



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU”
EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DOUTORADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR KF/SUPORE E SUA
APLICAÇÃO NO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÕES
PRESSURIZADAS

MELINE GURTAT PORCEL

TOLEDO – PR
2022

MELINE GURTAT PORCEL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR KF/SUPORTE E SUA
APLICAÇÃO NO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM CONDIÇÕES
PRESSURIZADAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, área de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Coorientadora: Profa. Dra. Camila da Silva
Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Schneider

TOLEDO – PR

2022

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da
Unioeste.

Porcel, Meline Gurtat

Síntese e caracterização do catalisador KF/suporte e sua aplicação no processo de transesterificação em condições pressurizadas / Meline Gurtat Porcel; orientador Carlos Eduardo Borba; coorientadora Camila da Silva. -- Toledo, 2022.

91 p.

Tese (Doutorado Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022.

1. Catalisador heterogêneo. 2. Transesterificação em condições pressurizadas. 3. Vidro residual. 4. Produção contínua de ésteres etílicos. I. Borba, Carlos Eduardo, orient. II. Silva, Camila da, coorient. III. Título.

MELINE GURTAT

Síntese e caracterização do catalisador KF/suporte e sua aplicação no processo de transesterificação em condições pressurizadas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Processos Químicos e Bioquímicos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Carlos Eduardo Borba

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Edson Antonio da Silva

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Reinaldo Aparecido Baricatti

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Pedro Augusto Arroyo

Universidade Estadual de Maringá (UEM)



Elton Franceschi

Universidade Tiradentes (UNIT)

Toledo, 4 de outubro de 2022

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus.

Agradeço a minha mãe, Marli Salette Chapieski, pelo incentivo diário, pelo amor e por todo o carinho doado durante essa jornada. Ao meu pai, Alexandre Gurtat Júnior, pelo apoio e auxílio.

Ao meu marido, Cláudio Reatto Porcel, por toda paciência, amor e incentivo.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba, que me orientou, agradeço imensamente, por todo conhecimento e sabedoria que compartilhou.

Ao Prof. Dr. Ricardo Schneider e Camila da Silva, pela coorientação e por todos os ensinamentos.

Agradeço aos meus colegas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em especial, Isabella Cristina Dall'Oglio, Lara Talita Schneider e Luana Braun, pela amizade e companheirismo.

Aos meus familiares, irmãos, tios, tias e primos, por todo carinho e encorajamento.

Agradeço à CAPES, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GERAL	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS	4
3.2. BIODIESEL	5
3.3. ROTAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	6
3.4. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	8
3.4.1. Reatores empregados no processo de transesterificação	11
3.4.2. Processo de transesterificação em condições pressurizadas	12
3.4.3. Parâmetros que influenciam o rendimento da reação de transesterificação em condições pressurizadas	15
3.4.3.1. <i>Temperatura</i>	15
3.4.3.2. <i>Pressão</i>	16
3.4.3.3. <i>Razão molar óleo: álcool</i>	16
3.4.3.4. <i>Tempo de residência</i>	17
3.4.3.5. <i>Limitações do processo</i>	18
3.5. CATALISADORES UTILIZADOS NO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	19
3.5.1. Catalisadores homogêneos	19
3.5.2. Catalisadores heterogêneos	20
3.5.3. Materiais residuais utilizados como suporte de catalisadores heterogêneos	21
3.5.4. Catalisadores suportado em vidro	23
3.5.5. Catalisadores heterogêneos de fluoreto de potássio	25
3.6. ESTADO DA ARTE	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. REAGENTES	29
4.2. SÍNTESE DO CATALISADOR	30
4.2.1. Planejamento experimental aplicado na síntese do catalisador	30
4.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	32
4.3.1. Avaliação do efeito das condições de síntese do catalisador sobre a reação de transesterificação	33

4.3.2. Avaliação do efeito das condições operacionais do processo de transesterificação	33
4.3.3. Avaliação da estabilidade do catalisador (etapa em andamento)	33
4.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES	34
4.5. DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE POTÁSSIO.....	34
4.6. DETERMINAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DOS ÉSTERES	35
4.7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLOGICA DO CATALISADOR	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DO CATALISADOR	38
5.1.1. Efeito da razão mássica KF/suporte	43
5.1.2. Efeito da temperatura de calcinação	45
5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DO CATALISADOR	48
5.3. AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA SOBRE A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	56
5.4. AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DOS ESTERES ETILICOS.....	58
5.5. EFEITO DA RAZÃO MÁSSICA ÓLEO E ETANOL	59
5.6. EFEITO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA	60
5.7. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR	62
6. CONCLUSÃO	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXO A	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reação de transesterificação	8
Figura 3.2. Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel via transesterificação. Fonte: (LIMA, 2004)	9
Figura 3.3. Exemplos de reatores químicos utilizados no processo de obtenção do biodiesel. Fonte: Adaptação (POPPE <i>et al.</i> , 2015)	11
Figura 3.4. Mistura de óleo de milho, metanol e CO ₂ em diferentes pressões a 55 °C: (a) 0,102 MPa; (b) 3 MPa; (c) 7 MPa; (d) 11 MPa; (e) 20 MPa; (f) 35 MPa. Fonte: (CIFTCI; TEMELLI, 2011).....	13
Figura 3.5. Reação de transesterificação em condições supercríticas. Fonte: ((FAROBIE; MATSUMURA, 2017b).....	13
Figura 3.6. Estrutura esquemática do: (a) quartzo ou sílica cristalina; (b) vidro silicato; (c) vidro silicato sodo -cálcico Fonte: (SHI; ZHENG, 2007)	24
Figura 4.1. Fluxograma da metodologia.....	29
Figura 4.2. Representação esquemática do reator contínuo para operar em condições supercrítica. Fonte: (ZEMPULSKI, 2018)	32
Figura 5.1. Valores de resíduos em função dos valores previstos para a variável resposta (a) teor de ésteres etílicos e (b) lixiviação de potássio.	41
Figura 5.2. Distribuição de probabilidade normal de resíduos para a variável resposta (a) teor de ésteres etílicos e (b) lixiviação de potássio.....	41
Figura 5.3. Superfície de resposta do teor de ésteres prevista para a sínteses do catalisador de KF/suporte em função da razão mássica fluoreto de potássio em relação ao suporte e temperatura de calcinação.	42
Figura 5.4. Superfície de resposta da lixiviação de potássio prevista para a sínteses do catalisador de KF/suporte em função do percentual de fluoreto de potássio em relação ao suporte e temperatura de calcinação	42
Figura 5.5 Perfis dos valores previstos pela função de desejabilidade para o processo de síntese do catalisador KF/suporte.	43
Figura 5.6. Difratoograma do catalisador com 50% de KF/suporte (a) sem processo de calcinação; calcinado a (b) 200°C; (c) 300°C; (d) 400°C; (e) 500°C e (f) 600°C.	46
Figura 5.7 Difratoograma do (a) material de suporte (vidro), (b) fluoreto de potássio, (c) catalisador e (d) catalisador após reação.	47

Figura 5.8. Micrografias (a; b) partículas de vidro residual; (c; d) KF/suporte e (e; f) KF/suporte após reação.	49
Figura 5.9. TGA e DTGA (a) partículas de vidro residual; (b) fluoreto de potássio; (c) KF/suporte.	50
Figura 5.10. FTIR das amostras: (a) partículas de vidro residual; (b) catalisador KF/suporte e (c) catalisador KF/suporte após reação.	51
Figura 5.11. Raman das partículas de vidro residual.....	52
Figura 5.12. Raman do catalisador KF/suporte	53
Figura 5.13. Raman do catalisador KF/suporte após reação.	53
Figura 5.14. LIBS para as amostras: (a) partículas de vidro residual; (b) catalisador KF/suporte e (c) catalisador KF/suporte após reação.	55
Figura 5.15. LIBS do fluoreto de potássio.	55
Figura 5.16. Fotografias obtidas pelo LIBS das amostras: (a) partículas de vidro residual; (b) catalisador KF/suporte e (c) catalisador KF/suporte após reação.	56
Figura 5.17. Estabilidade do catalisador KF/suporte empregando na reação de transesterificação do óleo de soja e etanol em condições pressurizadas Reação nas condições operacionais de 250 °C; 20 MPa; razão mássica óleo: etanol 1:2; 2,5 g de catalisador, tempo de residência de 30 min.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Estudos da literatura de catalisadores compostos por fluoreto de potássio impregnados em diferentes suportes e aplicados na reação de transesterificação de óleos vegetais com diferentes condições operacionais.	26
Tabela 4.1. Níveis e valores reais das variáveis (X_i) consideradas no planejamento DCCR ..	31
Tabela 5.1. Valores reais e codificados definidos para o planejamento DCCR e dados experimentais de teor de ésteres e lixiviação de potássio.....	38
Tabela 5.2. ANOVA dos fatores e regressão para o teor de ésteres.....	39
Tabela 5.3 ANOVA dos fatores e regressão para lixiviação de potássio.....	40
Tabela 5.4. Dados experimentais e valores previstos do DCCR para o processo de síntese do catalisador KF/suporte.....	40
Tabela 5.5. Força básica e basicidade dos catalisadores com diferentes cargas de fluoreto de potássio suportado em partículas de vidro residual.....	44
Tabela 5.6 Análise por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) do vidro, catalisador KF/suporte e catalisador KF/suporte após reação.	48
Tabela 5.7. Dados experimentais do teor e da decomposição dos ésteres etílicos para diferentes temperatura e pressão de reação.	56
Tabela 5.8. Dados experimentais para do teor ésteres etílicos variando a razão mássica óleo-etanol.	59
Tabela 5.9. Dados experimentais do teor de ésteres etílicos variando o tempo de residência e a massa de catalisador.	60

PORCEL, Meline Gurtat. Síntese e Caracterização do Catalisador KF/suporte e sua Aplicação no Processo de Transesterificação em Condições Pressurizadas. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Campus Toledo, 2022.

Resumo: O biodiesel é considerado um substituto ao diesel fóssil. É produzido comumente pelo processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, por meio da catálise alcalina homogênea. Embora essa rota apresente altos rendimentos em ésteres de ácidos graxos, é observado desvantagens como reação de saponificação e as etapas de purificação do biodiesel. Nesse contexto, vem sendo explorado a utilização de catalisadores heterogêneos no processo de obtenção do biodiesel, como aqueles que contêm fluoreto de potássio em sua composição. Diante disso, um catalisador a base de partículas de vidro residuais e fluoreto de potássio foi sintetizado e utilizado na produção contínua de ésteres etílicos sob condições pressurizadas. As condições de síntese do catalisador foram avaliadas a partir do delineamento central composto rotacional, variando a razão mássica de fluoreto de potássio:partículas residuais de vidro, temperatura de calcinação, para as respostas variáveis de teor de éster etílico e lixiviação de potássio. A melhor condição de síntese do catalisador, nas faixas avaliadas, foi identificada como fluoreto de potássio a 50 % em relação ao suporte calcinado a 500 °C. Este catalisador forneceu 69 % de ésteres etílicos e 8 % de lixiviação de potássio. As reações de transesterificação foram realizadas em um reator de fluxo contínuo sob condições pressurizadas, em que as condições operacionais da reação de transesterificação foram avaliadas. Os maiores teores de ésteres (~99 %) foram obtidos nas condições de 250 °C; 20 MPa; razão mássica óleo:etanol 1:2; 2,5 g de catalisador com tempo de residência de 30 min. O catalisador produzido nas condições otimizadas foi caracterizado com a finalidade de verificar a eficiência do tratamento químico de fluoreto de potássio nas partículas de vidro residual. Nesse sentido, as técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de quebra induzida por laser (LIBS) e análise por difratometria de raio X em pó (PDRX) ajudaram a determinar os grupos funcionais, composição estrutural, elementar e sítios ativos que favorecem a atividade catalítica. Além disso, foi observado a basicidade de 1,54 mmol g⁻¹ no catalisador produzido em condições otimizadas, e a força básica de basicidade mudou de $H_- < 6,8$ para $9,8 < H_- < 11,0$ após tratamento químico de partículas de vidro residuais com fluoreto de potássio.

Palavras-chave: Transesterificação; Catálise Heterogênea; Fluoreto de potássio; Vidro residual.

PORCEL, Meline Gurtat. Synthesis and Characterization of KF/support Catalyst and its Application in the Transesterification Process under Pressurized Conditions. Doctoral Thesis in Chemical Engineering. Western Paraná State University - UNIOESTE / Toledo Campus, 2022.

Abstract: Biodiesel is considered a substitute for fossil diesel. It is commonly produced by the process of transesterification of vegetable oil and animal fats, through homogeneous alkaline catalysis. Although this route presents high yields in fatty acid esters, disadvantages such as saponification reaction and biodiesel purification steps are observed. In this context, the use of heterogeneous catalyst in the process of obtaining biodiesel, such as those containing potassium fluoride in their composition, has been explored. Therefore, a catalyst based on waste glass particles and potassium fluoride was synthesized and used the continuous production of ethyl esters under pressurized conditions. Catalyst synthesis conditions were evaluated from the central composite rotational design, varying the mass ratio of potassium fluoride, waste glass particles, calcination temperature for the variable responses of ethyl ester content and potassium leaching. The best catalyst synthesis condition, in the evaluated ranges, was identified as 50 % potassium fluoride in relation to the support calcined at 500 °C. This catalyst provided 69 % ethyl esters and 8 % potassium leaching. Transesterification reactions were carried out in a continuous flow reactor under pressurized conditions, in which the operational conditions of the transesterification reaction were evaluated. The highest fatty acid ethyl esters (FAEE) content (~99 %) were obtained under conditions of 250 °C; 20 MPa; mass ratio oil: ethanol 1:2; 2,5 g of de catalyst with a residence time of 30 min. The catalyst produced under the optimized conditions was characterized in order to verify the efficiency of the chemical treatment of potassium fluoride in the waste glass particles. In this sense, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman scattering spectroscopy, laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS) and powder X-ray diffraction (PDRX) analysis helped to determine the functional groups, structural, elemental composition, and active sites that favor catalytic activity. In addition, a basicity of 1.54 mmol g⁻¹ was observed in the catalyst produced under optimized conditions, and the basicity basic strength changed from $H_+ < 6.8$ to $9.8 < H_+ < 11.0$ after chemical treatment of waste glass particles with potassium fluoride.

Keyword: Transesterification; Heterogeneous catalysts; potassium fluoride, waste glass.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao esgotamento das reservas mundiais de petróleo e às crescentes preocupações ambientais, há uma grande demanda por fontes alternativas de combustível a base de petróleo (ANDRADE; ERRICO; CHRISTENSEN, 2017; LEUNG; WU; LEUNG, 2010). O biodiesel é um combustível limpo e renovável, considerado como o melhor substituto ao combustível diesel (CHEN *et al.*, 2015; LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Quimicamente, trata-se uma mistura de ésteres (metílicos ou etílicos) de ácidos graxos de cadeia longa, sendo preferencialmente obtido a partir de recursos biológicos não-tóxicos, como óleos vegetais, gorduras animais, ou até mesmo de óleo residual de cozinha (ANP, 2014, ANDRADE; ERRICO; CHRISTENSEN, 2017; LEUNG; WU; LEUNG, 2010)

Os óleos vegetais são matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel, uma vez que são oriundos de fontes renováveis e podem ser produzidos em larga escala. Porém, pelo fato de os óleos vegetais possuírem alta viscosidade, estes são inviáveis para o uso em sua forma bruta, pois podem causar danos ao motor do veículo (GUI; LEE; BHATIA, 2008; LEUNG; WU; LEUNG, 2010; MOURA *et al.*, 2019). Com isso, vários métodos estão atualmente disponíveis para a produção de biodiesel. O método mais comumente utilizado é a transesterificação. Nesse processo, os óleos vegetais, que possuem triacilglicerídeos (TAG) como composto majoritário, reagem com um álcool de cadeia curta, juntamente com um catalisador, formando misturas de ésteres e glicerina, resultando em um biocombustível com viscosidade próxima do diesel fóssil (NIJU *et al.*, 2015).

A produção de biodiesel via transesterificação supercrítica apresenta diversas vantagens em comparação às reações convencionais de transesterificação, tais como: elevadas taxas de reação; menor quantidade de etapas de processamento; aplicabilidade para diversos tipos de matérias-primas; maximização da taxa de transferência de massa, devido ao aumento da miscibilidade entre as fases álcool e óleo; sem necessidade de catalisadores (FAROBIE; MATSUMURA, 2017a). No entanto, as altas temperaturas e pressões podem acarretar na decomposição dos ácidos graxos, levando a um menor rendimento em ésteres (VIEITEZ *et al.*, 2008). Dessa forma, a utilização de catalisadores aplicado as reações em condições pressurizada pode auxiliar na redução dos parâmetros de pressão e temperatura, apresentando bons rendimentos em ésteres (ZEMPULSKI, 2018).

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. O mais utilizado industrialmente é o catalisador homogêneo devido a sua alta

eficiência na conversão de óleos em biodiesel, porém, possui a desvantagem de muitas vezes produzir sabões como subproduto (CHEN *et al.*, 2015; ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011). Em função dessa desvantagem, tem-se dado atenção aos catalisadores heterogêneos. Estes, possuem a vantagem de não se misturarem ao álcool, sendo facilmente removido da reação sem a utilização de solventes específicos, possibilitando sua reutilização. Além disso, são menos corrosivos, garantindo uma operação mais segura e ecologicamente correta (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; LI *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2014).

Os catalisadores heterogêneos utilizados para reação de transesterificação podem ser constituídos de uma fase ativa e um suporte, sendo que a fase ativa está impregnada no suporte (XIE; LI, 2006). Dos diversos exemplos de catalisadores heterogêneos encontrados na literatura, pode-se citar alguns tais: fluoreto de potássio suportado em argilas (ALVES *et al.*, 2014), nanopartículas de CaO suportadas em K₂CO₃ (DEGIRMENBASI *et al.*, 2015), a resina modificada com FeCl₃ (MA *et al.*, 2016) e líquidos iônicos suportados em argilas (ZHANG *et al.*, 2017).

O fluoreto de potássio tem sido suportado em diferentes materiais (sílica, alumina, entre outros) sendo considerado promissor nos estudos de catalisadores heterogêneos para as reações de transesterificação (LI *et al.*, 2014). Além disso, é observado a utilização de materiais de caráter residual como suporte (casca de ovos, concha de molusco, carapaças de camarão, argilas) para o fluoreto de potássio. Ressalta-se ainda, que a utilização de catalisadores em conjunto com as demais variáveis operacionais poderá resultar em elevados rendimentos em ésteres (MAZANOV *et al.*, 2016; ZEMPULSKI *et al.*, 2020).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar um catalisador de partículas de vidro residuais tratado quimicamente com fluoreto de potássio para aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja em sistema contínuo sob condições pressurizadas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar condições ótimas de síntese do catalisador (razão mássica KF: suporte e temperatura de calcinação);
- Avaliar o efeito das condições de síntese na força básica e basicidade do catalisador;
- Avaliar o efeito do tratamento químico (fluoreto de potássio e temperatura de calcinação) nas propriedades morfológicas, químicas e físicas do catalisador;
- Determinar melhores condições (pressão, temperatura e razão mássica etanol: óleo) do processo transesterificação em condições pressurizadas;
- Avaliar a estabilidade catalítica do catalisador na reação transesterificação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo consta uma revisão bibliográfica embasada nos estudos e resultados obtidos por diversos autores sobre o biodiesel, suas propriedades, vantagens e desvantagens, bem como sua produção. É abordado também, os principais processos de obtenção de biodiesel por meio da transesterificação, como o método catalítico heterogêneo em condições supercríticas, ressaltando as vantagens e limitações desse método. Além disso, é realizada uma revisão sobre os catalisadores que possuem fluoreto de potássio em sua composição.

3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

O combustível fóssil, que engloba todos os recursos energéticos tradicionais, como carvão, gás e derivados de petróleo, é a principal fonte de energia do mundo. O esgotamento desses recursos é inevitável devido à sua natureza não renovável (YAASHIKAA; KUMAR; KARISHMA, 2022). O consumo de energia primária está aumentando continuamente em todo o mundo, próximo de 1,5 % ao ano, e a maior parte dessa energia ainda está sendo obtida por meio de combustível fóssil ou via não renovável (SINGH; KUMAR; GAUTAM, 2021). Embora existam várias maneiras de gerar energia limpa a partir do vento, do sol e da água, o uso da biomassa é muito importante porque, ao contrário das outras fontes de energia, esta fornece combustíveis líquidos para o transporte (ALALWAN; ALMINSHID; ALJAAFARI, 2019). A utilização de biocombustíveis em todo o mundo tem aumentado nos últimos anos devido a impactos ambientais, econômicos e sociais (JOSHI; MISHRA, 2022). Os biocombustíveis são alternativas aos combustíveis não renováveis a base de petróleo, como a gasolina e diesel.

O bioetanol geralmente substitui a gasolina para alimentar o motor de combustão interna. E85 (85 % biodiesel/etanol com 15 % gasolina) é frequentemente usado para misturas de bioetanol. Há uma diferença significativa entre as propriedades do bioetanol e do diesel, pois o primeiro tem alta pressão de vapor, baixa viscosidade e alto ponto de fulgor, embora o bioetanol seja amplamente aplicado em um motor alternativo a gasolina (ALTARAZI *et al.*, 2022).

O biodiesel é uma das fontes renováveis, que a indústria petrolífera mundial tem estimulado devido à crescente demanda por combustível fóssil (ALTARAZI *et al.*, 2022). Oferece quase as mesmas propriedades funcionais dos combustíveis fósseis e suas

características são amigáveis ao meio ambiente (YAASHIKAA; KUMAR; KARISHMA, 2022).

3.2. BIODIESEL

O biodiesel é definido quimicamente como uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia longa de ácidos graxos, provenientes de óleos vegetais ou gordura animal (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; LEUNG; WU; LEUNG, 2010). É um combustível biodegradável, podendo substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo em motores de caminhões, tratores, automóveis e motores de máquinas que geram energia (ALTARAZI *et al.*, 2022). Sua utilização em motores a diesel pode ser de forma isolada ou, devido a sua alta miscibilidade, em misturas com o diesel de petróleo sem necessitar de qualquer tratamento prévio e sem oferecer problemas operacionais ao motor (KNOTHE; RAZON, 2017). Nos últimos anos, a maioria dos pesquisadores e cientistas tem usado matérias-primas comestíveis e não comestíveis para produzir misturas de biodiesel mais econômicas e melhorar as propriedades físico-químicas das misturas (DAMANIK *et al.*, 2018).

No Brasil, a mistura do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, de modo experimental. Em 2005 e 2007, o teor de 2 % passou a ser voluntária na comercialização. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Atualmente o percentual de biodiesel aplicado ao diesel é de 10 % (Ministério de Minas e Energia, 2022). A inserção do biodiesel como combustível oferece diversas vantagens ambientais por ser menos poluente, principalmente, em termos de emissões de dióxidos de carbono (ŽIVKOVIĆ; VELJKOVIĆ, 2018), além de não apresentar toxicidade, são renováveis e biodegradáveis (LI *et al.*, 2014; SHAHRAKI; ENTEZARI; GOHARSHADI, 2015).

O biodiesel de primeira geração é produzido a partir de matéria-prima comestível, como o óleo de colza, soja, coco, milho, palma, mostarda, azeite, óleo de arroz, entre outros (AVHAD; MARCHETTI, 2015; MUKHTAR *et al.*, 2022). A utilização de matéria-prima comestível para a produção de biodiesel foi bastante popular no início da produção do biodiesel. A disponibilidade, variedade das fontes oleaginosas e o procedimento de conversão comparativamente fácil são os principais benefícios do uso das matérias-primas de primeira geração. Contudo, o risco de limitação na oferta de alimentos é a principal desvantagem no uso dessas matérias-primas, pois aumentam o custo dos produtos alimentícios (SINGH *et al.*, 2020).

Essa desvantagem influenciou pesquisas por outras fontes alternativas para a produção de biodiesel.

Biodiesel de segunda geração são produzidos a partir de matérias-primas não comestíveis, como óleo de Neem, Jatropha, Karanja, Jojoba, rícino, algodão, entre outros (AVHAD; MARCHETTI, 2015; MUKHTAR *et al.*, 2022). Dentre as vantagens de utilizar matérias-primas não comestíveis para produção de biodiesel estão o menor custo de produção, menor necessidade de terra para a agricultura, além do fato de ser ecologicamente correto. A desvantagem dos combustíveis de segunda geração está no menor rendimento comparada ao biodiesel proveniente de óleos comestíveis (SINGH *et al.*, 2020).

O biodiesel produzido a partir de microalgas e óleos residuais é denominado biodiesel de terceira geração. As principais fontes de biodiesel de terceira geração são óleo de peixe, gordura animal, microalgas, óleo de cozinha residual, entre outros (MUKHTAR *et al.*, 2022; SINGH *et al.*, 2020). Os principais benefícios do biodiesel de terceira geração são menor efeito estufa, elevada taxa de crescimento e produtividade, maior quantidade de óleo e menor influência na oferta de alimentos. As principais desvantagens são necessidade de grande investimento, necessidade de luz solar e a questão de produção em maior escala (ALALWAN; ALMINSHID; ALJAAFARI, 2019).

Combustíveis solares fotobiológicos e eletrocombustíveis são considerados na quarta geração de biocombustíveis. As matérias-primas são amplamente disponíveis, inesgotáveis e baratas (SINGH *et al.*, 2020). Para produção de biodiesel de quarta geração pode ser utilizada biomassa de algas geneticamente modificadas (ABDULLAH *et al.*, 2019). O uso da engenharia metabólica de microalgas pode levar a aumentos significativos no teor de lipídios ou carboidratos das matérias-primas. Esse aumento de lipídios e carboidratos estão entre os fatores mais atraentes que podem aumentar a eficiência do rendimento de uma biomassa de microalgas (ABDULLAH *et al.*, 2019).

3.3. ROTAS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel obtido a partir da conversão de óleos vegetais tem propriedades físicas e químicas adjacentes às do óleo diesel de petróleo; e assim, poderia ser usado diretamente em um motor diesel com menos ou nenhuma modificação no motor. As metodologias que podem ser empregadas para a produção de biodiesel são: craqueamento térmico (pirólise);

microemulsão; esterificação de ácidos graxos; hidroesterificação; hidrodessoxigenação, interesterificação e transesterificação (YAASHIKAA; KUMAR; KARISHMA, 2022).

O craqueamento térmico, também conhecido como pirólise, é um processo de clivagem de moléculas de óleo para a formação de uma mistura de hidrocarbonetos com propriedades semelhantes às do combustível de petróleo (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2017). Nesse processo a reação de descarboxilação é realizada em temperaturas elevadas (acima de 350 °C), podendo ocorrer na presença ou na ausência de catalisador. O craqueamento térmico de óleos vegetais ou gorduras animais ocorre em dois estágios sucessivos e distintos: o estágio primário envolve a formação de uma espécie ácida pela decomposição de moléculas de TAG, em que a quebra das ligações C – O ocorre dentro dos glicerídeos que fazem parte de uma cadeia de TAGs; enquanto a segunda etapa é caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos na primeira etapa levando à formação de hidrocarbonetos (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

A microemulsão é definida como uma dispersão em equilíbrio coloidal de microestrutura de fluidos opticamente isotrópicas, podendo ser composta por três fases: aquosa; oleosa; e surfactante (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2017). SCHWAB *et al.* (1987) usaram o diagrama de equilíbrio de fase ternária e o gráfico de viscosidade versus fração de solvente para determinar as formulações de combustível emulsionado. O 2-octanol, um anfifílico, é eficaz na solubilização micelar de metanol em trioleína e óleo de soja, e o metanol é frequentemente usado devido à sua vantagem econômica sobre o etanol.

A hidroesterificação é um processo integrado que combina dois processos essenciais, a hidrólise e a esterificação, em reações sucessivas para gerar biodiesel. A hidroesterificação foi recentemente estabelecida como um meio para resolver problemas relacionados aos métodos convencionais de produção de biodiesel usando matérias-primas de segunda geração com elevados teor de ácidos graxos. Entretanto, esse processo apresenta taxas de reação lentas, sendo pouco utilizado para produção de biodiesel (POURZOLFAGHAR *et al.*, 2016).

O processo de hidrodessoxigenação ocorre pela reação de redução dos triacilglicerídeos por hidrogênio, sendo que os produtos apresentam estruturas químicas semelhantes aos hidrocarbonetos obtidos do petróleo, podendo atuar como combustível alternativo ao diesel (DI VITO NOLFI; GALLUCCI; ROSSI, 2021).

No processo de obtenção de ésteres via interesterificação, há a reação do metil acetato como acil acceptor com os triacilglicerídeos, sendo então formados ésteres metílicos de ácidos graxos e triacetina (POSTAUE *et al.*, 2019). Enquanto, a esterificação de ácidos graxos e a

transesterificação de óleos ocorrem por meio da utilização de um álcool. O processo comumente utilizado na indústria oleoquímica é a transesterificação. Esse processo pode ocorrer com o uso de catalisadores químicos (ácidos e bases) e enzimáticos, ambos nas fases homogêneas e heterogêneas (CORDEIRO *et al.*, 2011). Além disso, o processo pode ocorrer de forma não catalítica, utilizando condições supercrítica.

3.4. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação de acilgliceróis (CORDEIRO *et al.*, 2011). Para esta reação, os TAG, presentes em óleos vegetais, reagem com um álcool (metanol ou etanol) e, na presença de um catalisador, forma ésteres (biodiesel) e glicerol (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; NIJU *et al.*, 2015). Na Figura 3.1 é apresentado o esquema da reação de transesterificação entre uma molécula de TAG e três moléculas de álcool, formando três moléculas de biodiesel (mistura de ésteres) e uma molécula de glicerol. Por ser uma reação reversível, utiliza-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio e obter o máximo de ésteres. Após a reação, a mistura final é formada por ésteres, álcool residual, glicerol e catalisador, podendo conter monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos, que são produtos intermediários da reação (GOMES; PEREIRA; BARROS, 2010).

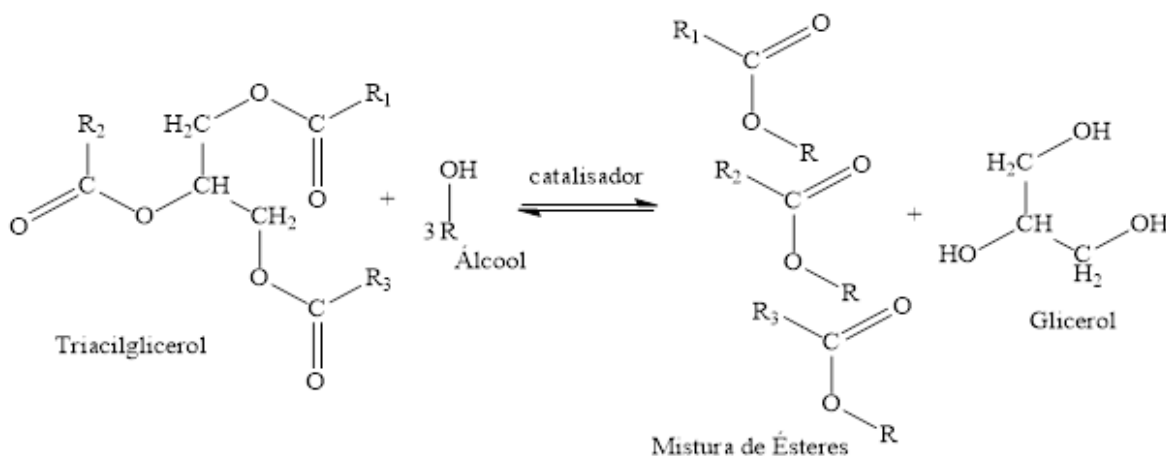


Figura 3.1. Reação de transesterificação

O fluxograma do processo de obtenção do biodiesel por meio do processo de transesterificação é apresentado na Figura 3.2. Duas fases são formadas ao final da reação, a fase mais densa, constituída por glicerol bruto com excesso de álcool, água e impurezas da

matéria-prima, e outra fase menos densa, constituída por uma mistura de ésteres. A fase que contém glicerol deve ser separada, sendo que esse processo é geralmente realizado por decantação ou centrifugação. Depois de separadas, é necessária uma etapa de refino dos ésteres, visto que o nível de pureza do biodiesel tem fortes efeitos em suas propriedades de combustível.

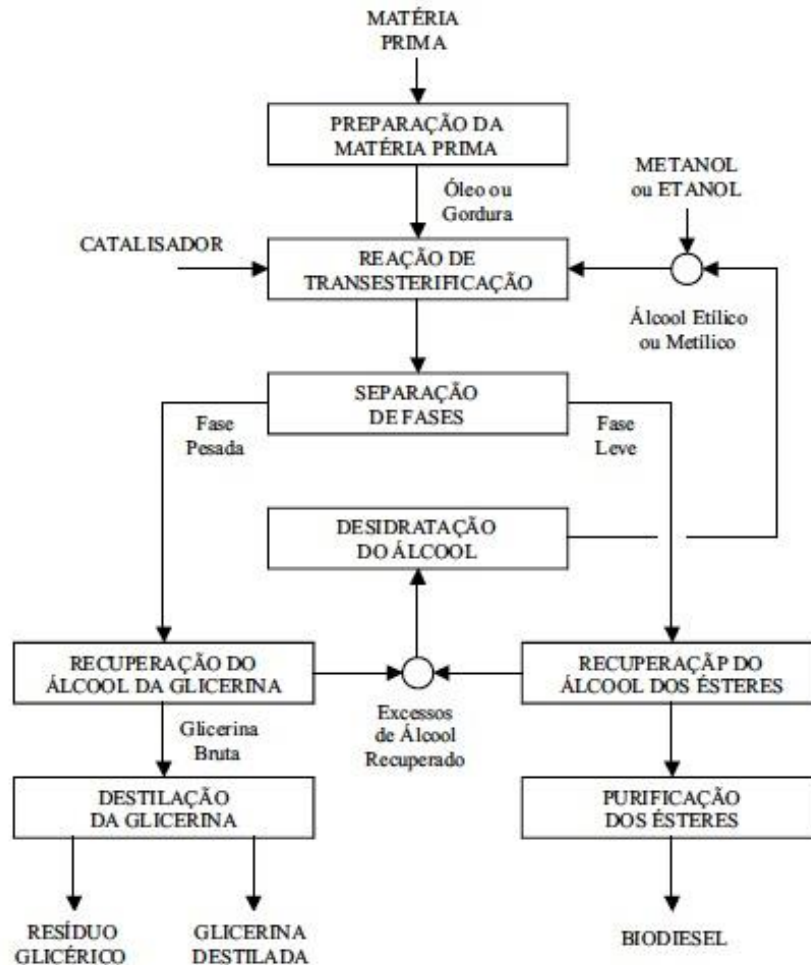


Figura 3.2. Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel via transesterificação. Fonte: (LIMA, 2004)

O rendimento em biodiesel, via processo de transesterificação, pode variar dependendo das condições operacionais utilizadas durante a reação, bem como do processo utilizado (contínuo ou descontínuo). Dentre essas, destaca-se a temperatura e pressão de reação, razão óleo: álcool, tipo de matéria-prima (óleo e álcool), percentual de catalisador (AKGÜN; IŞCAN, 2007).

A temperatura influencia na reação e no rendimento em biodiesel. Em temperaturas elevadas ocorre uma diminuição da viscosidade do óleo e resulta em um aumento na velocidade de reação. No entanto, quando a temperatura da reação aumenta além do nível ideal, o rendimento do produto biodiesel diminui, altas temperaturas exigidas (250–400 °C) nesta tecnologia decompõem termicamente o biodiesel, afetando o rendimento do produto (EEVERA; RAJENDRAN; SARADHA, 2009; LEUNG; WU; LEUNG, 2010; LIU *et al.*, 2016).

A pressão pode afetar as propriedades do álcool, como a densidade do fluido, o que pode favorecer maior número de colisões entre as moléculas do álcool e do óleo. Esse fato favorece velocidade da reação (ZEMPULSKI, 2018). No estudo de HE; WANG; ZHU (2007), foi investigado a influência da pressão no rendimento em ésteres de ácidos graxos. Os pesquisadores notaram que o aumento da pressão elevava o rendimento da reação. Para um mesmo tempo de residência, o rendimento em ésteres de ácidos graxos foi de 43 % (10 MPa) para 77 % (40 MPa) (HE; WANG; ZHU, 2007).

A razão molar óleo: álcool é outro fator que pode influenciar no rendimento em ésteres (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). De acordo com SARIN (2012), ao aumentar a razão molar do álcool em relação ao óleo, o rendimento em ésteres é intensificado. Na teoria, a reação de transesterificação requer 3 mols de álcool por 1 mol de TAG para produzir 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerol. Contudo, um excesso de álcool é usado na produção de biodiesel para aumentar a conversão de óleos ou gorduras em ésteres (MUKHTAR *et al.*, 2022). Entretanto, aumentar a quantidade de álcool além da relação ideal, não poderá aumentar o rendimento, mas aumentará o custo do processo (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; SARIN, 2012).

O etanol e metanol são os álcoois mais empregados no processo de transesterificação. Embora o uso do metanol seja mais notável devido ao seu baixo custo e sua alta reatividade, este apresenta elevada toxicidade (CORDEIRO *et al.*, 2011). Dessa forma, vem sendo substituído pelo etanol, o qual apresenta menor toxicidade e possui caráter mais sustentável (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Catalisadores são fatores importantes nos processos de obtenção de biodiesel, pois aceleram a reação que demandaria mais tempo. Diante disso, o tipo e a quantidade de catalisador empregado no processo podem favorecer o rendimento em ésteres. Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação são os heterogêneos e os homogêneos, podendo apresentar caráter ácido, básico e enzimático (RAMOS *et al.*, 2014). A utilização dos

catalisadores nas reações químicas tem como objetivo aumentar a velocidade da reação pela diminuição da energia de ativação. Segundo LANI *et al.* (2016), a quantidade do catalisador é proporcional à conversão dos TAG em ésteres, devido a uma maior área específica de contato entre os compostos da mistura e o catalisador. No entanto, a partir de uma determinada quantidade de catalisador, não é mais observado uma conversão do óleo para biodiesel significativa, devido provavelmente ao alcance do equilíbrio no meio reacional, também a maior resistência à transferência de massa (CASTRO *et al.*, 2004).

3.4.1. Reatores empregados no processo de transesterificação

O processo de obtenção de biodiesel ocorre em reatores químicos, nos quais há a transformação de matéria-prima em produto. Estas reações podem ser catalisadas ou não, podendo ser usados diferentes tipos de reatores, com diferentes modelos de operação e configuração. Existem quatro tipos básicos de reatores: reator de tanques descontínuo ou batelada (BR – *batch reactor*) (Figura 3.3(a)); reator tanque contínuo com agitação (CSTR – *continuous stirred-tank reactor*) (Figura 3.3(b)); reator tubular com leito fixo (PBR – *packed bed reactor*) (Figura 3.3(c)); reator tubular escoamento empistonado (PFR – *plug flow reactor*) (Figura 3.3(d)).

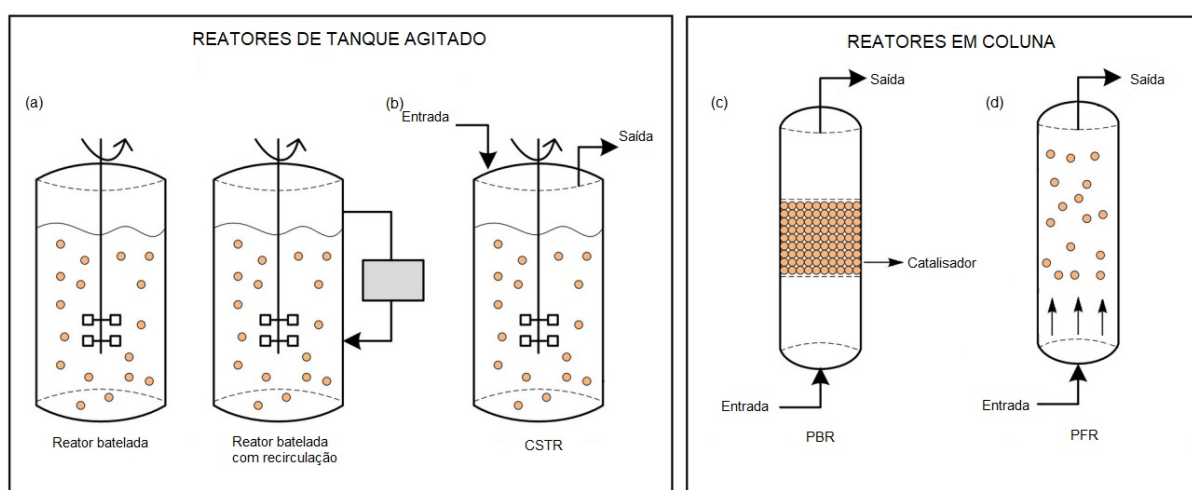


Figura 3.3. Exemplos de reatores químicos utilizados no processo de obtenção do biodiesel.
Fonte: Adaptação (POPPE *et al.*, 2015)

Os reatores descontínuos (batelada) são aqueles que, durante a reação não é removida nem adicionada matéria-prima em seu interior. Nesse processo, não há fluxos entrando e saindo

do reator durante o processo. Portanto, uma quantidade finita de produto é sintetizada em um período de tempo específico. No final do reator em batelada, todo biodiesel é enviado para as seções de separação e purificação (TABATABAEI *et al.*, 2019). Geralmente, são utilizados para produção em pequena escala.

Nos reatores contínuos, durante a transformação de reagentes em produtos, ocorre adição e remoção contínua de reagente e produtos. São usados para produção em grande escala, em que se observam vantagens em relação aos reatores descontínuos (YAASHIKAA; KUMAR; KARISHMA, 2022). Apresentam maior eficiência no controle dos parâmetros de reação e mistura dos reagentes; menor custo na otimização das condições de reação; menor número de etapas para o escalonamento; e menor número de operações no isolamento dos produtos. Destaca-se ainda, que os reatores de fluxo contínuo podem ser automatizados, de modo que é melhor controle dos parâmetros de pressão e temperatura (DE SOUZA; MIRANDA, 2014).

Segundo LAM; LEE; MOHAMED (2010), a mistura de óleo, álcool e catalisador é um elemento essencial para projetar um reator de biodiesel, especialmente quando catalisadores heterogêneos são utilizados no processo. Devido a isso, tanto o processo batelada, como o processo contínuo apresentam limitações operacionais como: baixa taxa de difusão líquido-sólido; imiscibilidade dos reagentes; alta viscosidade do meio reacional. Arelado a essas limitações, tecnologias alternativas foram incorporadas ao processo, como o uso do reator em condições pressurizadas.

3.4.2. Processo de transesterificação em condições pressurizadas

O uso de condições supercríticas no processo de obtenção de biodiesel tem se mostrado promissora. Essa tecnologia baseia-se nos efeitos da relação entre a temperatura e pressão elevadas (ZEMPULSKI, 2018). A alta pressão influencia de forma positiva no meio reacional, uma vez que melhora a solubilidade dos componentes presentes (óleo e álcool). O TAG é difundido no álcool, formando uma única fase, devido à alta miscibilidade nessas condições (Figura 3.4) (GLISIC; SKALA, 2009; LEE; SAKA, 2010).

A transesterificação em condição supercrítica é realizada em um reator de alta pressão e acoplado a um forno que fornece calor. Durante todo o processo, essas variáveis podem afetar o rendimento em produto. Em contraste com o método comum catalisado por álcalis, esse processo possui vantagens em termos de tempo de reação e purificação, mas devido à alta

temperatura e pressão exigidas, necessita de alta quantidade de energia (DEMIRBAŞ, 2002; ZEMPULSKI, 2018).

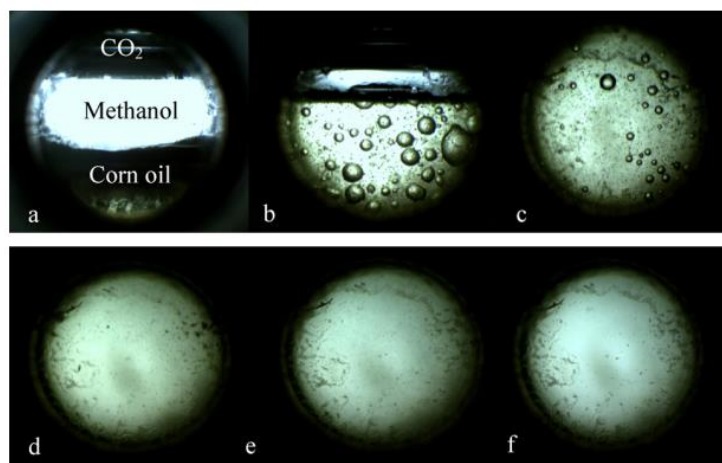


Figura 3.4. Mistura de óleo de milho, metanol e CO₂ em diferentes pressões a 55 °C: (a) 0,102 MPa; (b) 3 MPa; (c) 7 MPa; (d) 11 MPa; (e) 20 MPa; (f) 35 MPa. Fonte: (CIFTCI; TEMELLI, 2011). CO₂ corresponde ao gás carbônico; Methanol corresponde ao metanol; Corn oil corresponde ao óleo de milho.

De acordo com KUSDIANA & SAKA (2004), em condições supercríticas, a molécula de álcool ataca diretamente o átomo de carbono do TAG devido à alta pressão, formando um complexo intermediário, em sequência, ocorre a formação do éster e do diacilglicerídeo pela transferência do metóxido, que por sua vez é convertido novamente em éster e monoacilglicerídeo. Por fim, a reação é completada com a transesterificação do monoacilglicerídeo em éster e glicerol (Figura 3.5).

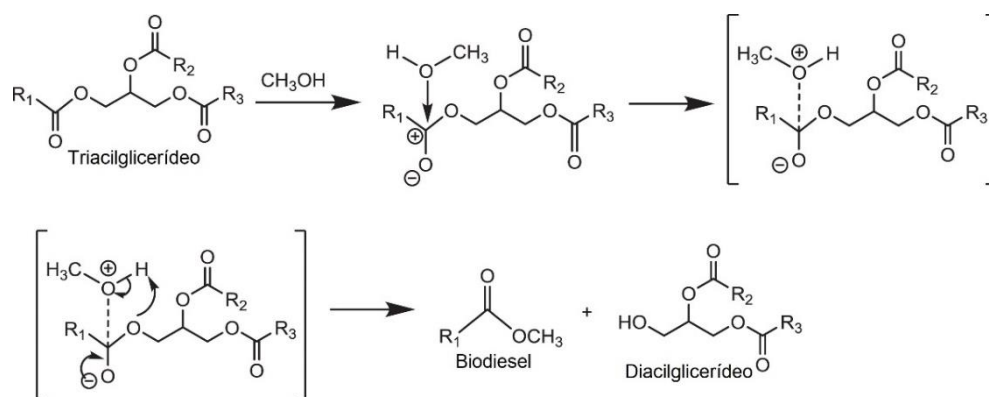


Figura 3.5. Reação de transesterificação em condições supercríticas. Fonte: (FAROBIE; MATSUMURA, 2017b)

As vantagens do método supercrítico foram relatadas por alguns autores, como sendo mais tolerante à presença de água e ácidos graxos livres em matérias primas residuais, ao comparado com o método convencional (catálise homogênea alcalina), além do curto tempo operacional (CHEN *et al.*, 2010; KUSDIANA; SAKA, 2004; TAN; LEE; MOHAMED, 2010; ZEMPULSKI, 2018). Uma vez que o tempo de produção e operação na indústria são reduzidos significativamente, essa tecnologia apresenta grande vantagem econômica, pois causa impacto diretamente nos custos de produção e preço final do biocombustível (FAROBIE; MATSUMURA, 2017a).

SILVA *et al.* (2007) investigaram a conversão de óleo de soja em biodiesel em etanol supercrítico em um reator tubular operando de 200 a 375 °C e pressão de 7 a 20 MPa, e com razão molar óleo: etanol de 1:10 a 1:100. Em etanol supercrítico, um rendimento em biodiesel foi de 80 % observado a 350 °C 20 MPa e uma razão molar óleo: etanol de 1:40 em 15 min de tempo de reação. VIEITEZ *et al.* (2008) relataram produção contínua de biodiesel a partir de óleo de soja em etanol supercrítico com adição de água. Nas condições de 350 °C e 20 MPa com uma razão molar óleo: etanol de 1:40, os teores de ésteres foram de 78 % e 68 % sem e com 10 % em massa de adição de água, respectivamente. Claramente, a presença de água tem um efeito negativo na eficiência do processo.

O rendimento desta reação depende de algumas variáveis como a razão molar entre óleo e álcool, quantidade e tipo de catalisador, tipo de matéria-prima, temperatura e tempo de reação, acidez e teor de água da matéria-prima, entre outros (BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009; ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

Ressalta-se que, neste método, a temperatura e a pressão dos reagentes atingem a temperatura e pressão críticas do álcool (243 °C e 6,3 MPa, etanol). Atravessando essas condições, ocorre mudanças na densidade de massa do álcool levando a alterações em suas características de solubilidade e transferência de massa (FAROBIE; MATSUMURA, 2017a). A utilização de altas temperaturas (250–400 °C) nesta tecnologia podem decompor termicamente o biodiesel, o que afeta os rendimentos em produto e suas as propriedades (LIU *et al.*, 2016). Nesse sentido, pesquisadores tem empregado catalisadores ao processo de transesterificação em condições pressurizada no intuito de minimizar os parâmetros do processo (DEMIRBAS, 2005; MAZANOV *et al.*, 2016; ZEMPULSKI *et al.*, 2022).

3.4.3. Parâmetros que influenciam o rendimento da reação de transesterificação em condições pressurizadas

3.4.3.1. Temperatura

A temperatura é uma das variáveis relevantes para determinação da reação, de modo que um aumento na temperatura proporciona um acréscimo ao percentual de conversão do óleo e, ainda, maiores velocidades reacionais (FAROBIE; MATSUMURA, 2017a). A temperatura é uma grandeza que influencia na agitação molecular de um sistema. A colisão das moléculas em uma reação, e a conversão obtida no sistema reacional está relacionada com a temperatura de operação. Uma temperatura mais elevada implica em uma maior energia cinética das moléculas do sistema, resultando em maior probabilidade de colisões, favorecendo a ocorrência da reação (ZEMPULSKI, 2018).

Temperaturas acima de 400 °C podem fornecer menores rendimentos reacionais em virtude da possibilidade de degradação térmica dos componentes (SILVA; OLIVEIRA, 2014). HE; WANG; ZHU (2007) investigaram a influência de seis temperaturas (240, 260, 280, 300, 320 e 340 °C) no rendimento em ésteres metílicos, em condições supercríticas. Os pesquisadores alcançaram o rendimento máximo na temperatura de 300 °C, e notaram que ao ultrapassar esse valor, o rendimento em ésteres metílicos começou a decair, segundo os autores, devido à decomposição térmica, e às reações de desidrogenação.

CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA (2010) testaram a influência da temperatura na transesterificação do óleo de soja em condições supercríticas empregando um reator de tanque agitado. Para isso, utilizaram seis condições de temperatura, variando na faixa entre 300 °C e 345 °C. Seus resultados indicaram que a cinética reacional apresenta forte dependência com a temperatura, pois à medida que se aumentava essa variável, a conversão de triacilglicerídeos também era incrementada positivamente. Os autores ressaltaram, porém, que a temperatura exerce influência favorável até determinado tempo de reação, pois a exposição prolongada à elevadas temperaturas causa o efeito de degradação térmica dos ésteres e, conseqüentemente, reduzem o teor de ésteres.

O efeito de decomposição de ésteres a partir da reação de transesterificação do óleo de soja e etanol supercrítico foi estudado de forma mais aprofundada por VIEITEZ *et al.* (2011). Como resultado, observaram que aumentos na temperatura influenciaram a quantidade total de ésteres presentes ao fim do processo, enquanto que em temperaturas mais brandas (250-300 °C) a degradação praticamente não foi observada. Para as temperaturas de 350 °C e 375 °C, o

fenômeno foi responsável pelo decréscimo da quantidade de ésteres na amostra, levando à conclusão que o efeito de degradação térmica se torna mais evidente em níveis mais elevados de temperatura.

3.4.3.2. Pressão

O aumento da pressão no sistema reacional afeta as propriedades do álcool, como a densidade do fluido, favorecendo maior número de colisões entre as moléculas do álcool e do óleo, aumentando a velocidade da reação (ZEMPULSKI, 2018). Segundo SILVA & OLIVEIRA (2014), a pressão apresenta relevância em propriedades do fluido como densidade, difusividade, viscosidade, sendo reportada na literatura que a máxima pressão admissível para reações de transesterificação é de 20 MPa, uma vez que, acima desse valor, o processo pode ser inviável para escala industrial (SILVA; OLIVEIRA, 2014).

HE; WANG; ZHU (2007) avaliaram a influência da pressão no rendimento em ésteres metílicos. Os pesquisadores observaram que com o acréscimo da pressão, o rendimento também aumentava. Para um mesmo tempo de residência, o rendimento em ésteres de ácidos graxos foi de 43 % (10 MPa) para 77 % (40 MPa). No entanto, observou-se também que quando a pressão estava acima da pressão crítica do metanol, o rendimento foi menor.

SILVA *et al.* (2010), investigaram o efeito que a pressão exerce na reação de transesterificação, operando com razão molar de óleo e álcool de 1:20, e avaliando as pressões de 10, 15 e 20 MPa. Nas condições de 300 °C e 10 MPa por 45 min, foi atingido um rendimento de 29 % em ésteres etílicos, enquanto nas condições de 300 °C e 20 MPa, operando por 45 min o rendimento obtido foi 52 %.

3.4.3.3. Razão molar óleo: álcool

O aumento da razão molar óleo: álcool favorece a conversão do óleo em ésteres, pois há um deslocamento do equilíbrio reacional da transesterificação para a formação de produtos. SILVA *et al.* (2007) analisaram a influência da razão molar entre óleo de soja:etanol em uma reação de transesterificação, sob condições supercríticas em um reator tubular. Os autores avaliaram a faixa entre 1:10 e 1:100 e observaram máxima conversão na razão de 1:40. Razões superiores a essas não apresentam ganhos satisfatórios na conversão do óleo de soja. HE; WANG; ZHU (2007) constataram em seus experimentos que, a partir da razão molar óleo:

álcool de 1:20, com o aumento da razão molar, havia também um incremento no rendimento, sendo esse padrão seguido até a razão 1:40. Um acréscimo na razão molar não representou um acréscimo significativo no rendimento em ésteres de ácidos graxos.

GHOREISHI & MOEIN (2013) avaliaram a otimização da produção de ésteres utilizando óleos residuais em metanol supercrítico. O aumento da razão molar e da temperatura apresentaram efeitos positivos até a razão de 34, acima dessa razão e da temperatura de 271 °C apresentou efeito negativo. Isso ocorre, possivelmente, devido à redução da temperatura crítica provocado pelo aumento da razão molar. Também foi observado que para as altas temperaturas ocorreu a decomposição dos ésteres.

3.4.3.4. *Tempo de residência*

O tempo de residência é o tempo em que os reagentes ficam em contato no reator para que ocorra uma determinada reação. HE; WANG; ZHU (2007) observaram que para temperaturas inferiores a 280 °C, o rendimento aumentou com o aumento do tempo de residência, porém, o maior rendimento encontrado pelos autores foi cerca de 72 % somente após 50 min de reação.

ABDALA *et al.* (2014) estudaram o efeito do tempo de residência no rendimento em ésteres de ácidos graxos a partir do óleo residual de fritura em etanol supercrítico, mantendo-se fixa as condições operacionais de pressão (20 MPa), razão mássica de óleo: etanol de 1:1 e temperatura (300 e 325 °C). O rendimento aumentou com o tempo de residência, porém, para tempos de residência mais longos foi observado menores rendimentos em ésteres e um aumento da decomposição dos ácidos graxos.

SILVA *et al.* (2014a) avaliaram o efeito de algumas variáveis (temperatura, pressão, uso de co-solvente e presença de água) no processo de transesterificação do óleo de pinhão manso em etanol supercrítico. Nesse estudo, os pesquisadores optaram por manter fixa a razão mássica de óleo: etanol (1:1) para as variáveis estudadas. O aumento do tempo de residência resultou em um efeito positivo no rendimento em ésteres de ácidos graxos, como exemplo, a reação conduzida na temperatura de 325 °C a 20 MPa com tempo de residência de 21 min, o rendimento foi de aproximadamente 55 %, enquanto no tempo de 52 min, o rendimento foi superior a 80 %.

3.4.3.5. Limitações do processo

As severas condições de operação em condições supercríticas, principalmente de temperatura, podem desencadear reações indesejadas no meio reacional, como: oxidação, hidrólise, polimerização, isomerização e pirólise, que podem comprometer a qualidade dos ésteres formados (OLIVARES-CARRILLO; QUESADA-MEDINA, 2012; VIEITEZ *et al.*, 2008, 2011).

VIEITEZ *et al.* (2011) avaliaram a estabilidade de ésteres etílicos expostos a altas temperaturas da operação em condições supercríticas. Os autores submeteram ésteres etílicos de óleo de soja e etanol (razão molar de 1:3,3), em condições supercríticas (20 MPa, e 250 a 375 °C) por diferentes períodos de tempo. Segundo os autores, nas amostras obtidas após o processamento houve quantidades inferiores de ésteres que nas amostras originais de ésteres etílicos.

Com o intuito de investigar a decomposição térmica, OLIVARES-CARRILLO & QUESADA-MEDINA (2012) operaram a transesterificação de óleo de soja em metanol sob condições supercríticas em um reator batelada. Os parâmetros avaliados foram temperatura (250 - 350 °C), tempo reacional (15 - 90 min), razão molar metanol: óleo (13:1 e 53:1). Os pesquisadores notaram que nenhuma decomposição ocorreu para as reações conduzidas nas temperaturas de 250 e 275 °C. Para a temperatura de 300 °C, foi notada decomposição para todas as razões molares de metanol:óleo para tempos reacionais superiores a 60 min. No entanto, para as temperaturas de 325 e 350 °C, a decomposição foi notada desde os primeiros momentos da reação (15 min). Ficou evidente que, quanto maior a temperatura de operação utilizada, e quanto maior o tempo reacional empregado, maior era o grau de decomposição observado.

ABDALA *et al.* (2014) analisaram os efeitos de variáveis operacionais na conversão de óleos residuais de fritura utilizando etanol supercrítico. Os pesquisadores notaram que, conforme aumentava-se a temperatura reacional, embora fosse notado maiores acréscimos nos rendimentos em ésteres, o aumento da temperatura proporcionava também aumento na decomposição do óleo.

Com a finalidade de evitar, ou a menos diminuir estes inconvenientes operacionais do processo em meio supercrítico, pesquisadores vêm estudando incrementos ao processo (ZEMPULSKI *et al.*, 2020), dentre estes, destaca-se o uso de catalisadores seletivos para a

melhoria da eficiência energética do processo, e possível decréscimo das condições operacionais, como a temperatura e pressão de reação.

3.5. CATALISADORES UTILIZADOS NO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os catalisadores empregados no processo de transesterificação podem ser classificados como homogêneos; heterogêneos; e enzimáticos. Os catalisadores heterogêneos existem em uma fase líquida, separada da mistura de reação, enquanto os catalisadores homogêneos existem na mesma fase (YAASHIKAA; KUMAR; KARISHMA, 2022). Cada tipo de catalisador tem suas vantagens e desvantagens para a produção de biodiesel. Catalisadores derivados de diferentes fontes possuem atividade catalítica diferente (NGUYEN *et al.*, 2021). A seleção do catalisador é um parâmetro vital para a produção de biodiesel, pois podem reduzir os custos de produção. A seleção do tipo de catalisador depende do teor de ácidos graxos livre nos óleos de matérias-primas (MANDARI; DEVARAI, 2021).

3.5.1. Catalisadores homogêneos

Os catalisadores homogêneos ácidos são menos usados na indústria de biocombustíveis em relação aos básicos, principalmente, porque podem levar mais tempo para reagir no processo de transesterificação e, também, causar corrosão nos equipamentos (LEE; WILSON, 2015). Entretanto, apresentam vantagens de serem mais tolerantes à presença de ácidos graxos livres, uma vez que os catalisadores homogêneos básicos são mais susceptíveis à reações de saponificação na presença destes (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Na catálise homogênea alcalina, os catalisadores mais utilizados são hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) (ALVES *et al.*, 2014; LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Geralmente, são empregados quando há alguma restrição como, por exemplo, um alto teor de ácido graxo livre ou de água na matéria prima, o que pode acarretar a elevada formação de sabões. Em geral, o processo é realizado em baixa temperatura e pressão, e o rendimento é alto sem etapas intermediárias. Embora sejam observados elevados percentuais de rendimento em ésteres ($\geq 96\%$), sob condições brandas de reação (60-70 °C) as etapas subsequentes de purificação são bastante trabalhosas, devido à formação da glicerina obtida como co-produto. Isso exige a realização de várias operações unitárias de purificação, o que aumenta o investimento de capital e, portanto, encarece o processo (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; PORTHA *et al.*, 2012).

Para a catalise ácida homogênea são utilizados os ácidos: sulfúrico; o fosfórico; e o clorídrico. A desvantagem da aplicação industrial da catálise ácida é que apresenta taxa de conversão mais lenta e necessita de temperatura reacional maior, além de causar problemas de corrosão nos reatores (ANDRADE; ERRICO; CHRISTENSEN, 2017; LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

Devido as desvantagens operacionais dos catalisadores homogêneos na reação de transesterificação, há grande interesse no desenvolvimento e uso de catalisadores heterogêneos para esse processo de obtenção do biodiesel. Pesquisas envolvendo o desenvolvimento desses catalisadores têm recebido atenção crescente da comunidade científica atualmente. A catálise heterogênea apresenta algumas vantagens em relação à homogênea, como a fácil separação do catalisador ao final do processo, apresentam menor toxicidade, e menor poluição ambiental (BOEY; MANIAM; HAMID, 2011; CHEN *et al.*, 2015).

3.5.2. Catalisadores heterogêneos

O uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas foi estudado por muitos pesquisadores (LI *et al.*, 2014; NIJU *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2015; XIE; HUANG, 2006; ZEMPULSKI, 2018), apresentando resultados promissores para o desempenho de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. São utilizados principalmente por apresentarem menor custo e maior disponibilidade. Na maioria dos casos, são estáveis em altas temperaturas e pressões, têm maior durabilidade (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011). Além disso, apresentaram vantagens, como: (a) facilidade de separação e purificação do biocombustível; (b) recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação, permitindo a sua reutilização em novas reações; (c) glicerina obtida com uma pureza mais elevada; (d) ausência de reações paralelas, como saponificação; (e) quantidade de água poupada no processo, e menor geração de efluentes; (f) maior tolerância aos ácidos graxos presentes na mistura; (g) diminuição de ocorrências de corrosão nos equipamentos; (h) fácil empacotamento do catalisador no leito, facilitando a construção de um processo contínuo e competitivo ao diesel de petróleo (BOEY; MANIAM; HAMID, 2011; LEE; WILSON, 2015; ZEMPULSKI, 2018).

A principal limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e por sofrerem desativação. As reações com catalisadores heterogêneos se processam a uma velocidade relativamente baixa, tendo em vista os problemas associados ao fato da mistura reacional (óleo/álcool/catalisador) (ENDALEW;

KIROS; ZANZI, 2011). Em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo.

Os catalisadores heterogêneos podem ser mássicos ou suportados. Os catalisadores mássicos contêm essencialmente o composto que age como catalisador (fase ativa). Nos catalisadores suportados, a fase ativa é depositada na superfície de um suporte, geralmente com alta área específica. O objetivo de suportar a fase ativa é maximizar a quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador, por conta da sua alta área específica e possibilidade de inserção de diferentes sítios ativos (FERREIRA *et al.*, 2022; SCHMAL, 2012). A ação catalítica é possível devido à adsorção temporária de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos (SCHMAL, 2012).

Segundo BAROI & DALAI (2014), os catalisadores heterogêneos são suportados em materiais que conferem a estes uma estrutura mais estável. Uma vez que a estrutura de suporte, a concentração de espécies ativas, e a interação entre espécies ativas de suporte determinam a atividade catalítica.

Os catalisadores suportados são sintetizados por diferentes métodos, como: troca iônica em solução; impregnação; e precipitação por deposição (ISRAF UD DIN *et al.*, 2021; WEGENER; MARKS; STAIR, 2012). No método de troca iônica, um precursor iônico substitui os íons compensadores de carga na superfície de suporte, o excesso de solução e os subprodutos de contra-íons são lavados e o produto é seco, então, o material resultante é então tratado sob condições de oxidação ou redução de alta temperatura para gerar o catalisador ativo (WEGENER; MARKS; STAIR, 2012). O método de impregnação envolve três etapas: o contato do material de suporte com a solução impregnante por um tempo determinado; secagem do suporte impregnado; e ativação do catalisador por calcinação ou redução. A quantidade da solução impregnante pode distinguir a forma da impregnação, em que usando um excesso de solução o método é denominado de impregnação úmida, e quando utiliza-se uma quantidade de solução impregnante não maior que o volume dos poros do suporte é denominado de impregnação incipiente (ISRAF UD DIN *et al.*, 2021).

3.5.3. Materiais residuais utilizados como suporte de catalisadores heterogêneos

Catalisadores heterogêneos podem ser derivados de recursos renováveis e de resíduos, como resíduos industriais, biomassa agrícola, entre outros. Catalisadores bioderivados

ganharam popularidade para a síntese de biodiesel devido à sua natureza ecológica. Alguns dos catalisadores de base biológica são: casca de ovo, casca de caranguejo, casca de noz e biomassa de microalgas (YAASHIKAA; KUMAR; KARISHMA, 2022). A utilização de resíduos para a síntese de catalisador ajuda reduzir o custo da matéria-prima do catalisador, e auxilia na solução para o descarte de resíduos gerados por diversas atividades humanas e agrícolas (TANG *et al.*, 2018).

Catalisadores alcalinos derivados de biomassa têm atraído considerável interesse na produção de biodiesel devido à sua natureza ecologicamente correta, baixo custo e disponibilidade de biomassa como material para a síntese de catalisadores. Vários tipos de catalisadores alcalinos bioderivados têm sido estudados para reações de transesterificação. O óxido de cálcio derivado da biomassa é um dos catalisadores alcalinos sólidos mais promissores usados para a produção de biodiesel (NGUYEN *et al.*, 2021). A disponibilidade de CaO tem sido registrada em diferentes tipos de resíduos/materiais de baixo custo, principalmente de biomassa de origem animal, incluindo casca de ovo (GUPTA; RATHOD, 2018), casca de ostra (LIN *et al.*, 2020), casca de mexilhão (HADIYANTO *et al.*, 2017) e ossos de animais (VOLLI; PURKAIT; SHU, 2019).

Catalisadores a base de carvão ativado e derivados de biomassa são outros tipos de catalisadores alcalinos que se mostraram promissores para a produção de biodiesel. Esses catalisadores são sintetizados principalmente a partir de materiais vegetais por meio do processo de carbonização. Recentemente, NAEEM *et al.* (2021) relataram o uso de catalisador KOH/carvão ativado de sabugo de milho para produção de biodiesel com um rendimento de 97,8 %. Devido à sua alta atividade catalítica, a síntese desses catalisadores de carvão ativado de base biológica é um objetivo de investigação para a produção de biodiesel (NGUYEN *et al.*, 2021).

Catalisadores formados a partir de lama de cal também tem mostrado promissor nas reações catalíticas para formação de biodiesel. A lama de cal gerada é composto principalmente de carbonato de cálcio com traços de carbonato de magnésio e outros minerais. A calcinação em altas temperaturas converte CaCO_3 em CaO (MARWAHA *et al.*, 2018).

LI *et al.* (2014) usaram lama de cal calcinada como catalisador e compararam sua atividade com CaO comercial, observaram que temperaturas de calcinação mais altas resultaram na conversão reduzida, provavelmente devido à sinterização do catalisador. A

reutilização catalítica da lama de cal, quando testada por 5 execuções, mostrou resultados bem-sucedidos, obtendo 90 % de teor de ésteres no primeiro ciclo e 83 % no quinto ciclo.

De modo geral, há uma diversificação de materiais de suporte para síntese de catalisadores, porém, na literatura disponível foram escassos os trabalhos que abordassem o vidro como material de suporte de catalisador aplicados no processo de transesterificação.

3.5.4. Catalisadores suportado em vidro

O vidro é um material amplamente utilizado no dia-a-dia de diversos tipos de aplicações (GUPTA; JETHOO; RAMANA, 2022). É usado nas indústrias de bebidas, embalagens de alimentos, cosméticos, eletrodomésticos, automotivo, usos na construção de residências, como portas, janelas e outros produtos. Um dos principais problemas observados na utilização do vidro é a baixa taxa de reciclagem.

A reciclagem do vidro é teoricamente possível, mas possui muitos obstáculos, como adequação de qualidade e questões econômicas no processo (CHOI; CHOI; YANG, 2017). A taxa de reciclagem de resíduos de vidro é pequena em relação a sua produção. Em 2018, foram reciclados aproximadamente 27 milhões de toneladas resíduos de vidro em todo o mundo, representando 21 % do total produzido. Devido à natureza não biodegradável do vidro, este polui o ambiente ao redor, como ar, água e terra (NAHI *et al.*, 2020).

Em geral, os vidros possuem elevada durabilidade, mas podem sofrer alterações superficiais quando em contato com soluções aquosas, como soluções alcalinas e solução de ácido fluorídrico (EL-SHAMY; PANTANO, 1977; ZHURAVLEV, 2000; ZOLFAGHARINIA; KOUKABI; KOLVARI, 2016). A modificação da rede vítrea pode causar variações nas propriedades do vidro, como na temperatura de transição vítrea, amolecimento, densidade, índice de refração (WANG *et al.*, 2011).

A composição do vidro comum é de pouco mais de 70 % de dióxido de silício (SiO_2) (DYER, 2014), mas diferentes aplicações do vidro requerem diferentes composições químicas. Com base nas composições principais, os vidros podem ser classificados nas seguintes categorias: sílica vítrea, silicatos alcalinos, vidros de soda-cal, vidros de borossilicato, vidros de chumbo, vidros de bário e vidros de aluminossilicato (GUPTA; JETHOO; RAMANA, 2022). Pequenas quantidades de aditivos são frequentemente adicionadas durante a produção de vidros para dar cores diferentes aos vidros ou para melhorar propriedades específicas (SHI; ZHENG, 2007).

A sílica cristalina (Figura 3.6a) pode apresentar três diferentes formas: quartzo, tridimita ou cristobalita. Nessa forma os átomos adotam arranjos de modo organizado formando estruturas tridimensionais. A estrutura básica da maioria das formas de sílica é um arranjo tetraédrico de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício que se encontra centralizado, ou seja, silício tetraédrico (SiO_4). Uma orientação totalmente aleatória destas unidades resulta nas variedades amorfas do material (SILVA *et al.*, 2015). A sílica amorfa (Figura 3.6b – c) apresenta uma estrutura formada de átomos com orientação desorganizada. Além disso, como características a: fácil moagem e alta reatividade, podendo ser aplicada como matéria-prima em indústrias de cerâmica, materiais de construção civil.

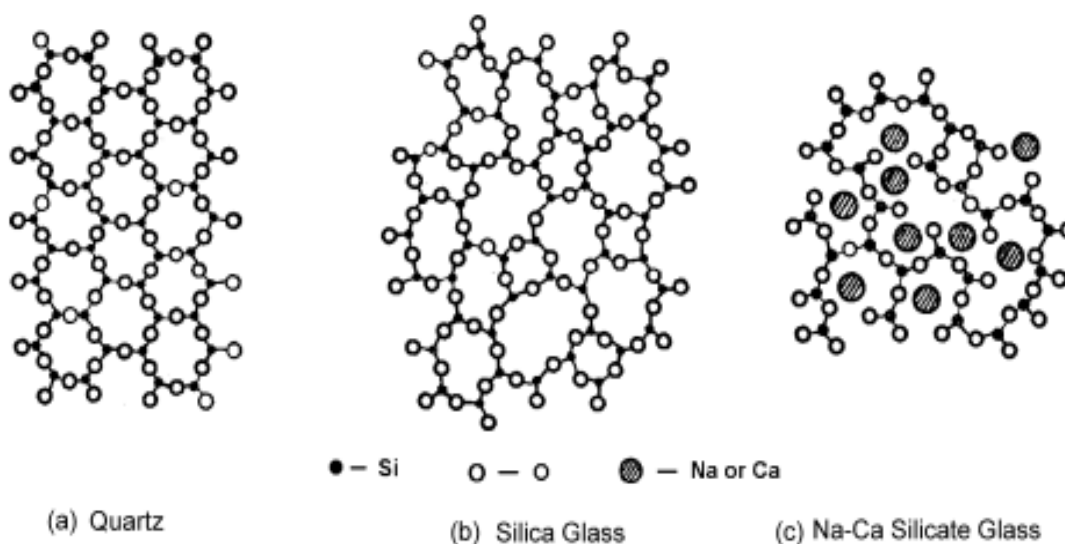


Figura 3.6. Estrutura esquemática do: (a) quartzo ou sílica cristalina; (b) vidro silicato; (c) vidro silicato sodo-cálcico. Fonte: (SHI; ZHENG, 2007). Quartz corresponde a quartzo; Silica Glass corresponde ao vidro silicato; e Na-Ca- Silicato Glass corresponde ao vidro silicato sodo-cálcico.

RANUCCI *et al.* (2013) realizaram um estudo com o emprego de diferentes fontes de SiO_2 para síntese de catalisadores. Observaram que durante o processo de impregnação do SiO_2 com fluoreto de potássio pode ocorrer o ataque dos íons fluoreto ao silício presente na estrutura do material, formando ligações Si-F. Os sítios ativos básicos gerados correspondem aos ânions O^- e na presença de cátions K^+ distribuídos ao redor dos sítios ativos, o que é determinante para gerar a basicidade do catalisador.

Os trabalhos que possuem vidro como material de suporte para catalisadores são escassos na literatura. Dentre os poucos relatados, destaca-se o estudo VADERY *et al.* (2019).

Os autores, desenvolveram um catalisador derivado de vidro borossilicato e hidróxido de potássio para obtenção de biodiesel. Nesse estudo, os autores obtiveram um teor em ésteres de 96,5 % utilizando uma razão molar 12:1 de óleo e metanol, operado em 65 °C por 90 min. Não foram encontrados trabalho que reportassem o uso de partículas de vidro tratadas quimicamente com fluoreto de potássio.

3.5.5. Catalisadores heterogêneos de fluoreto de potássio

Os trabalhos publicados na literatura descrevem a utilização de sais inorgânicos, tais como o fluoreto de potássio suportados em diferentes materiais, os quais são apresentados na Tabela 3.1. Foram observados trabalhos que desenvolveram catalisadores de fluoreto de potássio suportados em materiais residuais com casca de ovo (como fonte de CaO), lama de cal e argila, sendo estes catalisadores promissores no processo de transesterificação de óleos vegetais.

Os estudos apresentados na Tabela 3.1, em sua grande maioria, sintetizaram os catalisadores através do método de impregnação úmida, em que uma solução de KF é adicionada ao material de suporte e posteriormente calcinada. É observado também, dentre os estudos citados, que a variação dos teores de ésteres foi de 79 % a 100 %, indicando que os catalisadores compostos por KF apresentam eficiência nas reações de transesterificação de óleo vegetais.

Destaca-se também, que a grande maioria dos autores utilizam os catalisadores em sistema fechado, exceto pelo trabalho de ZEMPULSKI (2018), em que os autores avaliaram a produção contínua de ésteres em um sistema pressurizado.

Tabela 3.1. Estudos da literatura de catalisadores compostos por fluoreto de potássio impregnados em diferentes suportes e aplicados na reação de transesterificação de óleos vegetais com diferentes condições operacionais.

Catalisador	Impregnação		Calcinação		Biodiesel			Autor			
	% de KF	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Razão mássica	% de catalisador		Temperatura	Tempo	Rendimento
KF/ZnO	15 %	Ambiente	2 h	600 °C	5 h	O/M 1:0,37	3 %	temperatura de refluxo	9 h	87 %	(XIE; HUANG, 2006)
KF/MgO	30 %	80 °C	8 h	500 °C	3 h	O/M 1:0,55	3 %	temperatura de refluxo	5 h	79,8 %	(WAN <i>et al.</i> , 2008)
KF/SiO ₂ -B	15 %	80 °C	30 min	-	-	O/M 1:0,44	5 %	70 °C	1 h	94,8 %	(RANUCCI <i>et al.</i> , 2013)
KF/Clay	15 %	80 °C	30 min	110 °C	24 h	O/M 1:0,33	30 %	80 °C	1 h	100 %	(ROCHA, 2013)
KF/Clay	40 %	Ambiente	30 min	-	-	O/M 1:0,22	15 %	65 °C	1 h	99,7 %	(ALVES <i>et al.</i> , 2014)
KF/LM	20 %	Ambiente	1 h	600 °C	3 h	O/M 1:0,44	5 %	65 °C	2 h	99,1 %	(LI <i>et al.</i> , 2014)
KF/CS	25 %	Ambiente	2 h	250 °C	2 h	O/M 1:0,33	3 %	85 °C	3 h	86,3 %	(BIONDO <i>et al.</i> , 2015)
KF/CaO	25 %	Ambiente	2 h	600 °C	4 h	O/M 1:0,33	4 %	65 °C	2 h	96 %	(NIJU <i>et al.</i> , 2015)
KF/argila	66 %	80 °C	30 min	-	-	O/E 1:1	2 g	250°C, 200 bar	30 min	79 %	(ZEMPULSKI, 2018)
KF/Casca de ovo	1 %	80 °C	-	600 °C	4 h	O/M 1:0,22	5 %	50 °C	1 h	94,2 %	(AZIZ, <i>et al.</i> , 2016)
KF/nano- γ -Al ₂ O ₃ *	15 %	-	-	500 °C	3 h	O/M 1:1,8	3 %	65 °	8 h	97,7 %	(BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2009)
KF/Hidrotalcita**	80 %	Ambiente	-	450 °C	3 h	O/M 1:0,44	3 %	65 °C	3 h	85 %	(GAO <i>et al.</i> , 2008)
KF/MgO***	50 %	Ambiente	-	300 °C	3 h	O/E 1:0,32	5 %	80 °C	2 h	99,8 %	(OLIVEIRA, 2012)

*Utilização do método de impregnação úmida incipiente; ** método de precipitação; *** método de mistura mecânica. O/M= óleo/ metanol; O/E= óleo/ etanol.

3.6. ESTADO DA ARTE

Atualmente uma grande parcela da energia consumida no mundo é proveniente de fontes não renováveis. Uma maneira de diminuir esse consumo é por meio do desenvolvimento de combustíveis a partir de fontes renováveis. Essa necessidade é justificada pelos altos teores de gases, como dióxido de enxofre, dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio emitidos para a atmosfera, provenientes dos combustíveis fósseis não renováveis, bem como a possível escassez do petróleo (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; MARQUES CARDOSO; ZAVARIZE; GAMA VIEIRA, 2019; TEO *et al.*, 2019). Nesse contexto, umas das alternativas energéticas sustentáveis que vêm sendo estudada nos últimos anos é a utilização de biocombustíveis (FATIMAH; YUDHA, 2017; KAEWDAENG; SINTUYA; NIRUNSIN, 2017).

Industrialmente o processo de obtenção do biodiesel é realizado por meio da transesterificação via catálise homogênea. Esse processo proporciona alto rendimento e conversão em biodiesel em temperaturas amenas, pressão atmosférica e tempo de reação mais curto (RAMOS *et al.*, 2014; ZEMPULSKI, 2018). Contudo, estes catalisadores apresentam alguns problemas como dificuldade de separação do catalisador após reação, geração em excesso de efluentes oriundo do processo de purificação (BAROI; DALAI, 2014; ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011). Esse inconveniente pode ser superado usando catalisadores heterogêneos na produção do biodiesel. A aplicação de catalisadores heterogêneos pode diminuir significativamente as etapas de purificação, custo do processo, sendo de grande importância para a produção de biodiesel em nível industrial (NIJU *et al.*, 2015).

A produção de biodiesel via transesterificação supercrítica apresenta diversas vantagens em comparação às reações convencionais de transesterificação, tais como: elevadas taxas de reação; menor quantidade de etapas de processamento; aplicabilidade para diversos tipos de matérias-primas; maximização da taxa de transferência de massa devido ao aumento da miscibilidade entre as fases álcool e óleo e; principalmente, a dispensabilidade de catalisadores (FAROBIE; MATSUMURA, 2017a). No entanto, as altas temperaturas e pressões podem acarretar na decomposição dos ácidos graxos, levando a um menor rendimento em biodiesel (VIEITEZ *et al.*, 2008). Dessa forma, a utilização de catalisadores aplicados as reações em condições pressurizada pode auxiliar na minimização dos parâmetros de pressão e temperatura, apresentando bons rendimentos em ésteres.

Na literatura, há diversos estudos sobre o uso de catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação para obtenção de biodiesel, como zeólita (CHUNG; PARK, 2009), resinas

de troca iônica (MA *et al.*, 2016), óxido de cálcio CaO (DEGIRMENBASI *et al.*, 2015), óxidos mistos (LIU; WEN; CUI, 2015; WONG *et al.*, 2015). Além desses, observou-se que a utilização de sais inorgânicos, tais como o KF suportado em diferentes materiais (argila, casca de ovos, concha de molusco, alumina), têm mostrado grande potencial tecnológico na reação de transesterificação.

RANUCCI *et al.* (2013) sintetizaram um catalisador KF-SiO₂. Nesse procedimento foi utilizado um reator de aço inox, meio reacional com razão molar de 1:12 óleo: metanol, catalisador 5 % (m/m) e temperatura de 70 °C. O catalisador proporcionou uma reação com elevado rendimento em ésteres metílicos (94,8 %).

ALVES *et al.* (2014) obtiveram em seus estudos, um rendimento em ésteres de 99,7 %. Para isso, utilizaram da razão molar óleo de soja: metanol 1:6, com catalisador de argila impregnado com KF (15 % em massa), temperatura de 65 °C, em 1 hora de reação sob pressão autógena. O catalisador estudado por esses autores apresentou sítios ativos predominantemente básicos, com elevada atividade em condições moderadas, proporcionando elevados teores em ésteres.

Dentre os catalisadores heterogêneos de KF reportados na literatura, destacam-se aqueles que utilizam derivados de materiais naturais ou residuais como suporte, como exemplo: cascas de camarão (BIONDO *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2009); argila (ALVES *et al.*, 2014; ZEMPULSKI, 2018); lama de cal (LI *et al.*, 2014); concha de molusco (NIJU *et al.*, 2015); CaO-SiO₂ proveniente de casca de ovos (CHEN *et al.*, 2015); pó de vidro como fonte de SiO₂ (SILVA *et al.*, 2015). Esses catalisadores, apresentam vantagens intrínsecas relacionadas à catálise heterogênea, e diminuem os custos de produção do biodiesel. Embora, KF tenha sido impregnado em diversos suportes, observou-se que não há relatos do mesmo suportados em partículas de vidro.

Neste contexto, o presente trabalho destaca o estudo da síntese de catalisadores de KF suportados em partículas de vidro residual, avaliando as condições operacionais da síntese do catalisador, para o emprego do catalisador na reação de transesterificação em condições pressurizadas. Além disso, o presente estudo avalia as condições operacionais de temperatura e pressão para a reação de transesterificação etílica do óleo de soja em sistema contínuo sob condições pressurizadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os reagentes e os procedimentos utilizados na síntese do catalisador KF/ suporte. Além disso, é detalhada a metodologia utilizada para determinar as melhores condições operacionais do no processo de transesterificação em condições pressurizadas. Em sequência, são apresentadas as análises utilizadas para caracterizar o catalisador KF/suporte.

As etapas realizadas no presente estudo podem ser observadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.1. A primeira etapa do trabalho consistiu em avaliar e determinar as melhores condições (dentro da faixa analisada) de síntese do catalisador, bem como a caracterizar o material de suporte e o catalisador nas condições ótimas antes e depois do emprego na reação de transesterificação em condições pressurizadas. A segunda etapa foi composta pela avaliação dos parâmetros do processo de transesterificação empregando o catalisador nas condições ótimas de síntese. Foram avaliados: a temperatura e pressão de reação; a razão mássica óleo: etanol; o tempo de residência e a estabilidade catalítica.

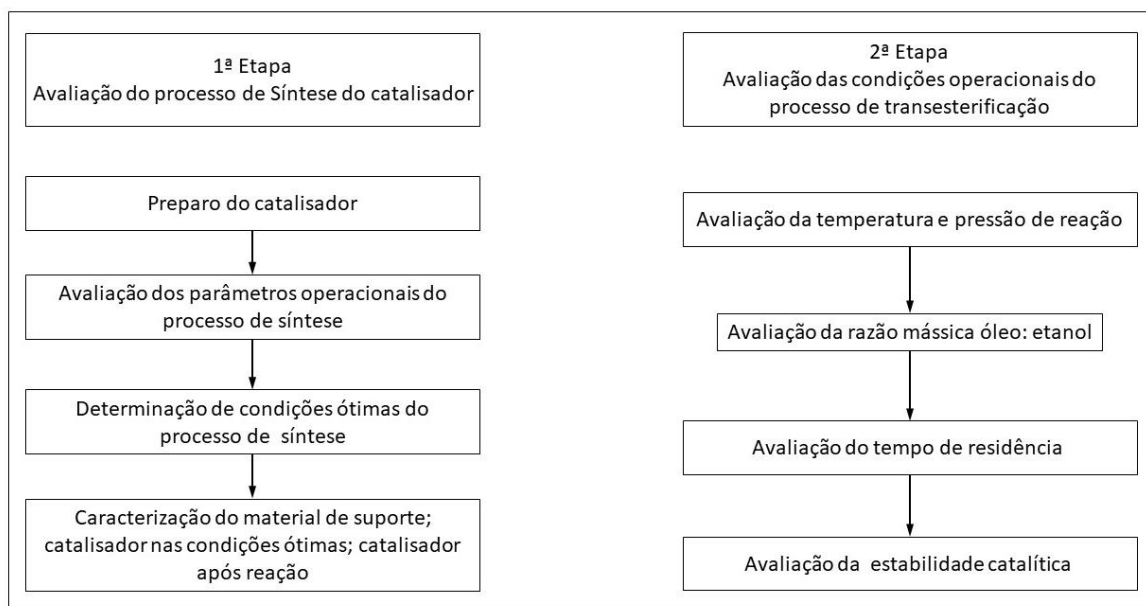


Figura 4.1. Fluxograma da metodologia

4.1. REAGENTES

No presente estudo foram utilizados óleo de soja comercial refinado (Leve – Imcopa) e etanol (Panreac, 99,9 % de pureza) como substratos. Fluoreto de potássio (Synth, 98,0 %) e

partículas de vidro residual (EcoGlass) foram utilizados no preparo do catalisador. Foi utilizado heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich) como solução padrão interno, e heptano (PanReac, 99 % de pureza) como solvente.

4.2. SÍNTESE DO CATALISADOR

Inicialmente o material de suporte (partículas de vidro residual) passou por processo de higienização em solução aquosa de ácido sulfúrico (1:1 v/v) por 2 h, as partículas de vidro foram enxaguadas duas vezes com água destilada e secas em estufa a 110 °C por 24 h. Por fim, as partículas de vidro com tamanho entre 500 e 710 µm foram separadas para utilização na síntese do catalisador. O processo de impregnação do material de suporte seguiu a metodologia descrita por ALVES *et al.*, (2014). Para isso, foi adicionado em um balão de fundo redondo 15 % (m/v) de partículas de vidro e solução de fluoreto de potássio com concentração pré-determinada e mantidos sob agitação com temperatura de 80 °C por 2 h. A suspensão foi levada para uma chapa de aquecimento para remoção da água. A remoção completa foi realizada em estufa a 110 °C por 24 h. Por fim, os catalisadores foram calcinados em mufla com temperatura pré-determinada por 3 h.

4.2.1. Planejamento experimental aplicado na síntese do catalisador

A síntese do catalisador de fluoreto de potássio suportado em vidro residual (KF/suporte) foi avaliada por delineamento central composto rotacional (DCCR) em que foram estudadas as influências dos fatores: massa de fluoreto de potássio em relação ao suporte (X_1) e temperatura de calcinação (X_2). As variáveis resposta foram teor de ésteres (%) e lixiviação de potássio (%). Os valores reais dos níveis de cada variável independente (X_i) foram escolhidos a partir de testes preliminares e são apresentados na Tabela 4.1. De acordo com o modelo quadrático (Equação 4.1), as variáveis dependentes (teor de ésteres e lixiviação de potássio) foram representadas em função dos efeitos lineares (X_i) e quadráticos (X_i^2) dos fatores, de acordo com os coeficientes β_i e β_{jj} , respectivamente, além das possíveis interações de segunda ordem entre os fatores, de acordo com os coeficientes β_{ij} (MONTGOMERY; RUNGER; HUBELE, 2009).

O ajuste foi realizado assumido erros aleatórios e independentes, com distribuição normal e variância constante. A significância estatística do modelo ajustado aos dados

experimentais foi avaliada pelo teste F ao nível de 5 % de significância. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e determinação ajustada ($R^2_{ajustado}$). A significância dos fatores (efeitos principais e interações) foi estimada de acordo com o teste t de Student (MONTGOMERY; RUNGER; HUBELE, 2009).

Tabela 4.1. Níveis e valores reais das variáveis (X_i) consideradas no planejamento DCCR

Fatores	Nível				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
X_1 : massa fluoreto de potássio em relação ao suporte (%)	10	21,7	50	78,3	90
X_2 : temperatura de calcinação (°C)	200	258,6	400	541,4	600

$$\text{Variável depende} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4.1)$$

A estimativa da condição ótima para a síntese do catalisador KF/suporte foi realizada com base nas equações preditivas das variáveis respostas (teor de ésteres e lixiviação de potássio) e com o auxílio da técnica de otimização simultânea (Função Desejabilidade) (COSTA; LOURENÇO; PEREIRA, 2011; DERRINGER; SUICH, 1980). As desejabilidades individuais foram determinadas pela maximização da variável resposta teor de ésteres (Equação 4.2) e pela minimização da variável resposta lixiviação de potássio (Equação 4.3).

$$d = \begin{cases} 0 & y < LI \\ \left(\frac{y - LI}{LS - LI} \right)^s & LI \leq y \leq LS \\ 1 & y > LS \end{cases} \quad \text{max} \quad (4.2)$$

$$d = \begin{cases} 1 & y < LI \\ \left(\frac{y - LS}{LI - LS} \right)^\tau & LI \leq y \leq LS \\ 0 & y > LS \end{cases} \quad \text{min} \quad (4.3)$$

Em que y representa a resposta esperada, LI e LS representam os valores dos limites inferior e superior, respectivamente, s e τ representam os pesos atribuídos à função desejabilidade.

4.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As reações de transesterificação do óleo de soja com o catalisador KF/suporte em sistema contínuo seguiu a metodologia descrita por ZEMPULSKI *et al.* (2020). Os substratos (óleo de soja e etanol) foram mantidos em constante agitação (agitador mecânico) e bombeado pelo sistema (Waters, 515 HPLC) por tempo necessário para preenchimento e pressurização do sistema. O aparato experimental é constituído por 3 partes: (i) zona de pré-aquecimento, (5 m, 1/16”), (ii) reator tubular catalítico (30 cm, 3/8”), e (iii) reator tubular não catalítico (20,5 m, 1/8”), conectados nessa sequência (Figura 4.2), totalizando o volume de 35,16 mL. O monitoramento da pressão no sistema foi verificado pelo indicador de pressão (Record 0-400 kgf cm⁻²). A elevação da temperatura foi promovida por forno (Sanchis, BTT1050-00) e monitorada por termopares (Salvi Casa Grande Tipo J).

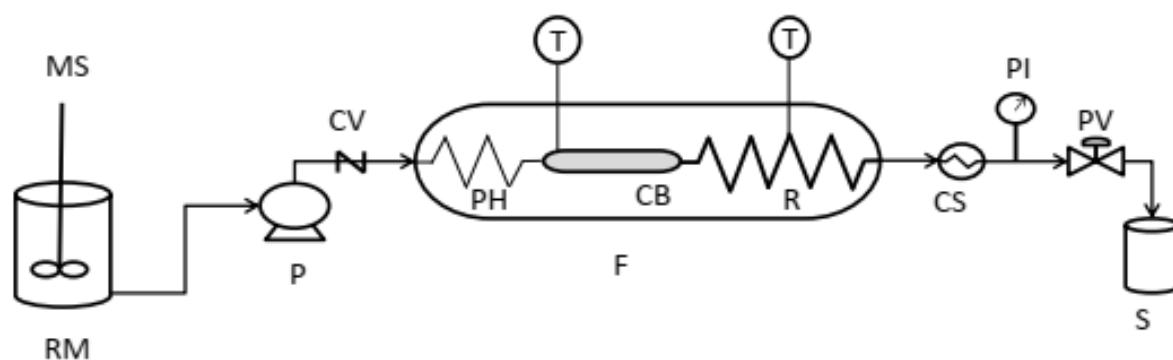


Figura 4.2. Representação esquemática do reator contínuo para operar em condições supercrítica (MS – agitador mecânico; RM – mistura reacional; P – bomba; CV – válvula; PH – pré-aquecimento; CB – leito catalítico; R – reator não-catalítico; F – forno; T – termopar; CS – sistema de resfriamento; PI – indicador de pressão; PV – válvula de controle de pressão; S – amostragem). Fonte: (ZEMPULSKI, 2018)

Ao início de cada reação, foram bombeados 30 mL de etanol, permitindo o arraste de partículas inferiores a 2 μm e reduzindo o fluoreto de potássio em excesso da superfície do catalisador. Em todos os ensaios realizados, o tempo de residência foi calculado dividindo-se o volume do aparato experimental vazio (mL) pela vazão da mistura (mL min⁻¹) e contabilizado

após o sistema atingir o regime estacionário, considerado neste estudo de 2,5 vezes o tempo de residência, conforme indicado por SILVA *et al.* (2007).

As amostras coletadas foram resfriadas pela troca de calor indireta, entre uma serpentina submersa em um banho com água circulando a 10 °C conectada a um banho termostático (Tecnal TE - 184). Em sequência, as amostras foram centrifugadas por 15 min em 3500 rpm, e a fase superior foi coletada para análise por cromatografia em fase gasosa.

4.3.1. Avaliação do efeito das condições de síntese do catalisador sobre a reação de transesterificação

Para os ensaios experimentais do planejamento DCCR a temperatura e a pressão de operação foram mantidas em 275 °C e 20 MPa, respectivamente. A massa de catalisador foi de aproximadamente 2 g. A razão óleo: etanol foi de 1:1 em base mássica. O tempo de residência foi de 45 min.

4.3.2. Avaliação do efeito das condições operacionais do processo de transesterificação

Para os ensaios da avaliação os parâmetros da temperatura (250, 275 e 300 °C) e pressão (10, 15 e 20 MPa) de reação foi utilizado o catalisador que apresentou os melhores teores de ésteres e menor lixiviação de potássio. A massa de catalisador foi de aproximadamente 2 g. A razão óleo: etanol foi de 1:1 em base mássica. As amostras foram coletadas após 45 min de reação.

Nos ensaios da avaliação da razão mássica óleo: etanol foram utilizadas as condições operacionais (temperatura e pressão) que apresentaram maior teor de ésteres, além da utilização do catalisador na condição ótima (maior teor de ésteres e menor lixiviação de potássio) com massa de ~2 g. Foram avaliadas as razões mássicas de 1:1, 1:1,5 e 1:2 de óleo: etanol.

Para os ensaios avaliando o tempo de residência foram utilizadas as condições operacionais (temperatura, pressão e razão mássica óleo: etanol) que apresentaram maior teor de ésteres. Foram avaliadas as massas de catalisador de 2 g e 2,5 g, enquanto o tempo de residência foi avaliado em 15 e 30 min.

4.3.3. Avaliação da estabilidade do catalisador (etapa em andamento)

A estabilidade do catalisador foi realizada nas condições experimentais (temperatura, pressão, razão mássica óleo: etanol e tempo de residência) que propiciaram o maior teor de ésteres. As reações de transesterificação foram realizadas com o reator operando por um período de 8 h, com coleta de amostras a cada 30 min, com a finalidade de verificar o teor de ésteres durante este período.

4.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES

Para determinar o teor de ésteres, aproximadamente 300 mg das amostras de ésteres e 10 mL de heptano foram agitadas vigorosamente. Em sequência foi retirada uma alíquota com 100 μL da amostra e adicionado em balão volumétrico (1 mL) juntamente com 100 μL da solução do padrão interno (Heptadecanoato de metila 13000 mg L^{-1}), o volume foi completado com heptano. Posteriormente, foi injetado 2 μL das amostras diluídas em cromatógrafo a gás *Perkin Elmer-Clarius 680*, equipado com coluna capilar (ZBWAX, 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm) programada a uma temperatura inicial de 120 $^{\circ}\text{C}$, aumentando para 180 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e para 240 $^{\circ}\text{C}$ a 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 5 min (GARCIA *et al.*, 2012). A temperatura do injetor e do detector foi de 250 $^{\circ}\text{C}$. O teor de ésteres em cada amostra foi calculado conforme a Equação 4.4:

$$\text{Teor em éster (\%)} = \left(\frac{\sum AT - API}{API} \frac{CPI}{CA} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Em que *AT* é a área total dos picos correspondentes aos ésteres, *API* é a área do padrão interno, *CPI* é a concentração do padrão interno e *CA* é a concentração da amostra injetada.

4.5. DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE POTÁSSIO

Para avaliar o percentual de lixiviação de potássio foram adicionados em um balão de fundo redondo 0,1 g de catalisador KF/suporte e 10 mL de etanol, os quais foram mantidos sob agitação magnética por 2 h com temperatura de 70 $^{\circ}\text{C}$. Ao final do processo, a solução contendo catalisador e etanol foi filtrada em papel filtro qualitativo. As amostras de solução de etanol foram diluídas 1:10 com água destilada.

As amostras diluídas foram analisadas em fotômetro de chama (Analyser – Modelo 910M) em relação a quantidade de potássio (ppm). A determinação do percentual de lixiviação de potássio foi calculada utilizando a massa inicial de catalisador e a massa de KF/suporte, conforme a Equação (4.5).

$$\text{Lixiviação de K(\%)} = \frac{C \text{ MM}_K v}{g P_{KF} \text{ MM}_{KF} 1000} \quad (4.5)$$

Em que C corresponde a concentração de K (ppm) detectado no fotômetro; MM_K corresponde a massa molecular de K (mol g^{-1}); MM_{KF} corresponde a massa molecular do KF (mol g^{-1}); v corresponde ao volume da solução (L); g corresponde a massa do catalisador (g); P_{KF} corresponde ao percentual de KF no catalisador.

4.6. DETERMINAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DOS ÉSTERES

A determinação da decomposição dos ésteres etílicos foi realizada conforme descrito por SANTOS *et al.*, (2014), com adaptações. Aproximadamente 50 mg de amostra de ésteres foram inseridos em um tubo de ensaio com tampa de rosca, adicionados de 2 mL de solução de KOH em metanol (2 mol L^{-1}). O tubo foi fechado e agitado em vórtex por 5 min. Em sequência, o tubo foi colocado em banho-maria com água em temperatura de ebulição até a dissolução dos glóbulos de gordura. Após esse tempo, o tubo foi resfriado em água corrente por 5 min. Foram adicionados 5 mL de solução de H_2SO_4 em metanol (5 % v/v). O tubo foi novamente fechado e levado ao banho maria por 15 min. Em sequência, o tubo foi resfriado em temperatura ambiente, seguida da adição de 5 mL de heptano. Por fim, aguardou-se a separação das fases, sendo coletada a fase superior para análise em cromatografia gasosa.

As condições operacionais da análise por cromatografia gasosa seguem conforme descrito no item 4.4. Para a avaliação da porcentagem de degradação, assumiu-se que o ácido palmítico não é suscetível à degradação, e o grau de decomposição foi calculado de acordo com a Equação 4.6:

$$\text{Decomposição (\%)} = 100 \times \left(1 - \left(\frac{\sum P_i}{P_{16:0}} \right)_s \times \left(\frac{P_{16:0}}{\sum P_i} \right)_o \right) \quad (4.6)$$

Em que P_i é a soma de todas as porcentagens de éster etílico de ácidos graxos, $P_{16:0}$ é a porcentagem de éster etílico 16:0 e os subscritos S e O indicam a amostras de ésteres e o óleo original, respectivamente.

4.7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLOGICA DO CATALISADOR

A amostras de vidro (material de suporte), catalisador KF/suporte antes e após a reação de transesterificação foram avaliados em relação as características físicas, químicas e morfológicas. Foram empregadas as técnicas de análise termogravimétrica (TG-DTG), difração de raios X em pó (PXRD), análise em microscópio eletrônico de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM/EDS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS), além disso a área específica foi calculada pela análise BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER). Ademais, foram determinados os sítios básicos qualitativos e quantitativos.

Para a análise termogravimétrica foi utilizado o equipamento TG-DTG (Perkin-Elmer, modelo STA-6000) com programa controlado de temperatura, variando da temperatura ambiente a 900 °C com vazão (ar sintético) de 20 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As análises XRD foram realizadas com difratômetro SmartLab SE 3kW Rigaku com radiação Cu-K α (1.5450 Å) no intervalo $25^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$.

Para as análises de SEM/EDS foi utilizado microscópio eletrônico de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (FEI Quanta 440) em relação à morfologia da superfície e a composição química. A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro FTIR (Perkin-Elmer) no modo de transmissão usando pastilhas de amostra/ KBr contendo 2,5 % em massa da amostra. Os espectros de FTIR foram obtidos na região do infravermelho médio (4000 – 400 cm⁻¹) para as diferentes amostras a uma resolução de 1 cm⁻¹ acumulando 16 varreduras. Os espectros Raman foram coletados no intervalo de 120-1250 cm⁻¹ usando Renishaw InVia micro-Raman System com uma fonte de excitação de 532 nm e câmera CCD em temperatura ambiente.

As medições da análise do LIBS foram realizadas usando um espectrômetro J200 Tandem LIBS da Applied Spectra operando com um laser de 266 nm (25 mJ nanossegundos e largura de pulso (FWHM) < 6 nsec) e equipado com uma carga acoplada de 6 canais espectrômetro de dispositivo (CCD) com cobertura espectral de 190 nm a 1040 nm e resolução

melhor que $<0,1$ nm. As medições foram realizadas com uma potência de laser operando a 5 %; o atraso da porta de $1,0 \mu\text{s}$, 10 disparos; e o tamanho do ponto de $50 \mu\text{m}$. Os espectros obtidos foram analisados em relação à base de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (KRAMID *et al.*, 2021). Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de ar.

Para a determinação da área específica, as amostras foram secas em estufa por 24 h à temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$, em seguida, foram submetidas a um pré-tratamento a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h sob vácuo, para desgaseificação da amostra. A área específica foi determinada pela técnica de multipontos, avaliada na faixa de pressão relativa entre 0 e 0,3.

Os indicadores de Hammett foram utilizados para determinação da quantidade de sítios básicos dos catalisadores de KF/suporte. A metodologia utilizada foi adaptada de BIONDO *et al.* (2015). Os indicadores usados foram: vermelho neutro ($H_{-}=6,8$), azul timol ($H_{-}=8,8$), fenolftaleína ($H_{-}=9,8$), alizarina amarelada ($H_{-}=11,0$), 4-nitroanilina ($H_{-}=18,4$). 25 mg de amostra foram agitadas com 1 mL de uma solução de indicador Hammett 0,1 % em etanol e deixados para equilibrar. A cor da amostra foi notada.

A determinação quantitativa da basicidade foi realizada de acordo com XIE & HUANG, (2006) com adaptações. Aproximadamente 0,25 g de catalisador foi disperso em solução metanólica de indicadores Hammett (2 mL, $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$), em seguida foi agitado por 10 min e então titulado com uma solução metanólica de ácido benzóico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos para o processo de síntese do catalisador e avaliação das condições operacionais da reação de transesterificação em condições pressurizadas. Além disso, é abordada a caracterização do catalisador KF/suporte em relação a sua composição, estrutura e morfologia.

5.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DO CATALISADOR

A partir dos níveis das variáveis independentes (Tabela 4.1) estudadas na síntese do catalisador KF/suporte, verificou-se o teor de ésteres etílicos entre 62,1 e 69,6 % e lixiviação de potássio entre 4,2 e 34,3 %. Os valores de ambas as respostas (teor de ésteres etílicos e lixiviação de potássio) são apresentadas na Tabela 5.1, cujas médias e desvio padrão amostral estão em triplicata analítica.

Tabela 5.1. Valores reais e codificados definidos para o planejamento DCCR e dados experimentais de teor de ésteres e lixiviação de potássio.

Ensaio	Variáveis independentes		Variáveis Resposta	
	X_1	X_2	Teor de ésteres etílicos (%) \pm dp	Lixiviação de potássio (%) \pm dp
01	21,72 (-1)	258,6 (-1)	62,1 \pm 0,1	34,3 \pm 1,7
02	21,72 (-1)	541,4 (1)	66,3 \pm 0,6	11,6 \pm 0,6
03	78,28 (1)	258,6 (-1)	66,2 \pm 0,2	25,2 \pm 1,1
04	78,28 (1)	541,4 (1)	65,7 \pm 1,0	26,7 \pm 0,6
05	10 (-1,41)	400 (0)	62,5 \pm 1,3	18,5 \pm 6,1
06	90 (1,41)	400 (0)	68,5 \pm 0,6	22,4 \pm 0,4
07	50 (0)	200 (-1,41)	62,3 \pm 0,8	22,5 \pm 0,9
08	50 (0)	600 (1,41)	69,6 \pm 0,6	4,2 \pm 0,5
09	50 (0)	400 (0)	68,0 \pm 0,5	9,2 \pm 0,2
10	50 (0)	400 (0)	67,5 \pm 0,6	9,3 \pm 0,3
11	50 (0)	400 (0)	67,3 \pm 0,5	9,3 \pm 0,3
12	50 (0)	400 (0)	66,5 \pm 1,4	9,2 \pm 1,7
13	50 (0)	400 (0)	68,6 \pm 1,5	9,4 \pm 0,7

dp: desvio padrão. Temperatura de reação de 275 °C; Pressão de reação 20 MPa; Razão mássica óleo: etanol 1:1; Massa de catalisador 2 g; Tempo de residência 45 min.

A representação do teor de ésteres (%) e da lixiviação de potássio (%) pela função polinomial (Equações 5.1 – 5.2, respectivamente) são compostas por efeitos lineares, quadráticos e interações de KF/suporte (X_1) e temperatura de calcinação (X_2). A representatividade foi avaliada pelo teste ANOVA (Tabela 5.2 para o teor de ésteres e Tabela 5.3 para lixiviação de potássio) a um nível de confiança de 95 % com $F_{cal} > F_{tab}$, para ambos os modelos. Embora tenha sido observado falta de ajuste significativa, a validação dos modelos pela ANOVA pode ser reforçada pelo comportamento observado nos gráficos de resíduos versus valores preditos (Figura 5.1 a – b), em que os resíduos encontram-se distribuídos de forma aleatória e, também, no gráfico da probabilidade normal dos resíduos (Figura 5.2 a – b), em que os pontos encontram-se distribuídos no intervalos (-2; +2). Além disso, na Tabela 5.4 é apresentado o erro relativo com base nos valores observados e preditos pelo modelo, destacando que erro relativo máximo observado foi de 2,2 % para o teor de ésteres.

Tabela 5.2. ANOVA dos fatores e regressão para o teor de ésteres.

Fator	SS	GL	QM	F	p-valor
X_1 (L)	54,18084	1	54,18084	116,77499	0,00000
X_2 (L)	18,56975	1	18,56975	40,02305	0,00000
X_1 (Q)	73,70742	1	73,70742	158,86027	0,00000
X_2 (Q)	12,57560	1	12,57560	27,10397	0,00004
X_1 (L): X_2 (L)	16,01037	1	16,01037	34,50686	0,00001
Regressão	175,04398	5	35,00880	21,27895	
Falta de ajuste	28,56079	3	9,52026	20,51885	0,000003
Erro puro	9,27953	20	0,46398		
Resíduo	37,84032	23	1,64523		
Total	212,88429	28	7,60301		

SS: Soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrados médios; F: valor de F calculado; L: fatores lineares; Q: fatores quadráticos

$$\text{Teor de ésteres}(\%) = 67,65 + 1,20X_1 + 1,75X_2 - 1,23X_1^2 - 1,01X_2^2 - 1,15X_1X_2 \quad (5.1)$$

$$\text{Lixiviação de K}(\%) = 9,76 + 1,44X_1 - 5,89X_2 + 7,24X_1^2 + 3,68X_2^2 + 6,04X_1X_2 \quad (5.2)$$

Tabela 5. 3 ANOVA dos fatores e regressão para lixiviação de potássio.

Fator	SS	GL	QM	F	p-valor
X_1 (L)	49,815	1	49,815	11,372	0,00303
X_2 (L)	644,979	1	644,979	147,244	0,00000
X_1 (Q)	832,702	1	832,702	190,100	0,00000
X_2 (Q)	167,160	1	167,160	38,161	0,00000
X_1 (L): X_2 (L)	438,442	1	438,442	100,093	0,00000
Regressão	2133,097	5	426,619	22,602	
Falta de ajuste	346,527	3	115,509	26,370	0,00000
Erro puro	87,607	20	4,380		
Resíduo	434,133	23	18,875		
Total	2567,230	28	91,687		

SS: Soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrados médios; F: valor de F calculado; L: fatores lineares; Q: fatores quadráticos

Tabela 5.4. Dados experimentais e valores previstos do DCCR para o processo de síntese do catalisador KF/suporte

Ensaio	Teor de ésteres				Lixiviação de potássio			
	etílicos (%)		Erro	relativo	(%)		Erro	relativo
	Valores reais	Valores preditos			Valores reais	Valores preditos		
1	62,13	61,00	1,13	1,81	34,30	31,17	3,13	9,11
2	66,28	66,82	-0,54	-0,81	11,57	7,30	4,27	36,87
3	66,19	66,32	-0,13	-0,19	25,21	21,97	3,25	12,87
4	65,73	67,51	-1,79	-2,72	26,66	22,27	4,39	16,45
5	62,52	63,07	-0,55	-0,89	18,53	22,20	-3,67	-19,82
6	68,53	67,32	1,22	1,77	22,43	26,27	-3,84	-17,13
7	62,31	63,15	-0,84	-1,35	22,51	25,46	-2,95	-13,10
8	69,61	68,11	1,51	2,16	4,23	8,80	-4,56	-107,80
9	67,99	67,65	0,34	0,50	9,25	9,76	-0,51	-5,50
10	67,53	67,65	-0,12	-0,18	9,31	9,76	-0,44	-4,77
11	67,32	67,65	-0,33	-0,50	9,33	9,76	-0,42	-4,53
12	66,50	67,65	-1,15	-1,73	9,23	9,76	-0,53	-5,74
13	68,57	67,65	0,92	1,33	9,39	9,76	-0,37	-3,91

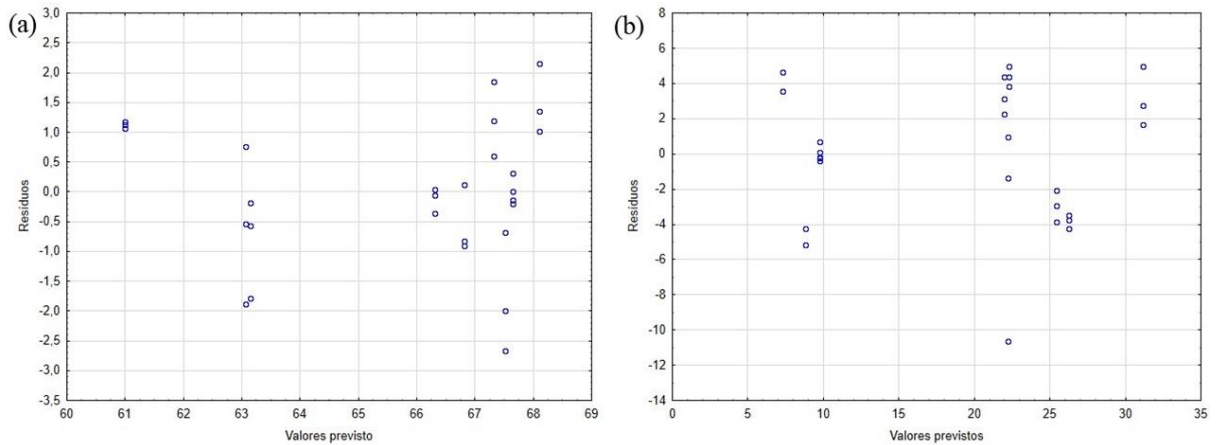


Figura 5.1. Valores de resíduos em função dos valores previstos para a variável resposta (a) teor de ésteres etílicos e (b) lixiviação de potássio.

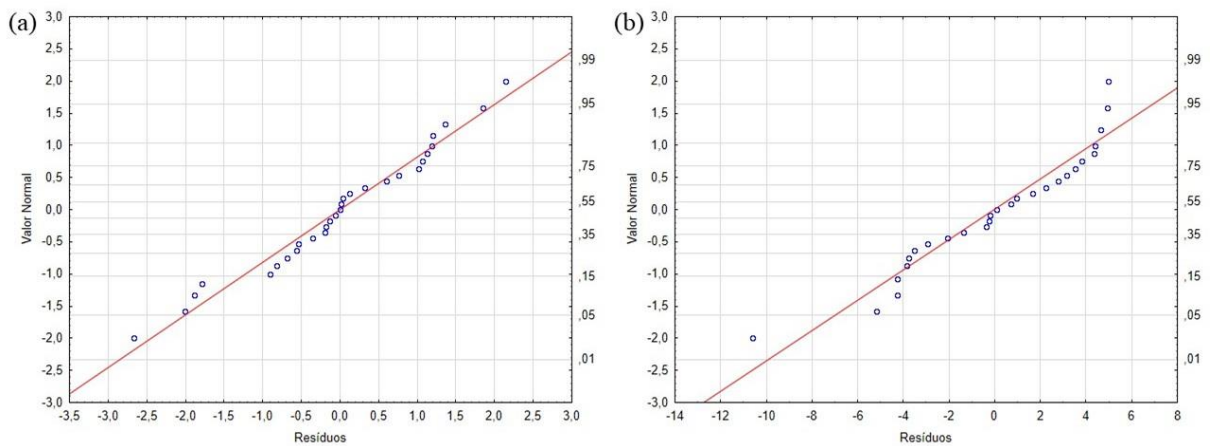


Figura 5.2. Distribuição de probabilidade normal de resíduos para a variável resposta (a) teor de ésteres etílicos e (b) lixiviação de potássio.

As superfícies das respostas para o teor de ésteres (Figura 5.3) e lixiviação de potássio (Figura 5.4) foram simuladas pelos modelos de regressão (Eq 5.1 – 5.2, respectivamente), variando a razão mássica KF/suporte e temperatura de calcinação para a faixa operacional no planejamento DCCR. O maior teor de ésteres (68,5 %) é previsto nas condições de 58 % KF/suporte com temperatura de calcinação de 500 °C. Enquanto a menor lixiviação de potássio (5,3 %) é prevista nas condições de 31 % de KF/suporte com temperatura de calcinação de 589 °C.

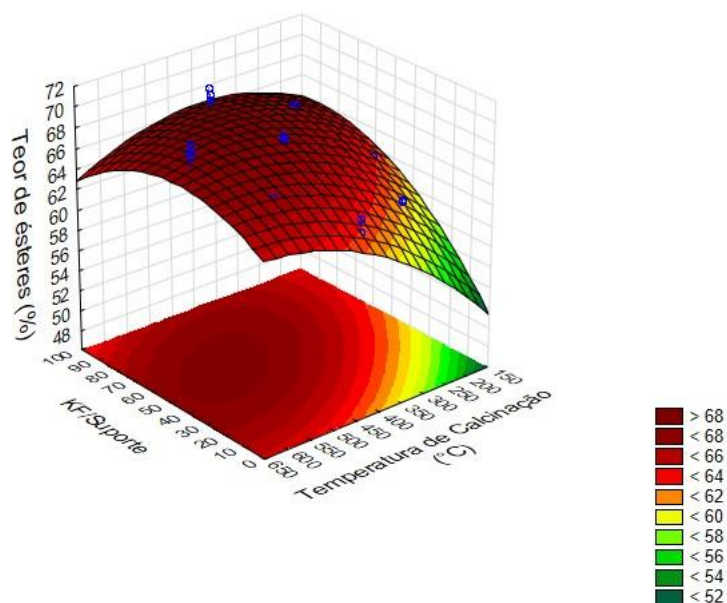


Figura 5.3. Superfície de resposta do teor de ésteres prevista para a síntese do catalisador de KF/suporte em função da razão mássica fluoreto de potássio em relação ao suporte e temperatura de calcinação.

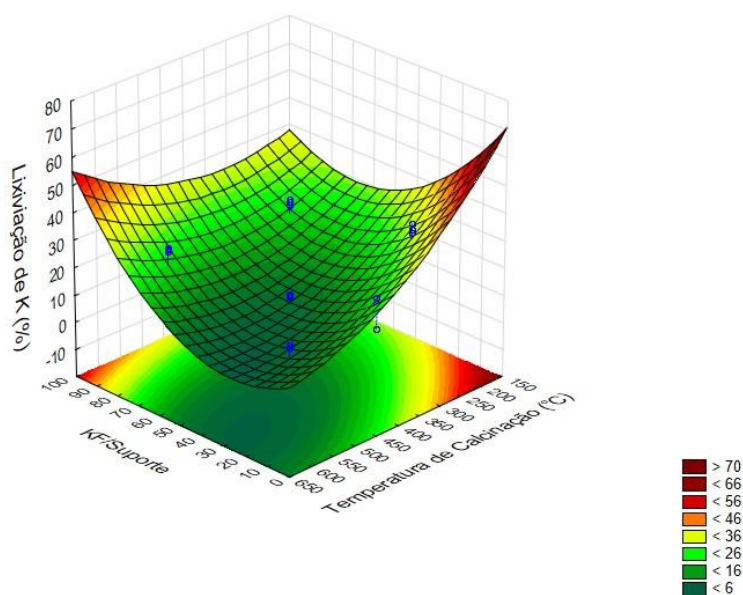


Figura 5.4. Superfície de resposta da lixiviação de potássio prevista para a síntese do catalisador de KF/suporte em função do percentual de fluoreto de potássio em relação ao suporte e temperatura de calcinação

A abordagem de otimização por desejabilidade global foi utilizada na maximização de do teor de ésteres e na minimização da lixiviação de potássio para a síntese do catalisador. Por meio da função desejabilidade foi possível prever 68,4 % de teor de ésteres e 7,4 % de lixiviação de potássio, nas condições de: 50 % de fluoreto de potássio em relação ao suporte e

temperatura de calcinação de 500 °C (Figura 5.5). Os ensaios independentes realizados nas condições ótimas de síntese resultaram em teor de ésteres ($69,5 \pm 0,9$) e lixiviação de potássio ($8,0 \pm 0,7$), indicando que os modelos (Eq 5.1 -5.2) são validos para a síntese do catalisador.

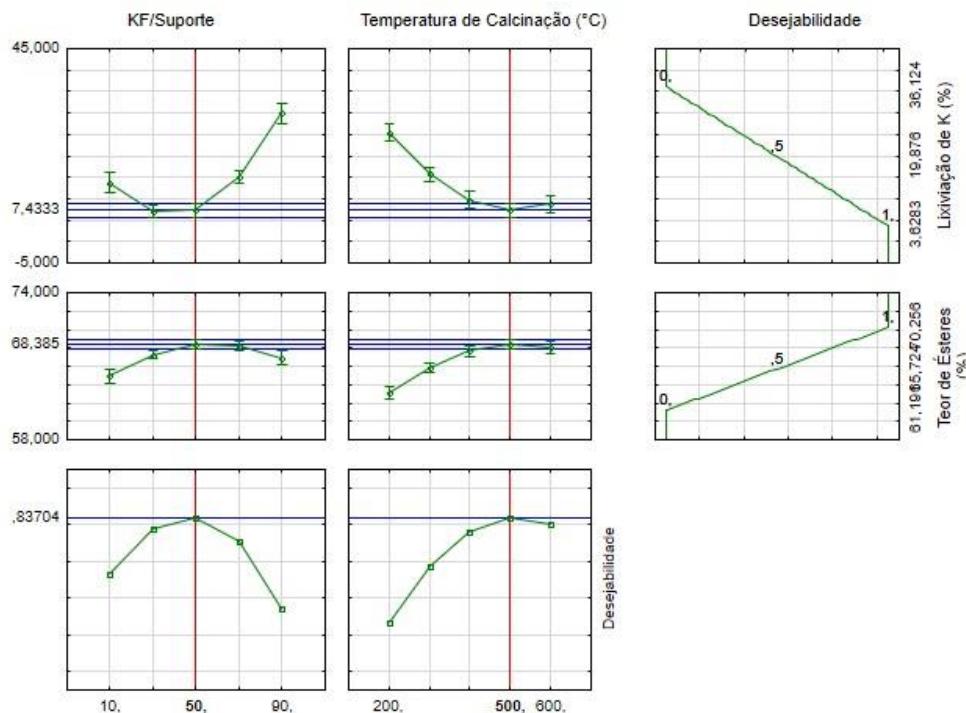


Figura 5.5 Perfis dos valores previstos pela função de desejabilidade para o processo de síntese do catalisador KF/suporte.

5.1.1. Efeito da razão mássica KF/suporte

Na Tabela 5.1 é observado que existe uma dependência do teor de ésteres etílicos em relação a KF/suporte utilizados na síntese do catalisador. É possível observar o aumento do teor de ésteres etílicos à medida que aumenta KF/suporte de 10 % a 50 % (ensaio 05 e 09 – 13, Tabela 5.1). Contudo, o aumento de 50 % a 90 % de KF/suporte não apresentou diferença significativa no teor de ésteres etílicos (ensaio 06 e 09 – 13, Tabela 5.1). Segundo BOZ et al (2009) e XIE & LI (2006), o aumento do rendimento em biodiesel está relacionado com a atividade catalítica de catalisadores com maiores valores de força básica e basicidade. Com a finalidade de verificar a relação entre KF/suporte foi avaliado a força básica e a basicidade para catalisadores com diferentes percentuais de massa KF/suporte (Tabela 5.5). Para todos os catalisadores KF/suporte foi observado a força básica de $9,8 < H_- < 11,0$. Não foi observada

força básica para o material de suporte (partículas de vidro residual); enquanto para o fluoreto de potássio a força básica foi de $8,8 < H_- < 9,8$.

Tabela 5.5. Força básica e basicidade dos catalisadores com diferentes cargas de fluoreto de potássio suportado em partículas de vidro residual

Amostras	Força básica	Basicidade (mmol/g)
Vidro	$H_- < 6,8$	-
KF	$8,8 < H_- < 9,8$	$0,217^d \pm 0,02$
10 %KF	$9,8 < H_- < 11,0$	$0,289^d \pm 0,02$
30 %KF	$9,8 < H_- < 11,0$	$0,800^c \pm 0,03$
50 %KF	$9,8 < H_- < 11,0$	$1,540^a \pm 0,01$
70 %KF	$9,8 < H_- < 11,0$	$1,502^a \pm 0,03$
90 %KF	$9,8 < H_- < 11,0$	$1,535^a \pm 0,01$
50 %KF (após reação)	$9,8 < H_- < 11,0$	$0,937^b \pm 0,02$

Calcinaados a 500°C

Na Tabela 5.5 é possível observar que a maior basicidade ($1,54 \text{ mmol g}^{-1}$) é atribuída ao catalisador com 50 % de KF/suporte, calcinado em 500 °C. Além disso, é possível verificar que a basicidade dos catalisadores está relacionada com o aumento KF/suporte possivelmente devido a formação de grupos básicos durante o processo de síntese. De acordo com WEN *et al.* (2010), em uma concentração baixa de fluoreto de potássio, os sítios ativos podem estar mais dispersos na superfície do suporte, mas se o suporte for muito carregado com fluoreto de potássio pode resultar em aglomeração da fase ativa durante o processo de síntese, e assim, o excesso do composto pode encobrir os sítios ativos na superfície do catalisador, diminuindo as áreas específicas dos componentes ativos e a atividade catalítica (BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2009; XIE; HUANG, 2006).

No presente estudo foi observado que o aumento de 50 % a 90 % de KF/suporte não contribuiu significativamente (5 % de significância) nos valores de basicidade dos catalisadores, bem como no teor de ésteres etílicos. Estes resultados são semelhantes aos relatados por XIE & HUANG (2006), em que os autores obtiveram a conversão máxima de 87 % e a basicidade mais alta de $1,47 \text{ mmol g}^{-1}$ com 15 % de KF/ZnO. Foi observado um aumento no rendimento em biodiesel com a quantidade de KF/ZnO, acompanhada por um aumento na basicidade dos catalisadores. Acima de 15 % de KF/ZnO, houve uma pequena diminuição na basicidade ($1,40 \text{ mmol g}^{-1}$) e na conversão do óleo (83 %).

Com base na literatura (ALVES *et al.*, 2014; BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2009; SILVA *et al.*, 2014b) a atividade dos catalisadores pode estar associada à formação de sítios ativos básicos gerados durante o tratamento químico com fluoreto de potássio, pois os íons F^- atacam os elementos como o silício, presente na estrutura do suporte (Tabela 5.8). Esses sítios ativos podem corresponder aos próprios íons de flúor e aos átomos de oxigênio carregados negativamente presentes na vizinhança, bem como, a presença de K^+ distribuídos em torno dos sítios ativos, favorecendo a basicidade do catalisador. Outra hipótese é a substituição dos grupos OH presentes na estrutura do suporte durante o processo de impregnação, por íons F^- formando sítios básicos como $Si - F^- K^+$ e KOH . Por sua vez, as próprias moléculas de KOH podem reagir com a superfície do catalisador em uma segunda etapa, causando desprotonação de outros grupos OH , produzindo oxigênios negativos e fixando K^+ em torno dele (ALVES *et al.*, 2014).

A força básica e a basicidade também foram avaliadas para o catalisador após o processo de transesterificação (Tabela 5.5), em que houve uma diminuição de 38 % na basicidade em relação ao catalisador 50 % KF /suporte antes da reação. Essa diminuição pode indicar que houve lixiviação dos grupos básicos na superfície do catalisador após o processo de transesterificação em condições pressurizadas. Ressalta-se que na etapa inicial do processo de transesterificação em condições pressurizadas, o bombeamento de etanol é necessário para arrastar de partículas inferiores a 2 μm . Esse fato pode ter contribuído para a diminuição da basicidade, lixiviando o excesso de fluoreto de potássio da superfície do catalisador. Dessa forma, uma investigação em relação à estabilidade do catalisador é necessária para explorar esse mecanismo em detalhes.

5.1.2. Efeito da temperatura de calcinação

As atividades catalíticas de catalisadores constituídos por fluoreto de potássio sofrem influência da temperatura de calcinação (XIE; HUANG, 2006; YANG; ZHANG; ZHENG, 2009). No presente estudo foi observado um aumento no teor de ésteres (ensaio 05 e 09 – 13, Tabela 5.1) devido ao aumento da atividade catalítica, a qual foi favorecida pela elevação da temperatura de calcinação de 200 °C para 400 °C. Entretanto, ao elevar a temperatura de 400 °C a 600 °C, não houve diferença significativa no teor de ésteres. Segundo WEN *et al.* (2010), o processo de calcinação favorece a interação entre o transportador (Si , material constituinte do vidro) e o componente ativo para formar locais de atividade. A fim de avaliar o efeito calcinação

do catalisador KF/suporte foram gerados padrões de DRX para catalisadores com a mesma massa de KF/suporte em diferentes temperaturas (Figura 5.6).

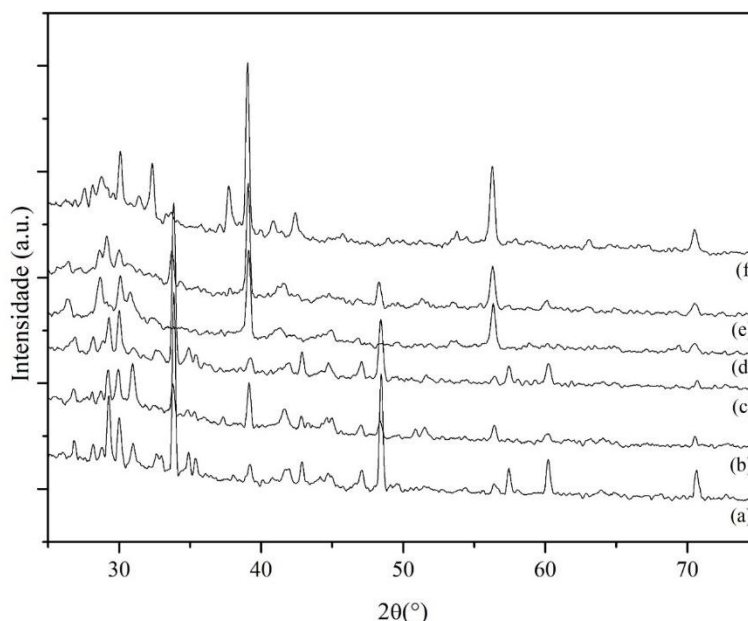
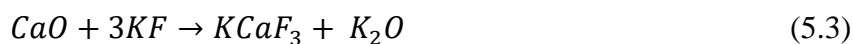


Figura 5.6. Difratograma do catalisador com 50 % de KF/suporte (a) sem processo de calcinação; calcinado a (b) 200°C; (c) 300°C; (d) 400°C; (e) 500°C e (f) 600°C.

Na Figura 5.6 é apresentado o difratograma os catalisadores de KF/suporte submetidos a diferentes temperaturas de calcinação durante a síntese. Foram observados nos padrões do DRX picos associados as fases adicionais de KCaF_3 (28,5°, 30°, 39° e 56,3°) (ANBIA *et al.*, 2019; AZIZ *et al.*, 2016; KAUR; ALI, 2014), ao K_2O (32,2° e 37,6°) (LI *et al.*, 2014; SALMASI; KAZEMEINI; SADJADI, 2020) e K_2CO_3 (29°, 33,7°, 48,5° e 60,4°) (BECHT; STRUIKMANS, 1976; DINNEBIER *et al.*, 2005; IDEMOTO *et al.*, 1998; SALMASI; KAZEMEINI; SADJADI, 2020; SUN; QIU; YANG, 2016). É possível observar que a temperatura favoreceu a definição dos picos em ~39° e 56,4° atribuídos a fase adicional de KCaF_3 . Além disso, os picos em ~29°, ~33°, ~48° e ~60°, associados ao carbonato de potássio foram reduzindo de intensidade com o aumento da temperatura de calcinação. Embora o carbonato apresente uma temperatura de decomposição próxima de 1000°C, acredita-se que a SiO_2 (presente na estrutura do vidro) possa ter auxiliado na decomposição em menor temperatura, conforme observado por LIU *et al.* (2011) e SHAN *et al.* (2016).

A nova fase de cristal (KCaF_3) pode ser atribuída à reação química entre o fluoreto de potássio e o suporte (composição do vidro é apresentada na seção 5.2) (Equação 5.3), durante o processo de preparação do catalisador KF/suporte (AZIZ *et al.*, 2016). De acordo com WEN

et al. (2010), como o flúor tem maior eletronegatividade do que o oxigênio, o Ca^{2+} no KCaF_3 é um ácido de Lewis mais forte que tem uma atração mais forte pelo CH_3O^- . Assim, o flúor é uma base Lewis mais forte com uma forte atração por H^+ . Conseqüentemente, KCaF_3 converte CH_3OH em CH_3O^- mais facilmente do que óxido de cálcio.



Outra fase que pode estar contribuindo com a atividade catalítica é K_2CO_3 (29° , 32° , 38° e 41°) (LIU *et al.*, 2011). Essa reação pode ocorrer devido o contato do hidróxido de potássio com o gás carbônico atmosférico, durante o processo de síntese (FAN *et al.*, 2009). Segundo HARTMAN (1956), o carbonato de potássio é melhor do que os catalisadores básicos tradicionais (KOH, NaOH, NaOCH_3 e KOCH_3), pois garante alcoólise praticamente completa e produz a menor quantidade de sabão (BAROI; YANFUL; BERGOUGNOU, 2009).

Na Figura 5.7 é apresentado o difratograma para as partículas de vidro, fluoreto de potássio, catalisador KF/suporte e catalisador KF/suporte após a reação de transesterificação. As partículas de vidro (Figura 5.7.a) apresentam comportamento característico de vidro, indicando a natureza amorfa e ausência de fase cristalina (ZOLFAGHARINIA; KOUKABI; KOLVARI, 2016). Enquanto para o catalisador de KF/suporte antes e depois da reação de transesterificação foi possível observar os picos característicos de KF, KCaF_3 , K_2O e K_2CO_3 .

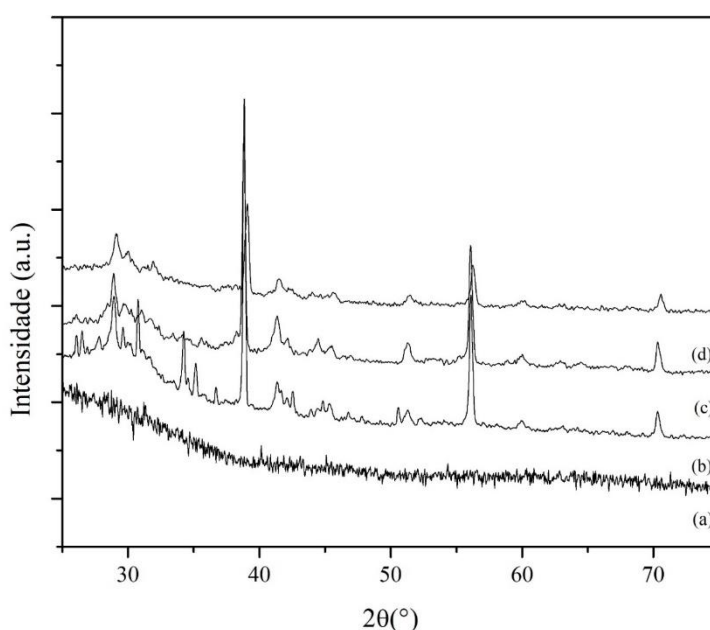


Figura 5.7 Difratograma do (a) material de suporte (vidro), (b) fluoreto de potássio, (c) catalisador e (d) catalisador após reação.

5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DO CATALISADOR

Na Tabela 5.6 são apresentadas as composições semiquantitativas do material de suporte, catalisador KF/suporte e catalisador KF/suporte após a reação. O material de suporte é característico de vidro sodo-cálcicos (BRADLEY *et al.*, 2013; ZOLFAGHARINIA; KOUKABI; KOLVARI, 2016). O vidro utilizado neste trabalho é residual, dessa forma, partículas de vidro sodo-cálcicos podem ser compostas por vários elementos e sua composição pode variar. Para os catalisadores, nota-se a presença do flúor e potássio nas amostras de KF/suporte e KF/suporte após a reação de transesterificação, decorrente do processo de tratamento químico com o fluoreto de potássio. Isso indica que houve a impregnação do ativo na superfície do vidro.

Na Figura 5.8 são apresentadas as micrografias das partículas de vidro residual, KF/suporte e KF/suporte após a reação de transesterificação. Observa-se que a superfície da partícula de vidro muda significativamente após o tratamento com fluoreto de potássio. Na Figuras 5.8 c – f é possível observar a formação de uma rugosidade na superfície do vidro, bem como o aglomerado de partículas de composto a base de flúor e potássio, corroborando com os resultados da análise de EDS (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 Análise por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) do vidro, catalisador KF/suporte e catalisador KF/suporte após reação.

Elementos	Amostras		
	Partículas de vidro residual	Catalisador KF/suporte	Catalisador KF/suporte após
Si (%)	42,6 – 42,2	15,0 – 10,9	20,0 – 11,9
O (%)	39,8 – 39,3	19,9 – 16,3	25,8 - 19,2
Na (%)	6,6 – 6,4	15,3 – 14,9	18,5 – 12,8
Mg (%)	2,2	1,2 – 1,0	0,6 – 0,3
Al (%)	0,4	0,3 – 0,2	0,3 – 0,2
Ca (%)	8,9 – 8,5	5,2 – 3,0	2,9 – 2,1
K (%)	0,3 – 0,2	9,7 – 6,8	9,6 – 8,6
F (%)	-	43,3 – 39,0	38,1 – 29,5

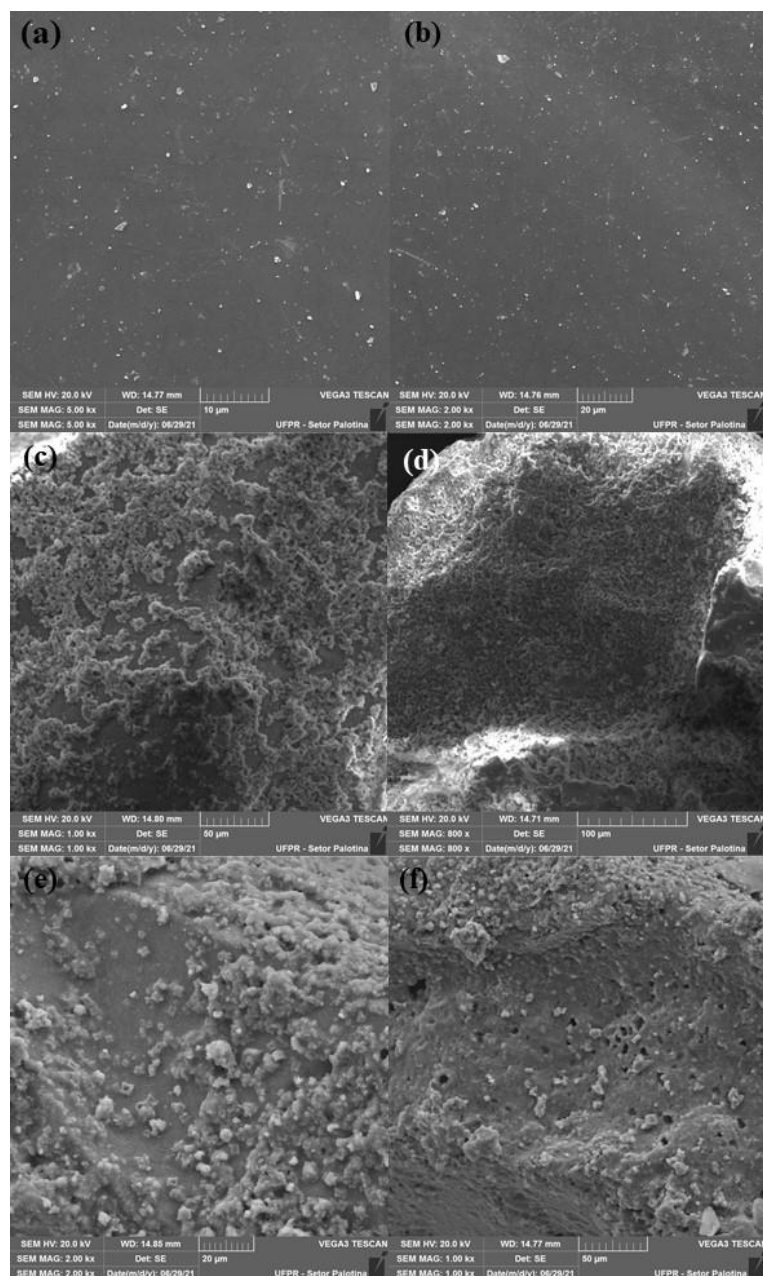


Figura 5.8. Micrografias (a; b) partículas de vidro residual; (c; d) KF/suporte e (e; f) KF/suporte após reação.

Na Figura 5.9a – c são apresentadas as análises de decomposições térmicas para o vidro (Figura 5.9a), fluoreto de potássio (Figura 5.9b) e catalisador KF/suporte (Figura 5.9c). Foi observado que para o material de suporte (vidro), a perda de massa não é significativa. Entretanto, para o fluoreto de potássio foi observado a maior perda de massa (~35 %) em 200 °C. Para o catalisador KF/suporte houve duas regiões de perda de massa. Na primeira região de 60 °C a 90 °C corresponde a perda de umidade do catalisador. A partir da temperatura de 90 °C observa-se que o material perdeu massa de forma linear até a temperatura de 550 °C.

Um evento térmico é observado em 570 °C, o qual apresenta ~2 % de perda de massa. Esse evento pode estar associado a perda de água estrutural, bem como a decomposição do carbonato de potássio formado durante o processo de síntese (LIU *et al.*, 2011; SALMASI; KAZEMEINI; SADJADI, 2020; SHAN *et al.*, 2016). O KF/suporte apresenta estabilidade térmica, uma vez que ocorreu perda de massa de 1,6 % até 500 °C e totalizou em 7 % de perda de massa até 900 °C.

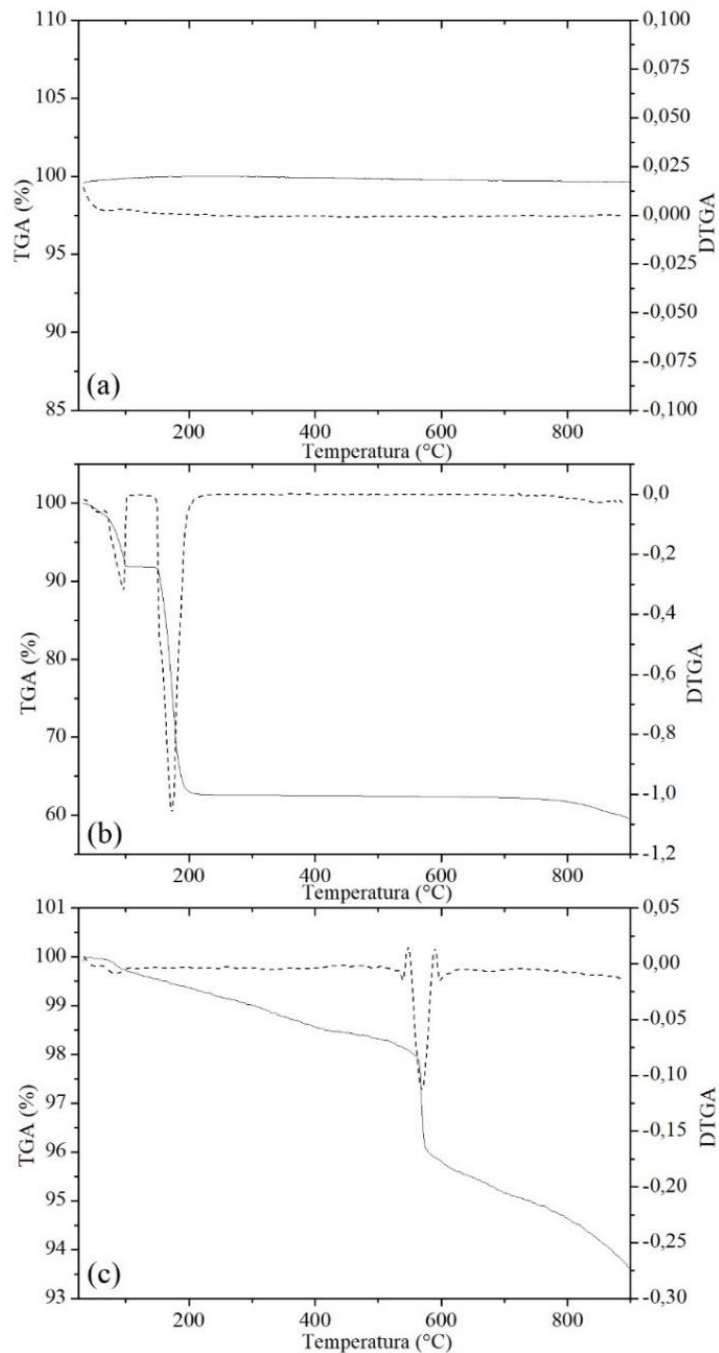


Figura 5.9. TGA e DTGA (a) partículas de vidro residual; (b) fluoreto de potássio; (c) KF/suporte.

As áreas específicas BET para as partículas de vidro ($3,36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), catalisador KF/suporte ($2,98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e catalisador KF/suporte após o processo de transesterificação ($3,49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foram determinadas a partir da análise de fisissorção nitrogênio em ponto único. O fato de o vidro ser considerado um material não poroso (PAWAR; BALLAV; KUMAR, 2017) e a baixa área específica do catalisador ($\sim 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) indicam que a reação de transesterificação pode ocorrer nos sítios ativos na superfície do catalisador.

Na Figura 5.10 são apresentados os espectros de FTIR das partículas de vidro residual, catalisador KF/suporte e do catalisador KF/suporte após a reação de transesterificação. Nas três amostras analisadas, as bandas de vibração entre 400 a 1200 cm^{-1} estão associados a alongamentos e deformações de Si-O-Si e Si-OH (ALVES *et al.*, 2014; WONG *et al.*, 2015). As bandas em 3200 a 3800 cm^{-1} para as amostras de partículas de vidro de catalisador KF/suporte correspondem ao alongamento O-H (SILVA *et al.*, 2014b). As bandas observadas entre 1300 e 1700 cm^{-1} apenas no catalisador de KF/suporte correspondem à vibração de CO_3^{2-} , indicando a formação de carbonatos. A formação de carbonatos foi suposta devido à reação do K_2O com o CO_2 durante o processo de síntese do catalisador (ALVES *et al.*, 2014; FAN *et al.*, 2009). A diminuição das bandas dos grupos carbonatos na amostra KF/suporte após reação pode indicar que houve lixiviação dos grupos carbonatos.

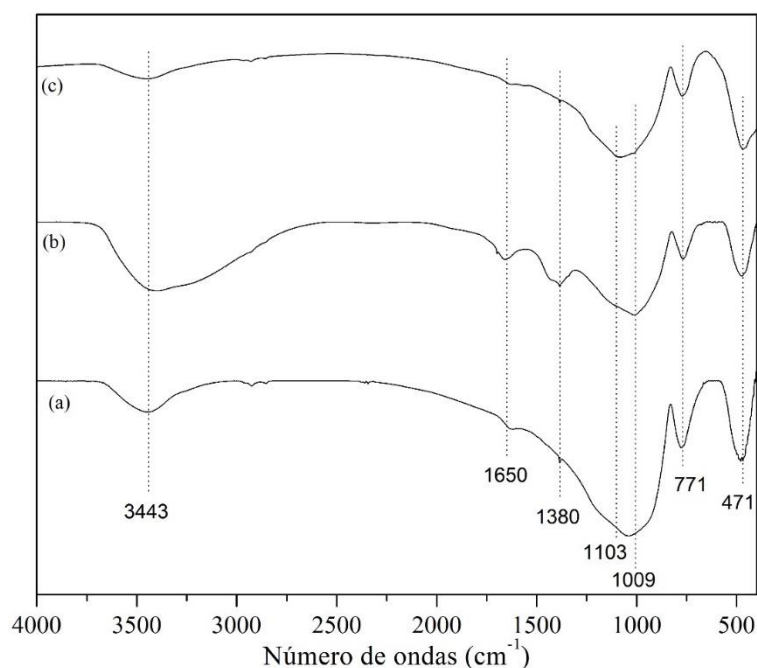


Figura 5.10. FTIR das amostras: (a) partículas de vidro residual; (b) catalisador KF/suporte e (c) catalisador KF/suporte após reação.

Os espectros de Raman para as partículas de vidro residual, catalisador KF/suporte e catalisador KF/suporte após a reação são apresentados nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, respectivamente. Pode-se observar bandas nas regiões de 120 a 1250 cm^{-1} , em três bandas principais em torno de 200 – 700 cm^{-1} , 700 – 850 cm^{-1} e 850 – 1200 cm^{-1} . É possível observar uma semelhança no espectro Raman do material de suporte (Figura 5.11), no catalisador KF/suporte (Figura 5.12), e no catalisador KF/suporte após reação (Figura. 5.13), especialmente na região de alta frequência (850 – 1200 cm^{-1}). Nessa região são atribuídas às vibrações de estiramento Si-O⁻ das unidades estruturais [SiO₄] Qⁿ com diferentes oxigênios sem ponte (n = 0,1,2,3,4). A banda em ~900 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento Si-O⁻ em tetraedros com três NBO (*non-bridging oxygen*) por tetraedro (Q¹); as bandas entre 950 de 1000 cm^{-1} são atribuída à vibração de estiramento Si-O⁻ em tetraedros com dois NBO por tetraedro (Q²); as bandas centradas entre 1040 e 1090 cm^{-1} são devido à vibração de estiramento Si-O⁻ em tetraedros com um NBO por tetraedro (Q³) e as bandas em torno de 1160 e 1200 cm^{-1} resultam das vibrações de estiramento Si-O⁰ em unidades totalmente polimerizadas (Q⁴) (COLOMBAN; SCHREIBER, 2005; ROBINET; BOUQUILLON; HARTWING, 2008; WANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2021).

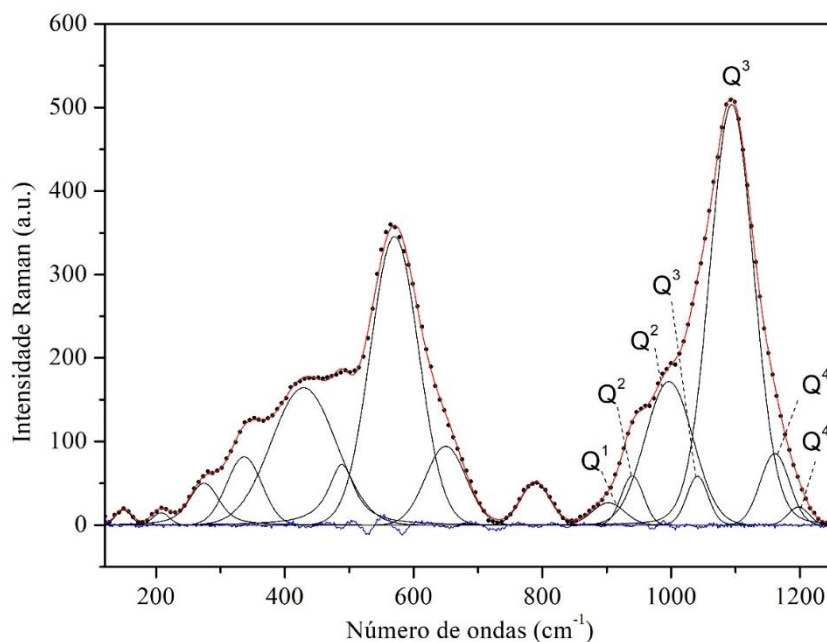


Figura 5.11. Raman das partículas de vidro residual

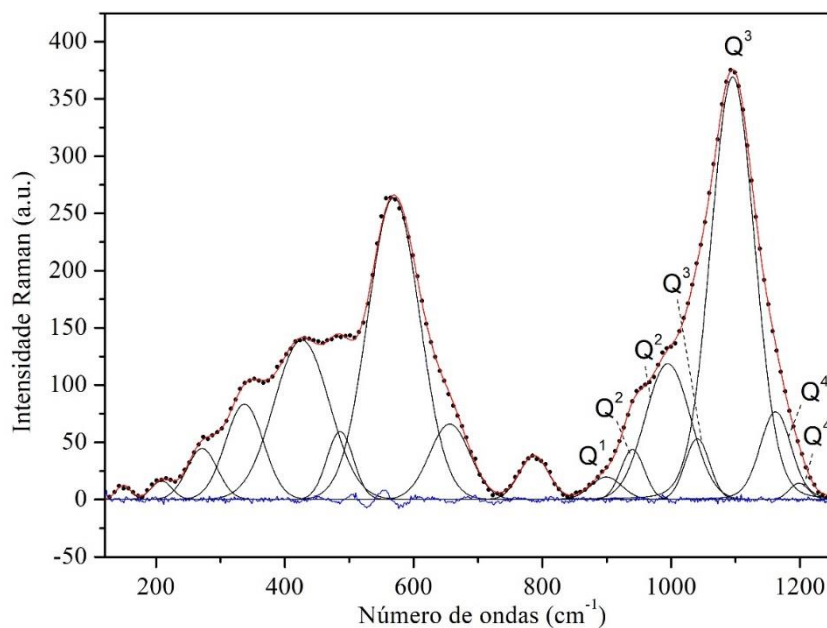


Figura 5.12. Raman do catalisador KF/suporte

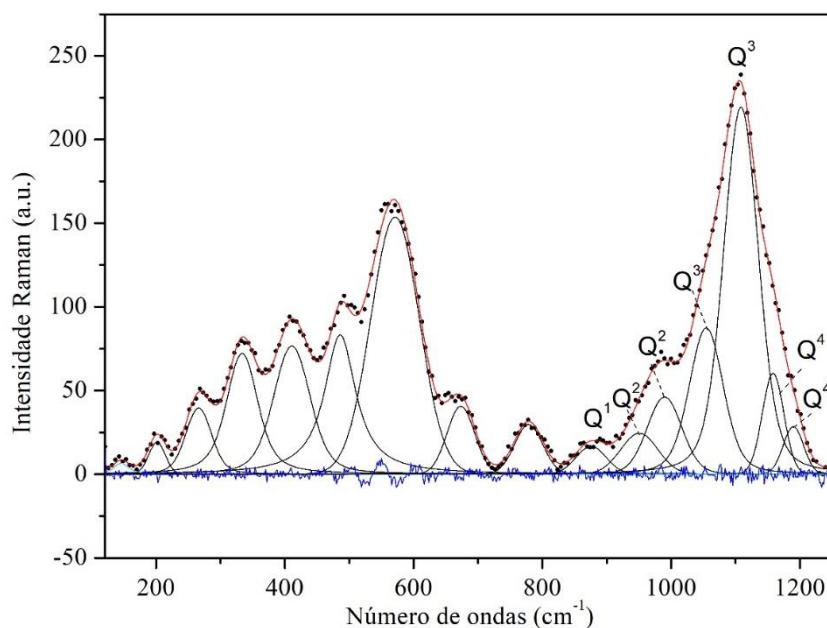


Figura 5.13. Raman do catalisador KF/suporte após reação.

Existe também uma pequena região no espectro menos intensa, centrada em $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ que é atribuída a vibração assimétrica de Si na rede tetraédrica (ROBINET; BOUQUILLON; HARTWING, 2008; SHEN *et al.*, 2015). A principal diferença no espectro de Raman das amostras analisadas está localizada na região de baixa frequência, (200 a 700 cm^{-1}), em que os espectros do catalisador KF/suporte após reação se difere dos demais em relação a intensidade das bandas. Contudo, as bandas em $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 572 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 487 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 338 \text{ cm}^{-1}$

$\sim 270\text{ cm}^{-1}$ $\sim 205\text{ cm}^{-1}$ $\sim 148\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a vibrações de deformação da rede Si-O-Si (YADAV; SINGH, 2015) nas amostras analisadas.

Na Figura 5.14 é apresentado o LIBS para as partículas de vidro residual, catalisador KF/suporte e catalisador KF/suporte após a reação. Para o vidro (Figura 5.14a) foram observadas linhas atômicas características dos elementos que compõem o vidro soda-cal (Si, O, Ca, Na, Mg, Al e K), corroborando com os resultados obtidos pela análise EDS. Não apenas um aumento de intensidade das linhas de fluoreto de potássio foi notado, mas também linhas adicionais em 404,4 nm e 404,7 nm para o catalisador KF/suporte (Figura 5.14b) e catalisador KF/suporte após a reação (Figura 5.14c), em além das linhas de potássio observadas no vidro (766,6 nm e 769,9 nm, Figura 5.14a). Além disso, foram observadas emissões moleculares para CaF em aproximadamente 530 nm e 600 nm. Essas emissões de banda larga não podem ser atribuídas ao fluoreto de potássio (Figura 5.15), e são atribuídas provisoriamente às emissões moleculares do CaF (FOUCAUD *et al.*, 2019; POŘÍZKA *et al.*, 2017). Não foi possível observar linhas atômicas de flúor, de acordo com FORNI *et al.* (2015), os halogênios são difíceis de detectar com LIBS, pois as linhas de emissão mais fortes para elementos como o flúor estão na faixa espectral ultravioleta de vácuo em 95,5 nm.

Em conjunto com a análise LIBS, foram geradas imagens das amostras analisadas (Figura 5.16 a-c). É possível observar que houve alteração na superfície das partículas de vidro após o tratamento químico com fluoreto de potássio.

De maneira geral, o processo de síntese do catalisador KF/suporte pelo tratamento químico das partículas de vidro residual com fluoreto de potássio indica que houve uma alteração na superfície do material suporte, conforme demonstrado nas análises MEV, XRD, TGA e LIBS. Além disso, observou-se que o processo de síntese proporcionou ao catalisador a formação de sítios ativos compostos por grupos a base de flúor e potássio.

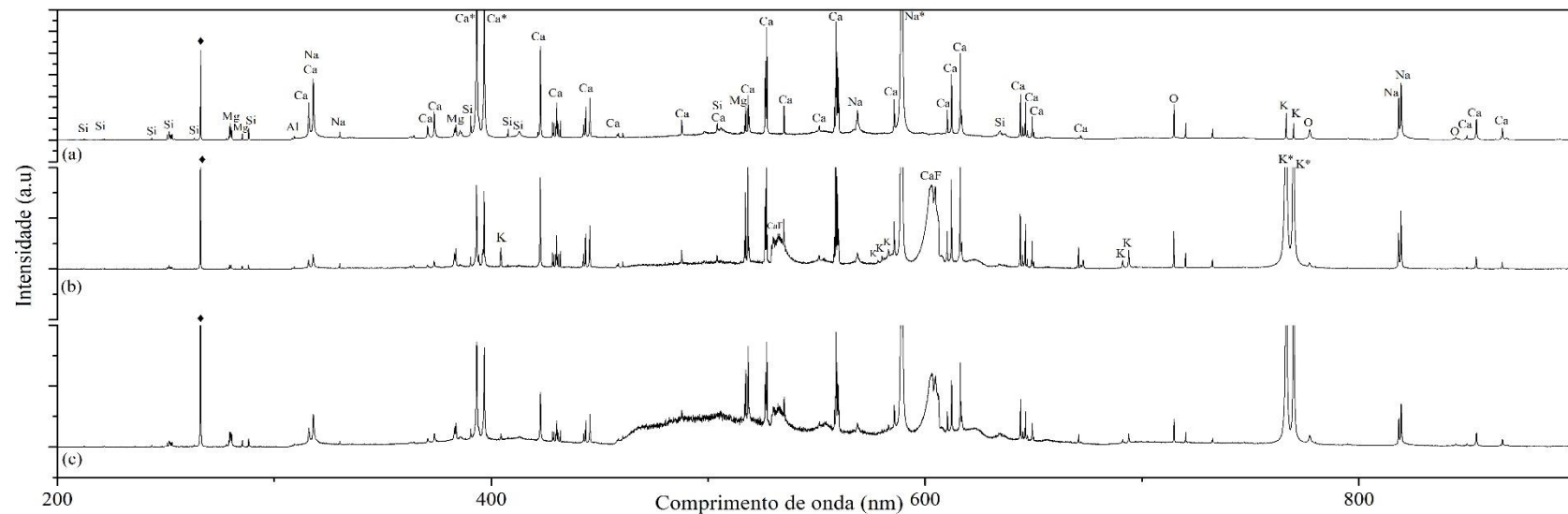


Figura 5.14. LIBS para as amostras: (a) partículas de vidro residual; (b) catalisador KF/suporte e (c) catalisador KF/suporte após reação.

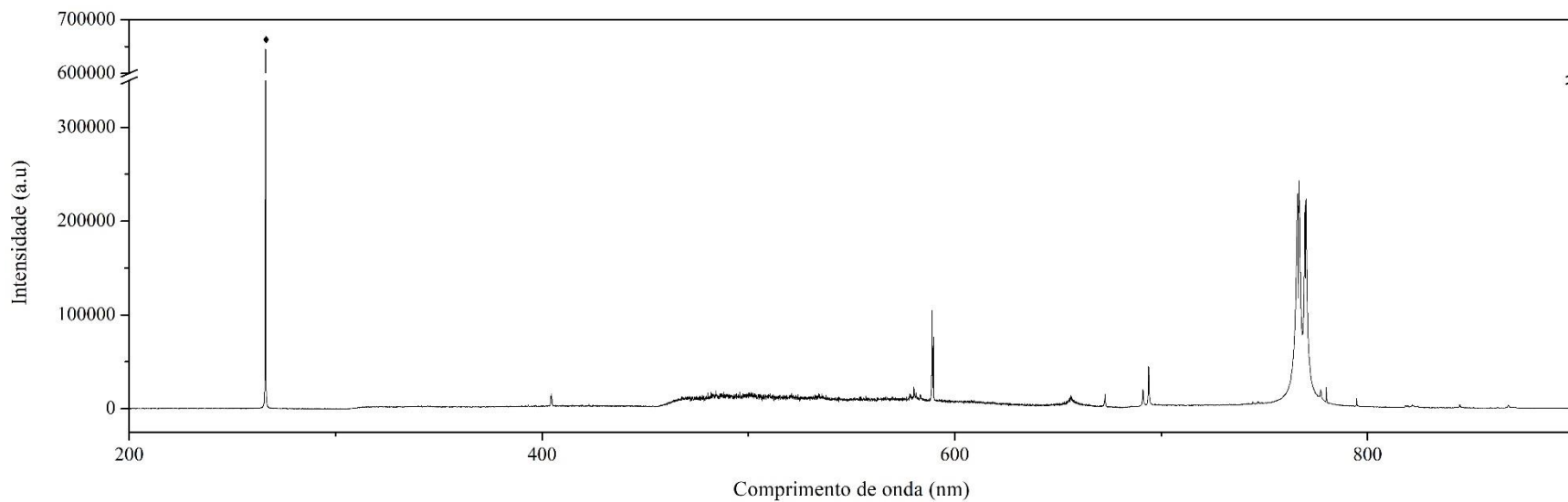


Figura 5.15. LIBS do fluoreto de potássio.



Figura 5.16. Fotografias obtidas pelo LIBS das amostras: (a) partículas de vidro residual; (b) catalisador KF/suporte e (c) catalisador KF/suporte após reação.

5.3. AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA SOBRE A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Na Tabela 5.7 é apresentado o teor de ésteres etílicos para diferentes ensaios variando a temperatura e pressão para reação de transesterificação em condições pressurizadas, utilizando o catalisador nas condições ótimas de síntese (50 % KF/suporte calcinado em 500 °C). É possível observar que maiores teores de ésteres etílicos foram obtidos nos ensaios 3 e 5, para os quais não houve diferença significativa (teste de Tukey, 5 % de significância).

Tabela 5.7. Dados experimentais do teor e da decomposição dos ésteres etílicos para diferentes temperatura e pressão de reação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Teor de ésteres (%) ± dp	Decomposição (%) ± dp
1	250	10	57,95 ^d ± 0,48	5,66 ^b ± 0,07
2	300	10	67,06 ^b ± 0,06	11,24 ^a ± 0,68
3	250	20	72,37 ^a ± 0,64	4,61 ^b ± 0,04
4	300	20	63,76 ^c ± 0,98	10,79 ^a ± 0,25
5	275	15	71,29 ^a ± 0,37	4,55 ^b ± 0,14

dp: desvio padrão.

Os maiores teores de ésteres etílicos (~72 %) foram superiores aos obtidos por SILVA *et al.* (2007) e ZEMPULSKI, (2018). SILVA *et al.* (2007), utilizaram de um aparato experimental semelhante e obtiveram ~15 % de ésteres etílicos na reação de transesterificação do óleo de soja não catalítica, com pressão 20 MPa e 275 °C. ZEMPULSKI (2018), que também utilizou um aparato experimental semelhante, obteve 69 % de ésteres etílicos, empregando o catalisador KF/Clay (2 g) nas condições de 250 °C e 20 MPa. Nesse sentido, o emprego do

catalisador KF/suporte garantiu um maior teor de ésteres comparado aos trabalhos com aparatos experimentais e condições experimentais semelhantes.

Na Tabela 5.7 também pode-se notar que houve um incremento no teor de ésteres etílicos ao elevar a temperatura de 250 °C para 300 °C com pressão em 10 MPa (ensaios 1e 2), em contra partida, observou-se uma redução do teor de ésteres etílicos ao elevar a temperatura utilizando a pressão em 20 MPa. Nesse caso, o menor teor de ésteres etílicos pode estar relacionado com a decomposição dos ésteres em elevada temperatura e pressão (VIEITEZ *et al.*, 2008).

A temperatura de reação tem grande influência sob as ligações de hidrogênio, as quais são enfraquecidas, resultando no aumento da solubilidade do álcool e do triacilglicerol no meio reacional (CHEN *et al.*, 2011). Assim, a mistura forma uma única fase, devido à alta miscibilidade nessas condições (GLISIC; SKALA, 2009; YOO *et al.*, 2010). Outro fator importante é o decréscimo da polaridade do álcool com o acréscimo da temperatura (SAKA; KUSDIANA, 2001), o qual contribui na miscibilidade do óleo e álcool, acarretando em melhores taxas reacionais e melhores rendimentos (MOHAMADZADEH SHIRAZI; KARIMI-SABET; GHOTBI, 2017).

A influência da temperatura de reação de transesterificação foi relatada em diversas pesquisas. VIEITEZ *et al.* (2010) estudaram a produção de ésteres etílicos de óleo de soja, obtendo teores de ~5 % e 15 % em ésteres para as temperaturas de 250 e 300 °C, respectivamente, a 20 MPa e razão molar óleo:álcool de 1:40. SILVA *et al.* (2014a) utilizaram do óleo de pinhão-manso e alcançaram teores de 30 %, 45 %, e 60 % de ésteres etílicos, nas temperaturas de 250, 275, e 300 °C, respectivamente. ABDALA *et al.* (2014) obtiveram ~34 e 40 % em teor de ésteres etílicos utilizando 275 e 300 °C, respectivamente, utilizando óleo residual de fritura, na razão mássica 1:1 óleo:etanol, em 40 min de tempo de residência. QIAO *et al.* (2017), constataram aumento de ~30 % para ~60 % no teor de ésteres metílicos, elevando a temperatura de 250 para 300 °C. ZEMPULSKI (2018) avaliou o efeito da temperatura da reação de transesterificação sob condições pressurizadas com catalisador (KF/argila) para o óleo de fritura em etanol, e observou um aumento de ~69 % a ~77 % de ésteres etílicos ao elevar a temperatura de 250 para 300 °C. Pesquisadores relatam que há uma relação proporcional a taxa de conversão de óleo até uma determinada temperatura, mas além disso, inevitavelmente, a decomposição térmica dos ésteres observados (SINGH; KUMAR; GAUTAM, 2021; TRENTINI *et al.*, 2019). UMAR *et al.* (2019) relataram no caso de óleo de residual de cozinha, temperatura acima de 270 °C mostrou o início da decomposição térmica.

Além da temperatura, a pressão do sistema também apresenta grande influência nas propriedades de um fluido supercrítico, próximo ao seu ponto crítico, como densidade, intensidade da ligação de hidrogênio, viscosidade (SILVA *et al.*, 2014a).

CHOI *et al.* (2011) que avaliaram o efeito da pressão na reação do óleo de palma utilizando metanol supercrítico, e relataram rendimentos de 70 % e 95 % para pressões de 20 e 35 MPa, respectivamente, a 350 °C. Para a transesterificação supercrítica do óleo de soja realizada em reator de microtubos, SILVA *et al.* (2010) observaram um efeito positivo da pressão no rendimento da reação na faixa de 10 MPa a 20 MPa e relataram um rendimento ésteres etílicos de 40 % a 10 MPa e 70 % a 20 MPa, a 325 °C.

Embora diferentes autores relatarem efeitos positivos para a temperatura e pressão de reação, no presente estudo observou-se que a pressão exerceu um efeito negativo no teor de ésteres etílicos, o qual pode estar associado a decomposição dos ésteres etílicos gerados a partir da reação(VIEITEZ *et al.*, 2008).

5.4. AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DOS ESTERES ETILICOS

Na Tabela 5.7 é apresentado o percentual de decomposição dos ésteres etílicos de ácidos graxos avaliando diferentes faixas de temperatura (250, 275 e 300 °C) e pressão (10, 15 e 20 MPa) na reação de transesterificação. A decomposição de ésteres etílicos foi determinada por análise de cromatografia em fase gasosa (descrita no item 4.6), pois após o tratamento da amostra, há a conversão de todos os ácidos graxos em seus ésteres etílicos correspondentes, independentemente de seu estado original.

Na Tabela 5.7 é possível observar que os maiores percentuais de decomposição (10,79 % e 11,24 %) estão associados a maior temperatura (300 °C) de reação. Quando a reação é realizada acima de 300 °C, tem sido relatada a ocorrência de isomerização das duplas ligações na cadeia de ácidos graxos de *cis* para *trans* e a decomposição parcial de ácidos graxos poliinsaturados, reduzindo o rendimento da reação e também afetando as propriedades do biodiesel produzido (VIEITEZ *et al.*, 2009). Também é possível observar que o percentual de decomposição não apresentou diferença significativa (teste de Tukey, 5 % de significância) para os ensaios 1, 3 e 5, indicando que nas condições de temperatura inferior a 300 °C (i.e. 250 °C a 275 °C para a faixa testada) há menor decomposição dos ésteres etílicos. Esses resultados corroboram com os dados obtidos para o teor de ésteres etílicos, em que as condições de 250 °C a 20 MPa e 275 °C e 15 MPa proporcionaram os maiores teores em ésteres.

5.5. EFEITO DA RAZÃO MÁSSICA ÓLEO E ETANOL

Na Tabela 5.8 é apresentado os teores de ésteres etílicos avaliando a razão mássica óleo: etanol na reação de transesterificação em condições pressurizadas empregando o catalisador KF/suporte. O maior teor de ésteres etílicos (~91 %) foi observado na condição experimental de 250 °C, 20 MPa com razão mássica óleo: etanol 1:2 (equivalente a relação molar de óleo - etanol 1:38).

Tabela 5.8. Dados experimentais para do teor ésteres etílicos variando a razão mássica óleo-etanol.

Condições Operacionais		Teor de ésteres etílicos (%) \pm dp
Temperatura 275 °C	Razão mássica óleo: etanol	77,37 ^d \pm 0,70
	1:1,5	
Pressão 15 MPa	Razão mássica óleo: etanol	85,32 ^c \pm 1,16
	1:2	
Temperatura 250 °C	Razão mássica óleo: etanol	87,62 ^b \pm 0,15
	1:1,5	
Pressão 20 MPa	Razão mássica óleo: etanol	91,06 ^a \pm 0,58
	1:2	

dp: desvio padrão

A proporção de etanol na mistura reacional pode beneficiar as condições de transferência de massa e calor no meio reacional (BIKTASHEV *et al.*, 2011), além do aumento da área de contato entre os reagentes da reação, deslocando o equilíbrio reacional da transesterificação para a formação de produtos (GHOREISHI; MOEIN, 2013). XU *et al.* (2016) complementa que, ao se trabalhar com excesso de álcool das reações em condições supercríticas, há ainda outro aspecto importante, pois o álcool em seu ponto crítico atua não somente como reagente, mas como solvente, que dissolve completamente o óleo presente e produz uma reação quase homogênea. O mesmo pesquisador constatou que um excesso de álcool pode prejudicar o rendimento da reação pelos reagentes estarem muito diluídos, sendo necessário um estudo de otimização da razão de álcool a ser empregada.

O teor de ésteres (~91 %) obtidos na razão mássica óleo: etanol 1:2, está de acordo com os demais trabalhos que investigaram a reação de transesterificação em condições

pressurizadas. SILVA *et al.* (2007) observaram um incremento no teor de ésteres etílicos com o aumento da razão molar óleo:etanol até 1:40, após esse valor os teores de ésteres eram praticamente inalterados. Esse mesmo fato foi observado no estudo de HE; WANG; ZHU (2007), que verificaram um efeito positivo na conversão da reação na faixa de 1:6 a 1:40 óleo:metanol, mas com conversões de reação sem efeito significativo de 1:40 a 1:80.

5.6. EFEITO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

Na Tabela 5.9 são apresentados os dados experimentais do teor de ésteres etílicos para os ensaios variando o tempo de residência, a partir da modificação da vazão de alimentação e da dosagem de massa do catalisador no reator. Pode-se observar que um aumento na quantidade do catalisador (0,5 g) ocasionou em um pequeno incremento no teor em ésteres (~86 % para ~89 %). Além disso, o aumento do tempo de residência também contribuiu no incremento do teor de ésteres (~89 % para ~99 %). O uso de catalisadores acelera as reações, pois auxiliam na redução da energia de ativação necessária para a formação dos produtos. O aumento da massa do catalisador favorece o rendimento da reação devido ao maior contato entre a mistura reacional e a quantidade de sítios ativos disponíveis. No entanto, o incremento na massa do catalisador somente é utilizado até que o equilíbrio da reação seja alcançado.

Tabela 5.9. Dados experimentais do teor de ésteres etílicos variando o tempo de residência e a massa de catalisador.

Condições Operacionais		Teor de ésteres etílicos (%) ± dp
Tempo de residência (min)	Massa de catalisador (g)	
15	2,0	85,85 ^d ± 0,58
45	2,0	91,06 ^b ± 0,58
15	2,5	88,95 ^c ± 1,12
30	2,5	98,71 ^a ± 0,63

dp: desvio padrão

Os resultados de teor de ésteres (~99 %) obtidos no presente estudos foi superior ao relatado no estudo de ZEMPULSKI *et al.* (2022), em que os autores obtiveram ~91 % de teor de ésteres no processo de transesterificação do óleo residual de fritura com etanol (razão mássica óleo: etanol 1:2) em condições pressurizadas (275 °C e 20 MPa) empregando o

catalisador KF/clay (~2 g) com tempo de residência de 15 min. No estudo anterior (ZEMPULSKI *et al.*, 2020), os autores obtiveram ~77 % de teor de ésteres nas mesmas condições operacionais, exceto pela razão mássica óleo: etanol 1:1 e a massa de catalisador de 2,5 g. Enquanto no estudo de ALVES *et al.* (2014), os autores obtiveram um teor de ésteres metílicos de 99,7 % após 1 h de reação, com a utilização do catalisador KF/argila (15 % em relação a massa de óleo, equivalente a 5,5 g de catalisador) no processo de transesterificação do óleo de soja em reator batelada.

O tempo de residência em um reator contínuo depende do volume do reator e da vazão volumétrica da mistura reacional. Nesse sentido, o volume específico da mistura reagente na pressão, temperatura e composição de operação desempenha um papel muito importante em reatores supercríticos. De acordo com VIEITEZ *et al.* (2008), a redução na vazão (ou seja, um aumento do tempo de residência), leva a um aumento do teor de ésteres até um determinado ponto, o que pode estar relacionado com a transferência de massa da fase fluida (mistura reacional) e sólida (catalisador) (SAUSEN *et al.*, 2018). Em vazões menores (~0,781 mL min⁻¹, corresponde ao tempo de residência de 45 min), pode haver uma contribuição da resistência à transferência de massa externa, entre o filme e a camada limite. À medida que eleva a vazão (~1,172 mL min⁻¹, corresponde ao tempo de residência de 30 min) há uma diminuição da resistência à transferência de massa. No entanto, a partir de um ponto, o aumento da vazão (~2,343 mL min⁻¹, corresponde a 15 min) prejudica a reação devido a redução do tempo de contato entre a mistura reacional e o catalisador. No estudo de HE; WANG; ZHU (2007), os autores avaliaram a obtenção de ésteres metílicos no processo de transesterificação do óleo soja em condições pressurizadas, e observaram que nas temperaturas de 250 a 280 °C o teor de ésteres foi favorecido pelo aumento do tempo de residência, mas em temperaturas de 300 a 340 °C, o incremento do teor de ésteres foi observado apenas em tempos de residência iniciais dentro da faixa avaliada (15 min). Nos ensaios com tempos de residências prolongados (20 a 50 min) houve uma diminuição no teor de ésteres, possivelmente devido à decomposição térmica dos ésteres.

Conforme mencionado acima, o tempo de residência pode variar com a manipulação da quantidade de massa de catalisador, o que altera o comprimento do leito e, conseqüentemente o volume do reator. Para o presente estudo, o menor tempo de residência (15 min) não foi suficiente para resultar na conversão completa dos triacilglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, possivelmente devido a resistência à transferência de massa externa. No entanto, com o aumento da massa do catalisador, para 2,5 g, e o aumento do tempo de residência (30 min),

juntamente com as condições de 250 °C, 20 MPa e razão mássica óleo:etanol 1:2, possibilitou a obtenção de ~99 % de teor de ésteres etílicos, indicando que há uma influência das condições hidrodinâmicas na formação de uma subcamada laminar ao redor do catalisador, o que pode dificultar a transferência de massa.

5.7. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR

A estabilidade do catalisador KF/suporte foi avaliada no processo de transesterificação do óleo de soja em etanol sob condições pressurizadas, nas condições operacionais de 250 °C, 20 MPa, com razão mássica de óleo:etanol de 1:2, tempo de residência de 30 min por um período de 480 min. Na Figura 5.17 são apresentados os teores de ésteres etílicos observados durante o ensaio de estabilidade catalítica.

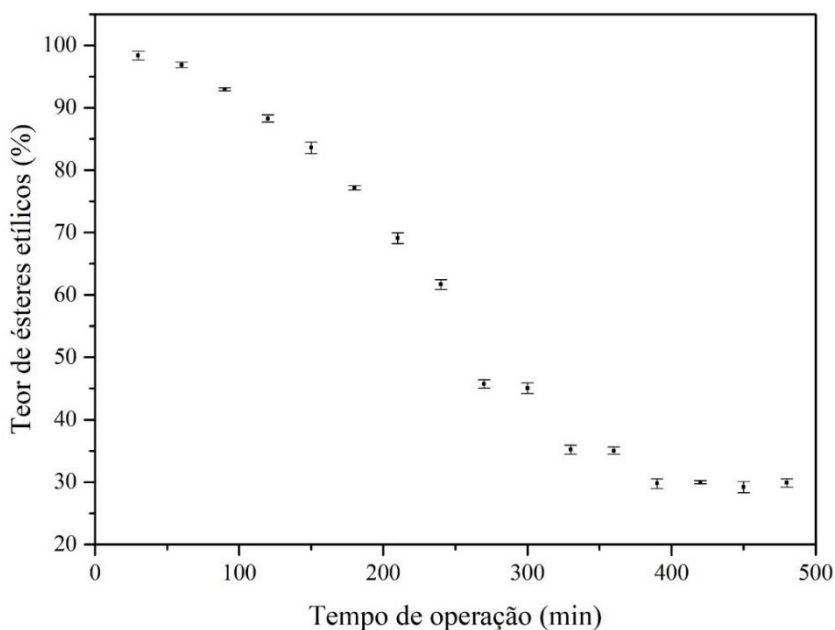


Figura 5.17. Estabilidade do catalisador KF/suporte empregando na reação de transesterificação do óleo de soja e etanol em condições pressurizadas. Reação nas condições operacionais de 250 °C; 20 MPa; razão mássica óleo:etanol 1:2; 2,5 g de catalisador, tempo de residência de 30 min.

Com base na Figura 5.17, foi observado que durante os primeiros 60 min de operação, o catalisador KF/suporte proporcionou teores de ésteres de ~98 %. Após esse período, foi observado uma redução praticamente linear no teor de ésteres (~45 % em 270 min), permanecendo estáveis até os 300 min de operação, quando novamente houve uma redução (~63 % em relação ao teor inicial), a partir desse período o teor de ésteres se manteve estável

(~30 %) até o tempo de operação avaliado (480 min). Esses resultados indicam que o catalisador KF/suporte não apresentou estabilidade catalítica na reação de transesterificação do óleo de soja e etanol nas condições avaliadas, sendo necessário explorar as possíveis causas relacionadas à diminuição do teor em ésteres em reações em períodos prolongados. Dentre essas, destaca-se o método de síntese do catalisador; a temperatura de calcinação do catalisador; a interação dos compostos intermediários e glicerol nos sítios ativos do catalisador; e a lixiviação dos compostos presentes na superfície do catalisador.

Outros autores avaliaram a eficiência de catalisadores constituídos de KF. BOZ *et al.* (2009) avaliaram a reutilização do catalisador KF/nano- γ -Al₂O₃. Após a reação de transesterificação, o catalisador foi filtrado, mantido em estufa a vácuo a 120 °C por 16 h e então reutilizado. Os autores observaram teores de ésteres de ~98 %, no primeiro uso, ~61 % no segundo uso e ~60 % terceiro uso e justificaram que a redução do teor de ésteres após o reciclo do catalisador foi devido a lixiviação de K tanto para fase que contém ésteres, como também, para fase com glicerol. LI *et al.* (2014) estudaram a reutilização do catalisador KF/*lime mud* na reação de transesterificação do óleo de soja, e observaram uma redução de ~62 % em relação ao primeiro uso (~99 % de teor de ésteres), no entanto, os autores relatam que atividade do catalisador pode ser reativada por calcinação a 600 °C por 1 h, alcançando um teor de ésteres de ~95 %, o que indica que a atividade catalítica pode ser regenerada. RANUCCI *et al.* (2015), também atribuíram a lixiviação de K como causa principal da redução do teor de ésteres após reutilização do catalisador KF/MCM. No segundo uso os autores observaram um teor de ésteres 92,5 % (redução de ~7,5 %), para o terceiro ~55,4 % de teor de ésteres, e no quarto uso 31,9 %, de teor de ésteres. Ressalta-se que as avaliações das eficiências dos catalisadores relatados acima foram realizadas por meio do reuso em reator batelada.

A redução do teor de ésteres em períodos prolongados de operação pode estar relacionada com a lixiviação dos compostos de flúor e potássio presente na superfície do catalisador, os quais podem apresentar uma contribuição homogênea na reação de transesterificação. Para a verificação da contribuição homogênea do catalisador KF/suporte na reação da transesterificação do óleo de soja e etanol em condições pressurizadas por meio de um ensaio independente constituído por duas etapas. Na primeira etapa foi bombeado apenas etanol pelo aparato experimental, preenchido com 2,5 g de catalisador com uma vazão de 1 mL min⁻¹ por 30 min, de modo que se permitisse o arraste das partículas do catalisador. Na segunda etapa, o etanol coletado durante a primeira etapa foi utilizado como matéria-prima para formar a mistura reacional (óleo + etanol). A mistura foi bombeada pelo aparato experimental

nas condições operacionais de 250 °C, 20 MPa, razão mássica óleo:etanol 1:2, tempo de residência de 30 min, sem a presença de catalisador. As amostras coletadas ao final da reação foram analisadas por cromatográfica gasosa, conforme mencionado no item 4.4. Foi observado um teor de ésteres etílicos de 25,5 % \pm 0,95, indicando que houve lixiviação dos compostos presentes na superfície do catalisador, os quais contribuíram na catálise homogênea. Esse resultado (~25 %) está de acordo com o relatado por SONG *et al.*, (2011). Após observar baixo teor de ésteres (~25 %) no reuso do catalisador KF/Mg-La, os autores avaliaram a lixiviação e a contribuição dos compostos presentes na superfície do catalisador para a fase fluida (óleo + metanol), e observaram um teor de ésteres de ~20 % devido a contribuição homogênea (SONG *et al.*, 2011).

Embora, na maioria dos artigos estudados seja relatado a redução do teor de ésteres após testes de estabilidade e/ou reutilização dos catalisadores compostos por KF, há também relatos de catalisadores carregados com KF apresentaram altas conversões de óleos em ésteres após vários ciclos, como no estudo de WEN *et al.*, (2010). Os autores avaliaram os parâmetros operacionais (concentração de KF/CaO; temperatura de calcinação e tempo de calcinação) de síntese de um nanocatalisador composto por CaO e KF. Após aplicação do planejamento experimental foram definidas as condições ótimas de 25 % de KF em relação ao CaO; temperatura de calcinação de 600 °C e tempo de calcinação de 4 h, o que resultou em um teor de ésteres de ~97 % (temperatura 65 °C, razão molar sebo:metanol 1:12; 4 % de massa de catalisador e 3 h de reação). Além disso, o catalisador foi avaliado em relação a sua estabilidade, em que os resultados indicam um teor de ésteres foi ~91 % após 16 ciclos. Ademais, os autores relatam sobre a formação (KCaF₃) e decomposição (Ca(OH)₂) de compostos nessa temperatura, além da contribuição do Ca(OH)₂ na reação de saponificação na preparação do biodiesel (VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004), enfatizando que a temperatura de calcinação deve ser em 600 °C.

Para complementar essa hipótese, YE *et al.* (2018) realizaram um estudo com catalisadores compostos por KCaF₃ aplicados ao processo de transesterificação e constataram que a ação do KCaF₃ consiste em melhorar a resistência mecânica e a robustez estrutural do catalisador KF/CaO, mantendo assim a microestrutura do catalisador e realizando uma atividade catalítica alta e estável. A diferença entre a temperatura utilizada no processo de calcinação do catalisador sintetizado por WEN *et al.* (2010) e a temperatura do presente estudo pode levar a pensar se o processo de síntese do catalisador pode ter contribuído para a falta de estabilidade catalítica, uma vez que, os dados de DRX (Figura 5.6.f) para o catalisador do

presente estudo também indicaram mudanças na composição do material após calcinação na temperatura de 600 °C sem alterar (significativamente) o teor de ésteres (Tabela 5.1, ensaio 08).

Além das hipóteses (lixiviação de K e F; método de síntese/calcinação) citadas acima, outro fator que pode contribuir para a falta da estabilidade do catalisador KF/suporte é a desativação dos sítios ativos pela interação dos compostos da mistura (intermediários/glicerol), reduzindo o rendimento da reação (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017). Embora o catalisador KF/suporte apresente uma estrutura com ausência de poros é possível que exista uma afinidade dos compostos intermediários e os sítios ativos. MUCIÑO *et al.*, (2016) desenvolveram um catalisador de K₂O/NaX e observaram que após reação de transesterificação, os compostos orgânicos bloquearam os sítios ativos na superfície catalítica, causando uma redução no teor de ésteres.

LIU *et al.* (2012) avaliaram a estabilidade do catalisador de KF/CaO suportado em cinzas no processo de transesterificação do óleo de soja e metanol em reator batelada. A estabilidade foi avaliada em ácido oleico, água, metanol, biodiesel, glicerol e óleo de soja. Para isso, os autores imergiram o catalisador nos compostos mencionado anteriormente, as misturas foram agitadas e os sobrenadantes resultantes foram analisados em relação aos teores de K e Ca. Além disso, os catalisadores recuperados foram usados para catalisar a reação de transesterificação em sequência. Os autores observaram que o catalisador foi estável para o óleo de soja, glicerol, biodiesel e metanol, contudo foi observado uma baixa conversão de triacilglicerídeos quando usado os catalisadores que previamente foram colocados em contato com água (~49 %) e ácido oleico (~59 %). Foi destacado no estudo, que a desativação do catalisador pelo ácido oleico não foi causada pela lixiviação dos ativos K e Ca, devido as baixas concentrações de K (8 mg g⁻¹ de catalisador) e Ca (0,8 mg g⁻¹ de catalisador) observadas, mas pode ser devido à adsorção de moléculas de ácido oleico na superfície do catalisador a partir da interação entre ácido e álcali, indicando que os sítios ativos foram ocupados por ácido oleico.

Além disso, a hipótese (desativação dos sítios) é reforçada devido a aplicação do catalisador KF/suporte (nas mesmas condições de síntese 50 % KF/vidro com 500 °C) apresentar estabilidade catalítica no estudo de outro grupo de pesquisa (PRO-IQA, Prof^ª. Dr^ª. Camila da Silva). Os autores realizaram a reação de transesterificação do óleo de crambe com dimetil carbonato (DMC) e etanol em condições pressurizadas, na condição operacional de razão mássica óleo: (DMC + etanol) 1: 27, o que pode ter contribuído para garantir a estabilidade do catalisador por tempo de operação. Segundo CELANTE *et al.* (2018), o DMC é muito solúvel em óleo, o que favorece a reação de transesterificação. No entanto, a utilização

de catalisadores como hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio não são solúveis em DMC, o que pode resultar em baixas taxas de reação (RATHORE *et al.*, 2015; SHUZHEN *et al.*, 2014). Esse fato, pode indicar que, não somente as condições (razão mássica) utilizadas no trabalho paralelo, mas, também, a composição da mistura (adição de DMC) contribuíram para que a estabilidade do catalisador fosse mantida pelo tempo avaliado. Outro fator que reforça essa hipótese, é que o catalisador analisado por LIBS (ANEXO A) após o teste de estabilidade, apresentou linhas atômicas atribuídas ao potássio, indicando que os compostos de potássio estão presentes na superfície do catalisador e estes podem ter interagido com os compostos da mistura, desativando os sítios ativos durante o teste de estabilidade.

De modo geral, o catalisador KF/suporte apresentou bom desempenho na reação de transesterificação do óleo de soja em condições pressurizadas, permitindo alcançar elevado teor em ésteres (~99 %) nas condições operacionais de 250 °C; 20 MPa; razão mássica óleo: etanol 1:2 com tempo de residência de 30 min, comparado as conduzidas nas mesmas condições operacionais sem a presença do catalisador (10,84 % ± 0,24 de teor em ésteres). No entanto, o emprego do catalisador na reação de transesterificação em condições pressurizadas deve ser explorado em mais detalhes, visto que no estudo da estabilidade houve uma diminuição considerável no teor em ésteres. Nesse sentido, para trabalhos futuros, serão exploradas as dificuldades relacionadas ao processo de síntese e ao processo operacional da reação com a finalidade de alcançar a estabilidade do catalisador.

6. CONCLUSÕES

O uso das partículas de vidro residual como suporte para a síntese de um catalisador químico tratado com fluoreto de potássio mostrou-se promissor nas reações de transesterificação sob condições pressurizadas. A utilização do planejamento DCCR e a função de desejabilidade auxiliaram na determinação das melhores condições de síntese do catalisador, a saber: 50 % KF/suporte com 500 °C de temperatura de calcinação. A utilização deste catalisador proporcionou 69,5 % de teor de ésteres etílicos e 8 % de lixiviação de potássio.

O catalisador 50 % KF/suporte a 500 °C apresentou uma basicidade de 1,54 mmol g⁻¹ e a força básica 9,8 < H₋ < 11,0, isso indicou que o tratamento químico resultou em grupos básicos presentes na superfície do catalisador, formados a partir da interação entre as espécies de flúor e potássio com o suporte durante a processo de síntese. A análise de MEV/EDS, bem como LIBS indicaram que o tratamento químico das partículas de vidro residual com fluoreto de

potássio provocou uma mudança na superfície do material de suporte. A análise termogravimétrica indicou que o catalisador KF/suporte perdeu aproximadamente 6 % de massa até a temperatura de 900°C, indicando boa resistência térmica.

O catalisador 50 % KF/suporte com 500 °C foi aplicado ao processo de transesterificação contínua sob condições pressurizadas com a finalidade de determinar a melhores condições operacionais de reação. Foi observado que a temperatura e pressão favoreceram a reação, permitindo alcançar um teor em ésteres (~72 %) nas condições de 250 °C a 20 MPa e 275 °C a 15 MPa. Nessas condições também foi observado os menores percentuais de decomposição dos ésteres (4,4 %). Além disso, foi observado que a razão mássica óleo: etanol também favoreceu a reação, resultando no teor em ésteres de ~91 % nas condições de 250 °C a 20 MPa com razão mássica óleo: etanol 1:2. Ademais, por meio da manipulação da massa de catalisador e do tempo de residência, foram obtidos ~99 % de teor em ésteres etílicos nas condições de 250 °C a 20 MPa com razão mássica óleo: etanol 1:2, 2,5 g de catalisador e tempo de residência de 30 min.

O teor de ésteres (~99 %) indica que o catalisador KF/suporte empregado na reação de transesterificação é uma alternativa na produção contínua de ésteres em condições pressurizada, pois permite alcançar elevados teores em ésteres em relação a reação conduzida nas mesmas condições operacionais (~11 %). No entanto, deve ser realizado um estudo mais detalhado em relação as propriedades do catalisador para garantir que o mesmo possua estabilidade catalítica em reações de períodos prolongados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALA, A. C. D. A. *et al.* Effect of additives in the reaction medium on noncatalytic ester production from used frying oil with supercritical ethanol. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 5, p. 3122–3128, 2014.

ABDULLAH, B. *et al.* Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, n. February, p. 37–50, 2019.

AKGÜN, N.; İŞCAN, E. Effects of process variables for biodiesel production by transesterification. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, n. 5, p. 486–492, 2007.

ALALWAN, H. A.; ALMINSHID, A. H.; ALJAAFARI, H. A. S. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. **Renewable Energy Focus**, v. 28, n. March 2019, p. 127–139, 2019.

- ALTARAZI, Y. S. M. *et al.* Effects of biofuel on engines performance and emission characteristics: A review. **Energy**, v. 238, 2022.
- ALVES, H. J. *et al.* Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production. **Applied Clay Science**, v. 91–92, p. 98–104, 2014.
- ANBIA, M. *et al.* Potassium halides-impregnated eggshell as a heterogeneous nanocatalysts for biodiesel production. **Journal of Environmental Treatment Techniques**, v. 7, n. 1, p. 103–108, 2019.
- ANDRADE, T. A.; ERRICO, M.; CHRISTENSEN, K. V. Bioresource Technology Influence of the reaction conditions on the enzyme catalyzed transesterification of castor oil: A possible step in biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 366–374, 2017.
- ANP. Resolução ANP nº45, de 25 de agosto de 2014. 2014.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.
- AZIZ, M.A.A. TRIWAHYONOB, S JALILA, A.A. RAPAIB, H.A.A. ATABANI, A. E. Transesterification of moringa oleifera oil to biodiesel over potassium fluoride loaded on eggshell catalyst. **Malaysian Journal of Catalysis**, v. 1, p. 22–26, 2016.
- BAROI, C.; DALAI, A. K. Review on Biodiesel Production from Various Feedstocks Using 12-Tungstophosphoric Acid (TPA) as a Solid Acid Catalyst Precursor. 2014.
- BAROI, C.; YANFUL, E. K.; BERGOUGNOU, M. A. Biodiesel production from oil using potassium carbonate as an unsupported catalyst. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 7, 2009.
- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1628–1634, 2009.
- BECHT, H. Y.; STRUIKMANS, R. A monoclinic high-temperature modification of potassium carbonate. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 32, n. 12, p. 3344–3346, 1976.
- BIKTASHEV, S. A. *et al.* Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2999–3011, 2011.
- BIONDO, C. E. G. *et al.* Charred shrimp shells treated with potassium fluoride used as a catalyst for the transesterification of soybean oil with methanol. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, n. 5, 2015.
- BOEY, P. L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 15–22, 2011.
- BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ -Al₂O₃ as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3–4, p. 590–596, 2009.

- BRADLEY, L. C. *et al.* Hydronium ions in soda-lime silicate glass surfaces. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 2, p. 458–463, 2013.
- CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3675–3682, 2010.
- CASTRO, H. F. DE *et al.* Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. v. 27, n. 1, p. 146–156, 2004.
- CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; DE CASTILHOS, F. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Fuel**, v. 212, p. 101–107, 15 jan. 2018.
- CHEN, G. *et al.* A biomimetic silicification approach to synthesize CaO-SiO₂ catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel. **Fuel**, v. 153, n. March, p. 48–55, 2015.
- CHEN, W. *et al.* Reaction processes and mechanism of supercritical transesterification in situ ATR infrared spectrum. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, n. 11, p. 817–822, 2011.
- CHEN, Y. *et al.* A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 2, p. 668–673, 2010.
- CHOI, C. S. *et al.* Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 3, p. 365–370, 2011.
- CHOI, S. Y.; CHOI, Y. S.; YANG, E. I. Effects of heavy weight waste glass recycled as fine aggregate on the mechanical properties of mortar specimens. **Annals of Nuclear Energy**, v. 99, p. 372–382, 2017.
- CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 388–392, 2009.
- CIFTCI, O. N.; TEMELLI, F. Continuous production of fatty acid methyl esters from corn oil in a supercritical carbon dioxide bioreactor. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 1, p. 79–87, 2011.
- COLOMBAN, P.; SCHREIBER, H. D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 9, p. 884–890, 2005.
- CORDEIRO, C. S. *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.
- COSTA, N. R.; LOURENÇO, J.; PEREIRA, Z. L. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, n. 2, p. 234–244, 2011.
- DAMANIK, N. *et al.* A review on the engine performance and exhaust emission characteristics of diesel engines fueled with biodiesel blends. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 16, p. 15307–15325, 2018.

- DE SOUZA, R. O. M. A.; MIRANDA, L. S. M. Continuous flow reactions: From green chemistry towards a green. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 34–43, 2014.
- DEGIRMENBASI, N. *et al.* Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. **Fuel**, v. 153, p. 620–627, 2015.
- DEMIRBAŞ, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 17, p. 2349–2356, 2002.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, n. 5–6, p. 466–487, 2005.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.
- DI VITO NOLFI, G.; GALLUCCI, K.; ROSSI, L. **Green diesel production by catalytic hydrodeoxygenation of vegetables oils. International Journal of Environmental Research and Public Health MDPI**, 1 dez. 2021.
- DINNEBIER, R. E. *et al.* Crystal structures and topological aspects of the high-temperature phases and decomposition products of the alkali-metal oxalates $M_2[C_2O_4]$ ($M = K, Rb, Cs$). **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 4, p. 1119–1129, 2005.
- DYER, T. D. **Glass Recycling**. Handb of Recycling ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.
- EEVERA, T.; RAJENDRAN, K.; SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. **Renewable Energy**, v. 34, n. 3, p. 762–765, 2009.
- EL-SHAMY, T. M.; PANTANO, C. G. Decomposition of silicate glasses in alkaline solutions. **Nature Publishing Group**, v. 266, p. 704–706, 1977.
- 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.
- FAN, Y. *et al.* Synthesis of Didodecyl Carbonate via Transesterification Catalyzed by KF/MgO. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 5, p. 883–886, 2009.
- FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. Continuous production of biodiesel under supercritical methyl acetate conditions: Experimental investigation and kinetic model. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 720–725, 2017a.
- FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173–203, 2017b.
- FATIMAH, I.; YUDHA, S. P. KF-Modified Natural Halloysite as Green Catalyst in Microwave Assisted Biodiesel Conversion. **Energy Procedia**, v. 105, p. 1796–1805, 2017.
- FERREIRA, L. E. M. *et al.* **A BRIEF OVERVIEW ON SINGLE-ATOM CATALYSIS: CONCEPTS AND APPLICATIONS. Química Nova. Sociedade Brasileira de Química**, , 2022.

- FORNI, O. *et al.* First detection of fluoride on Mars: Implications for Gale Crater ' s geochemistry. **Geophysical Research Letters**, v. 42, p. 1020–1028, 2015.
- FOUCAUD, Y. *et al.* Optimisation of fast quantification of fluorine content using handheld laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 158, n. May, p. 105628, 2019.
- GAO, L. *et al.* Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/hydrotalcite solid catalyst. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3531–3535, 2008.
- GARCIA, V. A. D. S. *et al.* Extraction of Mucuna seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of l-Dopa in the defatted meal. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 69, p. 75–81, 2012.
- GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Biodiesel production technologies: Review. **AIMS Energy**, v. 5, n. 3, p. 425–457, 2017.
- GHOREISHI, S. M.; MOEIN, P. Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 76, p. 24–31, 2013.
- GLISIC, S.; SKALA, D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, n. 2, p. 293–301, 2009.
- GOMES, M. C. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D. DE. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 352, n. 1–2, p. 271–276, 2010.
- GUI, M. M.; LEE, K. T. ã.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs . non-edible oil vs . waste edible oil as biodiesel feedstock. v. 33, n. October 2007, p. 1646–1653, 2008.
- GUPTA, A. R.; RATHOD, V. K. Waste cooking oil and waste chicken eggshells derived solid base catalyst for the biodiesel production: Optimization and kinetics. **Waste Management**, v. 79, p. 169–178, 2018.
- GUPTA, J.; JETHOO, A. S.; RAMANA, P. V. Valorization of soda lime glass in cement sand matrix. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 1230–1238, 2022.
- HADIYANTO, H. *et al.* The development of heterogeneous catalyst C/CaO/NaOH from waste of green mussel shell (*Perna varidis*) for biodiesel synthesis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4559–4563, 2017.
- HARTMAN, L. Methanolysis of triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 33, n. 3, p. 129–129, 1956.
- HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 442–447, 2007.
- IDEMOTO, Y. *et al.* Crystal structure of $(\text{Li}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{Co}_3$ ($x = 0, 0.43, 0.5, 0.62, 1$) by neutron powder diffraction analysis. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 59, n. 3, p. 363–376, 1998.

- ISRAF UD DIN *et al.* A Review of Preparation Methods for Heterogeneous Catalysts. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 92–110, 10 mar. 2021.
- JOSHI, S.; MISHRA, S. Recent Advances in Biofuel Production through Metabolic Engineering. **Bioresource Technology**, p. 127037, 2022.
- KAEWDAENG, S.; SINTUYA, P.; NIRUNSIN, R. Biodiesel production using calcium oxide from river snail shell ash as catalyst. **Energy Procedia**, v. 138, p. 937–942, 2017.
- KAUR, M.; ALI, A. Potassium fluoride impregnated CaO/NiO: An efficient heterogeneous catalyst for transesterification of waste cottonseed oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 1, p. 80–88, 2014.
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.
- KRAMID, A. *et al.* **National Institute of Standards and Technology**. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/asd>>. Acesso em: 4 abr. 2022.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 289–295, 2004.
- 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, n. 4, p. 500–518, 2010.
- LANI, N. S. *et al.* Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–9, 2016.
- LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, n. Part A, p. 3–18, 2015.
- LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7191–7200, 2010.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.
- LI, H. *et al.* Transesterification catalyzed by industrial waste - Lime mud doped with potassium fluoride and the kinetic calculation. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 1110–1117, 2014.
- LIMA, P. C. R. O biodiesel e a inclusão social. p. 1–36, 2004.
- LIN, Y. C. *et al.* A cleaner process for green biodiesel synthesis from waste cooking oil using recycled waste oyster shells as a sustainable base heterogeneous catalyst under the microwave heating system. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 17, n. August, p. 100310, 2020.
- LIU, H. *et al.* Cinder supported K₂CO₃ as catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3–4, p. 550–558, 2011.
- LIU, H. *et al.* Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst. **Fuel**, v. 97, p. 651–657, jul. 2012.

- LIU, J. *et al.* Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics, and effect on viscosity and cold flow property. **Fuel**, v. 178, p. 23–36, 2016.
- LIU, L.; WEN, Z.; CUI, G. Preparation of Ca/Zr mixed oxide catalysts through a birch-templating route for the synthesis of biodiesel via transesterification. **Fuel**, v. 158, n. May, p. 176–182, 2015.
- MA, Y. *et al.* Transesterification of waste cooking oil using FeCl₃-modified resin catalyst and the research of catalytic mechanism. **Renewable Energy**, v. 86, p. 643–650, 2016.
- MANDARI, V.; DEVARAI, S. K. Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review. **Bioenergy Research**, n. 0123456789, 2021.
- MARQUES CARDOSO, C. M.; ZAVARIZE, D. G.; GAMA VIEIRA, G. E. Transesterification of Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: Catalyst preparation, process optimization and kinetics. **Industrial Crops and Products**, v. 139, n. March, p. 111485, 2019.
- MARWAHA, A. *et al.* Waste materials as potential catalysts for biodiesel production: Current state and future scope. **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. September, p. 175–186, 2018.
- MAZANOV, S. V. *et al.* Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 118, p. 107–118, 1 dez. 2016.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review. v. 10, p. 248–268, 2006.
- Ministério de Minas e Energia**. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-reafirma-o-acerto-da-decisao-do-cnpe-de-manter-o-teor-de-biodiesel-no-diesel-em-10-ao-longo-de-2022>. Acesso em: 19 set. 2022.
- MOHAMADZADEH SHIRAZI, H.; KARIMI-SABET, J.; GHOTBI, C. Biodiesel production from Spirulina microalgae feedstock using direct transesterification near supercritical methanol condition. **Bioresource Technology**, v. 239, p. 378–386, 2017.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Engineering statistics**. Fourth Edi ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2009.
- MOURA, E. M. DE *et al.* Artigo Caracterização Físico-Química de Óleos Vegetais de Oleaginosas Adaptáveis ao Nordeste Brasileiro com Potenciais para Produção de Biodiesel Physicochemical Characterization of Oleaginous Vegetable Oils Adaptable to the Brazilian Northeast with Poten. v. 11, n. 3, p. 573–595, 2019.
- MUCIÑO, G. E. G. *et al.* Deactivation study of K₂O/NaX and Na₂O/NaX catalysts for biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 271, p. 220–226, 1 ago. 2016.
- MUKHTAR, A. *et al.* Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, n. May 2021, p. 112012, 2022.

- NAEEM, M. M. *et al.* One-pot conversion of highly acidic waste cooking oil into biodiesel over a novel bio-based bi-functional catalyst. **Fuel**, v. 283, n. August 2020, 2021.
- NAHI, S. *et al.* Properties of cement pastes and mortars containing recycled green glass powder. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120875, 2020.
- NGUYEN, H. C. *et al.* Bio-derived catalysts: A current trend of catalysts used in biodiesel production. **Catalysts**, v. 11, n. 7, p. 1–28, 2021.
- NIJU, S. *et al.* KF-Impregnated Clam Shells for Biodiesel Production and its Effect on a Diesel Engine Performance and Emission Characteristics. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 2, p. 1166–1173, 2015.
- OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. **A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel.** **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, 2017.
- OLIVARES-CARRILLO, P.; QUESADA-MEDINA, J. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 72, p. 52–58, 2012.
- OLIVEIRA, E. M. S. DE. **Estudo de produção e caracterização de biodiesel produzido por transesterificação com catalisadores: TRIS-Dodecilsulfato de cério (III), Ce/HUSY e KF/MgO.** [s.l.] Universidade de Brasília, 2012.
- PAWAR, P.; BALLAV, R.; KUMAR, A. Review on Material Removal Technology of Soda-Lime Glass Material. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 10, n. 8, p. 1–7, 2017.
- POPPE, J. K. *et al.* Enzymatic reactors for biodiesel synthesis: Present status and future prospects. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 5, p. 511–525, 2015.
- POŘÍZKA, P. *et al.* Detection of fluorine using laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 10, p. 1966–1974, 2017.
- PORTHA, J. F. *et al.* Simulation and kinetic study of transesterification of triolein to biodiesel using modular reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 207–208, p. 285–298, 2012.
- POSTAUE, N. *et al.* Continuous catalyst-free interesterification of crambe oil using methyl acetate under pressurized conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 187, p. 398–406, 1 maio 2019.
- POURZOLFAGHAR, H. *et al.* A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 245–257, 2016.
- QIAO, B. Q. *et al.* Process enhancement of supercritical methanol biodiesel production by packing beds. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 298–304, 2017.
- RAMOS, L. P. *et al.* **Applications of Heterogeneous Catalysts in the Production of Biodiesel by Esterification and Transesterification.** [s.l.] Bioenergy Research: Advanced and Applications, 2014.

RANUCCI, C. R. *et al.* Desempenho do catalisador KF-SiO₂ na síntese de biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 2, n. 2, 2013.

RANUCCI, C. R. *et al.* Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 703–707, 1 jun. 2015.

RATHORE, V. *et al.* Jatropha and Karanja oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics study. **Fuel**, v. 140, p. 597–608, 15 jan. 2015.

ROBINET, L.; BOUQUILLON, A.; HARTWING, J. Correlations between Raman parameters and elemental composition in lead and lead alkali silicate glasses. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n. February, p. 618–626, 2008.

ROCHA, A. M. DA. Tratamento De Argila Para Obtenção De Catalisador Com Atividade Na Reação De Transesterificação. 2013.

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

SALMASI, M. Z.; KAZEMEINI, M.; SADJADI, S. Transesterification of sunflower oil to biodiesel fuel utilizing a novel K₂CO₃/Talc catalyst: Process optimizations and kinetics investigations. **Industrial Crops and Products**, v. 156, n. July, p. 112846, 2020.

SANTOS, O. O. *et al.* A simple, fast and efficient method for transesterification of fatty acids in foods assisted by ultrasound energy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1712–1719, 2014.

SARIN, A. **Biodiesel: Production and properties**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2012.

SAUSEN, M. G. *et al.* Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 477–488, 22 dez. 2018.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2012.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, n. 10, p. 1372–1378, 1987.

SHAHRAKI, H.; ENTEZARI, M. H.; GOHARSHADI, E. K. Sono-synthesis of biodiesel from soybean oil by KF/ γ -Al₂O₃ as a nano-solid-base catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 266–274, 2015.

SHAN, R. *et al.* Transesterification of palm oil to fatty acids methyl ester using K₂CO₃/palygorskite catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 116, p. 142–149, 2016.

SHEN, C. *et al.* Synthesis of TS-1 on porous glass beads for catalytic oxidative desulfurization. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, n. June 2006, p. 552–561, 2015.

SHI, C.; ZHENG, K. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 2, p. 234–247, 2007.

- SHUZHEN, S. *et al.* Biodiesel production by transesterification of corn oil with dimethyl carbonate under heterogeneous base catalysis conditions using potassium hydroxide. *v. 50, n. 2, p. 6–10, 2014.*
- SILVA, C. *et al.* Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, *v. 46, n. 16, p. 5304–5309, 2007.*
- SILVA, C. *et al.* Continuous catalyst-free production of esters from *Jatropha curcas* L. oil under supercritical ethanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, *v. 31, n. 3, p. 727–735, 2014a.*
- SILVA, C. DA *et al.* Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in microtube reactor. **Fuel Processing Technology**, *v. 91, n. 10, p. 1274–1281, 2010.*
- SILVA, C. DA; OLIVEIRA, J. V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: Current state and perspectives. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, *v. 31, n. 2, p. 271–285, 2014.*
- SILVA, E. S. DA *et al.* Tratamento de SiO₂ proveniente de diferentes fontes com KF para obtenção de catalisadores básicos com atividade na reação de transesterificação. **Revista Tecnológica**, *p. 23–32, 2015.*
- SILVA, L. C. A. *et al.* Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. **Applied Clay Science**, *v. 102, p. 121–127, 2014b.*
- SINGH, C. S.; KUMAR, N.; GAUTAM, R. Supercritical transesterification route for biodiesel production: Effect of parameters on yield and future perspectives. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, *v. 40, n. 6, p. 0–1, 2021.*
- SINGH, D. *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, *v. 262, n. October, p. 116553, 2020.*
- SONG, R. *et al.* Effect of composition on the structure and catalytic properties of KF/Mg-La solid base catalysts for biodiesel synthesis via transesterification of cottonseed oil. **Energy and Fuels**, *v. 25, n. 6, p. 2679–2686, 16 jun. 2011.*
- SUN, C.; QIU, F.; YANG, D. Preparation, Characterization of Graphite Oxide Loaded with K₂CO₃ as Heterogeneous Catalyst and Its Transesterification Application. **Arabian Journal for Science and Engineering**, *v. 41, n. 1, p. 89–96, 2016.*
- TABATABAEI, M. *et al.* Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, *v. 74, p. 239–303, 2019.*
- TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. **Journal of Supercritical Fluids**, *v. 53, n. 1–3, p. 88–91, 2010.*
- TANG, Z. E. *et al.* Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, *v. 92, n. March, p. 235–253, 2018.*

- TEO, S. H. *et al.* Efficient biodiesel production from *Jatropha curcus* using CaSO₄/Fe₂O₃-SiO₂ core-shell magnetic nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 816–826, 2019.
- TRENTINI, C. P. *et al.* Production of esters from grease trap waste lipids under supercritical conditions: Effect of water addition on ethanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 147, n. February, p. 9–16, 2019.
- UMAR, Y. *et al.* Valorisation of high acid value waste cooking oil into biodiesel via supercritical methanolysis. v. 44, n. 0, p. 7815, 2019.
- VADERY, V. *et al.* Green production of biodiesel over waste borosilicate glass derived catalyst and the process up-gradation in pilot scale. **Renewable Energy**, v. 141, p. 1042–1053, 2019.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297–305, 2004.
- VIEITEZ, I. *et al.* Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol - water mixtures. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 12, p. 2805–2809, 2008.
- VIEITEZ, I. *et al.* Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 12, p. 558–563, 2009.
- VIEITEZ, I. *et al.* Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. **Renewable Energy**, v. 35, n. 9, p. 1976–1981, 2010.
- VIEITEZ, I. *et al.* Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 3, p. 265–270, 2011.
- VOLLI, V.; PURKAIT, M. K.; SHU, C. M. Preparation and characterization of animal bone powder impregnated fly ash catalyst for transesterification. **Science of the Total Environment**, v. 669, p. 314–321, 2019.
- WAN, T. *et al.* Application of KF/MgO as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from rapeseeds oil. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 25, n. 5, p. 998–1003, 2008.
- WANG, M. *et al.* Raman spectra of sodalimesilicate glass doped with rare earth. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 20, p. 3865–3869, 2011.
- WANG, Y. *et al.* Preparation of mesoporous nanosized KF/CaO-MgO catalyst and its application for biodiesel production by transesterification. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 3–4, p. 574–578, 2009.
- WEGENER, S. L.; MARKS, T. J.; STAIR, P. C. Design strategies for the molecular level synthesis of supported catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 2, p. 206–214, 21 fev. 2012.
- 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.

- WONG, Y. C. *et al.* Biodiesel production via transesterification of palm oil by using CaO-CeO₂ mixed oxide catalysts. **Fuel**, v. 162, p. 288–293, 2015.
- XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**, v. 107, n. 1–2, p. 53–59, 2006.
- XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 255, n. 1–2, p. 1–9, 2006.
- XU, Q. Q. *et al.* Continuous production of biodiesel from soybean flakes by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 144, p. 37–41, 2016.
- YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; KARISHMA, S. Bio-derived catalysts for production of biodiesel: A review on feedstock, oil extraction methodologies, reactors and lifecycle assessment of biodiesel. **Fuel**, v. 316, n. December 2021, p. 123379, 2022.
- YADAV, A. K.; SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67583–67609, 2015.
- YANG, L.; ZHANG, A.; ZHENG, X. Shrimp shell catalyst for biodiesel production. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 8, p. 3859–3865, 2009.
- YE, X. *et al.* The role of the KCaF₃ crystalline phase on the activity of KF/CaO biodiesel synthesis catalyst. **Catalysis Communications**, v. 116, p. 72–75, 2018.
- YOO, S. J. *et al.* Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8686–8689, 2010.
- ZEMPULSKI, D. A. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura em meio pressurizado empregando o catalisador heterogêneo KF/argila.** [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, 2018.
- ZEMPULSKI, D. A. *et al.* Continuous Transesterification Reaction of Residual Frying Oil with Pressurized Ethanol Using KF/Clay as Catalyst. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, n. 5, p. 1–12, 2020.
- ZEMPULSKI, D. A. *et al.* Study of the operational conditions for ethyl esters production using residual frying oil and KF/clay catalyst in a continuous system. **Grasas y Aceites**, v. 73, n. 2, p. e453, 13 jun. 2022.
- ZHANG, F. *et al.* Catalytic production of Jatropha biodiesel and hydrogen with magnetic carbonaceous acid and base synthesized from Jatropha hulls. **Energy Conversion and Management**, v. 142, p. 107–116, 2017.
- ZHANG, Y. X. *et al.* Raman spectroscopic study of irregular network in the process of glass conversion to CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 563, n. September 2020, p. 120701, 2021.
- ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1–3, p. 1–38, 2000.

ŽIVKOVIĆ, S.; VELJKOVIĆ, M. **Environmental impacts the of production and use of biodiesel. Environmental Science and Pollution Research** Springer Verlag, 1 jan. 2018.

ZOLFAGHARINIA, S.; KOUKABI, N.; KOLVARI, E. A unique opportunity for the utilization of glass wastes as a resource for catalytic applications: toward a cleaner environment. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 113844–113858, 2016.

ANEXO A

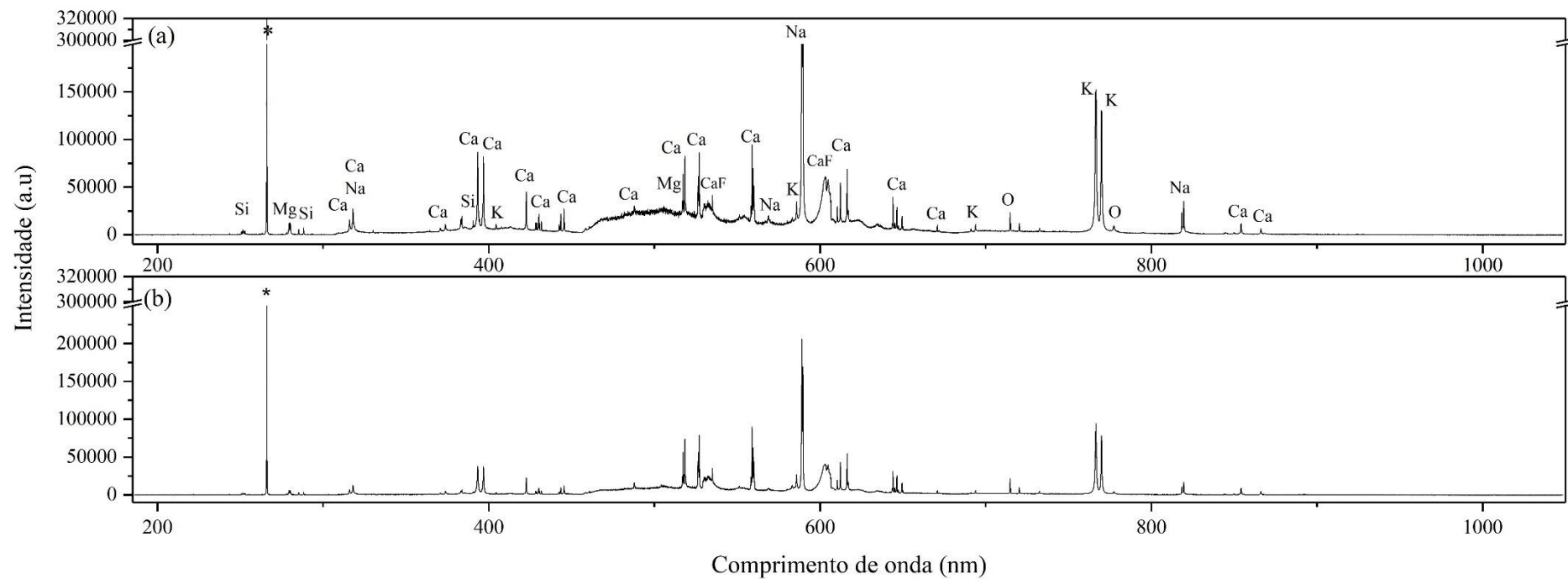


Figura A.1. LIBS para as amostras: (a) catalisador após reação**; (b) catalisador após ensaio de estabilidade. *pico atribuído ao laser; **Condições operacionais: 275 °C; 20 MPa; Razão mássica óleo: etanol 1:1; tempo de residência 45 min.