827-834, 2011.
- 280 VERZIU, M. *et al.* Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. **Catalysis Today**, v. 167, p. 64–70, 2011.
- 281 KESIĆ, Z. *et al.* Mechanochemically synthesized CaO·ZnO catalyst for biodiesel production. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1169–1178, 2012.
- 282 NAIR, P. *et al.* Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from *Meretrix meretrix* as a heterogeneous catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 29-30, p. 82-90, 2012.
- 283 VIRIYA-EMPIKUL, N. *et al.* Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel**, n. 92, p. 239–244, 2012.
- 284 AWORANTI, O. A.; AGARRY, S. E.; AJANI A. O. Statistical Optimization of Process Variables for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. **British Biotechnology Journal**, v. 3, n. 2, p. 116-132, 2013.
- 285 BUASRI, A. *et al.* Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **Sustainable Energy**, v. 1, n. 2, p. 7-13, 2013.

- 
- 286 BUASRI, A. *et al.* Calcium Oxide Derived from Waste Shells of Mussel, Cockle, and Scallop as the Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **The Scientific World Journal**, v. 2013, Article ID 460923, 2013.
- 287 DIAS, A. P. S. *et al.* Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO). **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 94–100, 2013.
- 288 DIAS, J. M. *et al.* Biodiesel production using calcium manganese oxide as catalyst and different raw materials. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p. 647–653, 2013.
- 289 FERDOUS, K. *et al.* Preparation of biodiesel from soybean oil by using heterogeneous catalyst. **International Journal of Energy and Environment**, v. 4, n. 2, p. 243-252. 2013.
- 290 EL-GENDY, N. S.; DERIASE, S. F. Statistical optimization of biodiesel production from different types of waste cooking oils using basic heterogeneous catalyst. **International Journal of Chemical and Biochemical Sciences**, v. 4, p. 79-88, 2013.
- 291 KLINKLOM, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. Effect of Catalyst Preparation on the Performance of CaO-ZnO Catalysts for Transesterification. World Academy of Science, **Engineering and Technology**, v. 7, p. 568-573, 2013.
- 292 MENG, Y. *et al.* Effect of calcination temperature on the activity of solid Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 305–309, 2013.
- 293 NAZIR, N.; YULIANI, S. FAME Production from Jatropha Curcas seed oil via Calcium Oxide Catalyzed Transesterification and its Purification using Acid Activated Bentonite. **International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology**, v. 3, n. 6, 2013.
- 294 PASUPULETY, N. *et al.* Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p.189–202, 2013.
- 295 WU, H. *et al.* Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 13–18, 2013.
- 296 XIE, W.; ZHAO, L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 55–62, 2013.
- 297 REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1519-1530, 2014.
- 298 CORREIA, L. M. *et al.* Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 207–213, 2014.

- 
- 299 DALL'OGGIO, E. L. *et al.* Use of heterogeneous catalysts in methylic biodiesel production induced by microwave irradiation. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 411-417, 2014.
- 300 IBRAHIM, H. *et al.* Comparison of Palm Oil and Jatropha curcas Seed Oil for Biodiesel production in Nigeria Using Bulk CaO Catalyst. **International Journal of Emerging Technologies and Engineering**, v. 1, n. 1, 2014.
- 301 GHANEI, R. *et al.* Process optimization for biodiesel production from waste frying oil with constructional lime. **International Journal of Biosciences**, v. 4, n. 8, p. 36-45, 2014.
- 302 IBRAHIM, H. *et al.* Process Optimization of Methanol Application in Biodiesel Production. **International Journal of Advanced Engineering Research and Technology**, v. 2, n. 1, 2014.
- 303 LEE, H. V. *et al.* Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 30, 2014.
- 304 MOHADESI, M.; HOJABRI, Z.; MORADI, G. Biodiesel production using alkali earth metal oxides catalysts synthesized by sol-gel method. **Biofuel Research Journal**, v. 1, p. 30-33, 2014.
- 305 NURDIN, S. *et al.* Activated Paphia undulate Shells Waste (APSW): A Cost-Effective Catalyst for Biodiesel Synthesis from Rubber and Jatropha curcas Seeds Oil (RSOME & JSOME). **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 5, n. 6, 2014.
- 306 PRASERTSIT, K.; PHOOSAKUL, P.; SUKMANEE, S. Use of calcium oxide in palm oil methyl ester production. **Songklanakarin Journal of Science Technology**, v. 36, n. 2, p. 195-200, 2014.
- 307 HO, W. W. S. *et al.*, Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. **Energy Conversion and Management**. v. 88, p. 1167–1178, 2014.
- 308 PUNA, J. F. *et al.* Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: activity and deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 451-457, 2014.
- 309 LEE, H.V.; JUAN, J.C.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Preparation and application of binary acid–base CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 74, p. 124–132, 2015.
- 310 JOSHI G. *et al.* Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides. **Energy Conversion and Management**, v. 96, p. 258–267, 2015.
- 311 BAZARGAN *et al.* A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production. **Fuel**, v. 150, p. 519–525, 2015.
- 312 CHEN, G. *et al.* A biomimetic silicification approach to synthesize CaO–SiO<sub>2</sub> catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel. **Fuel**, v. 153, p. 48–55, 2015.

- 
- 313 DEGIRMENBASI, N. *et al.* Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. **Fuel**, v. 153, p. 620–627, 2015.
- 314 SIRISOMBOONCHAI, S. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 95, p. 242–247, 2015.
- 315 NIU, S. *et al.* An investigation on the catalytic capability of the modified white mud after activation in transesterification and kinetic calculation. **Energy**, v. 89, p. 982–989, 2015.
- 316 MICIC, R. D. *et al.* Activation temperature imposed textural and surface synergism of CaO catalyst for sunflower oil transesterification. **Fuel**, v. 159, p. 638–645, 2015.
- 317 CORMA, A. *et al.* Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> superacid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 116, p. 151–163, 1994.
- 318 BRUM, S. S. *et al.* Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1511–1516, 2011.
- 319 BRUM, S. S. **Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol**. 2010. 157 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
- 320 GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136 f. Dissertação. (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas - SP, 2006.
- 321 SUN, Y. *et al.* Solvent-Free Preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Brønsted Acidic Sites from a Simple Calcination. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 2567–2572, 2005.
- 322 FURUTA, S.; MATSUHASHI, H. e ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 721–723, 2004.
- 323 LOPEZ, D. E. *et al.* Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 97–105, 2005.
- 324 WEST, A. H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Simulation, Case Studies and Optimization of a Biodiesel Process with a Solid Acid Catalyst. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 5, A37, p. 1–10, 2007.
- 325 MUTHU, H. *et al.* Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via transesterification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 04, p. 601 - 608, 2010.
- 326 RUSTAMAJI, H.; SULISTYO, H.; BUDIMAN, A. Preparation and characterization of sulfated zirconia for biodiesel production. **Reaktor**, v. 13, n. 4, p. 225–230, 2011.

- 
- 327 MORALES, W. G. *et al.* Catálisis heterogênea en la obtención de biodiesel. **Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente**, Argentina, v. 16, 2012.
- 328 PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. **Renewable Energy**, v. 51, p. 227-233, 2013.
- 329 **AOCS**, American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 5a ed. Champaign: AOCS, 1998.
- 330 ROSENO, K. T. C. **Estudo dos Catalisadores Paládio/zirconia sulfatada e Paládio/alumina sulfatada na Redução do NOx com Metano e Etanol**. 2008. 167 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- 331 JESUS, A. A. **Transesterificação Catalítica para Síntese de Biodiesel em condições supercríticas em modo contínuo**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) – Universidade Tiradentes, Aracaju – SE, 2010.
- 332 BRITO, J. Q. A. **Obtenção de Biodiesel via Rota Etilica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas**. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- 333 DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, v. 7, n. 21, 1998.
- 334 **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP)**, boletim mensal de biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=472>. Acesso em: 25 de abril de 2010.
- 335 HOYDONCKX, H. E.; VOS, D. E.; CHAVAN, S. A. Esterification and transesterification of renewable chemicals. **Topics in Catalysis**, v. 27, p. 83-96, 2004.
- 336 CONCEIÇÃO, L. *et al.* Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1077-1081, 2007.
- 337 TOLEDO, T. V. **Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas por adsorção em hidróxidos duplos lamelares e em quitosana quimicamente modificada e sua aplicação no tratamento de efluente de galvanoplastia**. 2014. 160f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2014.
- 338 RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- 339 GUAN, W. *et al.* A Novel Synthesis Method of Porous Calcium Silicate Hydrate Based on the Calcium Oxide/Polyethylene Glycol Composites. **Journal of Nanomaterials**. v. 2013, p. 1-7. 2013.
- 340 ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis**. 2008. 130 f. Tese



---

(Doutorado em Química) -Universidade Federal do Ceará, Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2008.

- 341 LENGYEL, J.; CVENGROŠOVÁ, Z.; CVENGROŠ, J. Transesterification of Triacylglycerols Over Calcium Oxide as Heterogeneous Catalyst. **Petroleum & Coal**. v. 51, n. 3, p. 216-224, 2009.
- 342 GRANADOS, M. L. *et al.* Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2259–2263, 2009.
- 343 GOGATE, P. R.; SUTKAR, V. S.; PANDIT, A. B. Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. **Chemical Engineering Journal**. v.166, p. 1066–1082, 2011.
- 344 **ASTM** Method D-6584, Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography.
- 345 OLIVEIRA, E. V. A. **Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálises homogênea e heterogênea**. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2010.
- 346 SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Estimation of Free Fatty Acid Content in Oils, Fats, and Biodiesel By <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy. **Energy & Fuels**. v. 23, p. 2273–2277, 2009.