

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "STRICTO SENSU" EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ATIVAÇÃO TÉRMICA DO
CaO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

CLEUCIANE TILLVITZ DO NASCIMENTO

**TOLEDO
2015**

CLEUCIANE TILLVITZ DO NASCIMENTO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ATIVAÇÃO TÉRMICA DO
CaO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Área de Concentração: **Processos químicos e bioquímicos.**

Orientador: Prof^o. Dr. Carlos Eduardo Borba

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Roberta Ceriani

TOLEDO – PR- BRASIL

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca da UNIOESTE – Campus de Marechal Cândido Rondon – PR., Brasil)

N244e Nascimento, Cleuciane Tillvitz do
Estudo da influência das condições de ativação térmica do CaO na reação de transesterificação do óleo de soja / Cleuciane Tillvitz do Nascimento. - Toledo, 2015.
xii, 117 p.

Orientador: Dr. Carlos Eduardo Borba
Coorientadora: Dr^a. Roberta Ceriani

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, 2015.

1. Ácidos graxos. 2. Biodiesel. 3. Óleos vegetais como combustíveis. I. Borba, Carlos Eduardo. II. Ceriani, Roberta. III. Título.

CDD 22.ed. 660.2844
CIP-NBR 12899

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Cleuciane Tillvitz do Nascimento a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 25 de fevereiro de 2015

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Orientador



Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

Membro



Prof. Dr. Ricardo Schneider

Membro

Dedicatória

Dedico este trabalho a Deus, criador de todas as coisas e autor da minha fé.
Dedico também aos meus pais Roberto e Nadir, meu irmão Cleucio e minha
cunhada Carla, pelo amor fornecido, apoio, confiança e compreensão.

Agradecimentos

Agradeço acima de tudo á Deus que me concede paz, segurança, saúde e força, e que me conduziu durante toda minha vida.

Agradeço à meu pai Roberto e minha mãe Nadir, pelo amor dedicados, cuidado e atenção. E por terem me educado em caminhos honestos e íntegros.

Agradeço ao Profº Dr. Carlos Eduardo Borba pela orientação; pelo muito conhecimento compartilhado; pela paciência e preocupação no desenvolvimento dessa pesquisa, bem como no meu crescimento profissional.

Agradeço a Profª Drª. Roberta Ceriani, pela co-orientação, e pelo auxílio no desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço ao professor Doutor Ricardo Schneider pelo auxílio fornecido na realização dos experimentos, bem como o auxílio na resolução de problemáticas encontradas durante a pesquisa.

Agradeço a professora Drª Melissa Gurgel Adeotado Vieira (UNICAMP) por prontamente permitir a utilização do laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA – UNICAMP), para a realização de análises pertinentes a pesquisa desenvolvida.

Agradeço ao Professor Drº. Edson Antonio da Silva, pelo compartilhamento de ideias e pelos conselhos fornecidos.

Um agradecimento especial a doutoranda Kátia Andressa dos Santos pelo auxílio nas análises cromatográficas.

Agradeço aos meus queridos amigos por estarem sempre presentes em minha vida em todos os momentos, me dando força e ânimo para prosseguir nessa caminhada em busca de ser uma boa profissional.

Agradeço a todos os que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho. A todos os colegas e amigos do mestrado pelo conhecimento compartilhado e preocupação com a execução deste trabalho, de modo especial agradeço aos amigos do laboratório de processo de separação (LPS).

RESUMO

As alterações climáticas causadas pelo uso excessivo de combustíveis fósseis associado a breve escassez do petróleo têm provocado o aumento na busca por novas fontes renováveis. O biodiesel é um bio-combustível que vem sendo utilizado e estudado há décadas. O método mais comum de produção é a catálise homogênea, que tem apresentado desvantagens com relação ao custo e pureza de biodiesel, assim a catálise heterogênea tem despontado para saciar esses problemas. O óxido de cálcio (CaO) tem sido estudado como um catalisador heterogêneo promissor na produção de ésteres de ácidos graxos, porém, são necessários alguns tratamentos para que o CaO apresente boa atividade catalítica. Diante disto, este trabalho teve como objetivo estudar a influência da ativação térmica do CaO na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) a partir da transesterificação do óleo de soja. Foi realizado o estudo do efeito da temperatura, tempo e taxa de ativação térmica do CaO comercial na reação de transesterificação do óleo de soja. Nas temperaturas estudadas (300, 500, 700 e 900°C) foi observado que na temperatura de 500°C se obteve o melhor rendimento (36%) em EMAG, empregando taxa e tempo de ativação de 10°C/min e 5 horas, respectivamente. Para os tempos de ativação estudados (1, 3, 5 e 7 horas) observou-se um rendimento de 78% em EMAG para 1 hora de ativação, empregando temperatura e taxa de aquecimento de 500°C e 10°C/min, respectivamente. No estudo da taxa de ativação térmica foram empregadas as taxas de 1, 5, 10 e 15°C/min, e observou-se a maior resposta em 5°C/min, entretanto a variação no rendimento entre 1 e 5°C/min foi muito pequena (84-87%), e a diferença para taxas de 15 – 1°C/min foi de apenas 5% na produção de EMAG. Assim foi determinada a condição de 1°C/min como melhor taxa de ativação, levando em consideração os erros sistemáticos nos experimentos. Reações de transesterificação empregando o CaO sem ativação (SA) também foram realizadas. A razão molar óleo/metanol 6:1; 2% em massa de catalisador; Temperatura de 64°C e tempo reacional de 5 horas foram empregadas para todas as reações de transesterificação. A caracterização dos catalisadores ativados e não ativados foi realizada por meio de análise termogravimétrica, fisissorção de nitrogênio, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e difratometria de Raio-X (DRX). Análises de DRX e IV-TF para o CaO obtido na

melhor condição de ativação térmica no intervalo estudado foram realizadas. Foi observada a contaminação dos catalisadores por CO₂ e umidade do ar, porém análises de fisissorção, revelaram alto volume de poros para o CaO ativado a 500°C, melhorando a sua atividade na reação de transesterificação, além disso, a ativação do CaO a 500°C pode aumentar basicidade, aumentando a conversão em EMAG. Foi determinada a produção de EMAG (%) por cromatografia gasosa, e análises em infravermelho da fase éster foram realizadas para a amostra de EMAG obtida da reação com CaO ativado nas melhores condições e observou-se diferenças nítidas nos espectros de absorção em relação ao óleo de soja, revelando a da formação de EMAG. O estudo do efeito das condições de ativação térmica do CaO comercial na reação de transesterificação do óleo de soja não existe. Os resultados encontrados auxiliaram na determinação do valor de variáveis influentes na capacidade catalítica desse catalisador.

Palavras-chave: Catálise heterogênea; Óxido de cálcio; Ativação térmica; Ésteres metílicos de ácidos graxos.

ABSTRACT

The climate changes caused by fossil fuels, associated with brief shortage of oil, have caused a increase search for new renewable sources. Biodiesel is a biofuel that has been used and studied for decades. The most usual method production is the homogeneous catalyst, which has presented disadvantages with respect to biodiesel cost and purity, then, the heterogeneous catalysis has appeared to solve this problems. Calcium oxide (CaO) has been studied as a promising heterogeneous catalyst in the fatty acid esters production, however, some treatments are needed for the CaO exhibit good catalytic activity. Therefore, this work had like a goal, the study of the influences of the thermal activation of CaO in the production of methyl esters of fatty acids (FAME) from soybean oil transesterification. Was performed the study the effects of temperature, time and activation rate of the commercial CaO in the transesterification reaction. At the temperatures studied (300, 500, 700, 900°C), was observed that for a temperature of 500°C had the best yield (36%) of FAME, using rate and activation time 10°C/min and 5 hours, respectively. For the activation times studied (1, 3, 5 and 7 hours) was observed, a 78% yield of FAME for 1 hour of the activation, using a temperature and heating rate of 500°C and 10°C/min, respectively. In the study of the activation rate, were used 1, 5, 10 and 15°C/min rates, and was observed that the better yield with 5°C/min, however, the variation in yield between 1 and 5°C/ min was very low (84-87%) and the difference in rates of 15 - 1°C/min was only 5% in the FAME production . Thus, was determined the condition of 1°C/min, as best activation rate, taking into account systematic errors in the experiments. Transesterification reactions using CaO without activation (SA) were also performed. The molar ratio of oil/methanol 6:1; 2% by weight catalyst; temperature 64°C and reaction time of 5 hours were use for all transesterification reactions. The characterization of activated and non-activated catalysts were performed by Thermogravimetric analysis (TGA), nitrogen physisorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray Diffraction (XRD). Analysis of XRD and FT-IR for CaO obtained in better thermal activation condition in the range studied, were performed. Contamination of catalysts for CO₂ was observed and moisture, but physisorption analysis revealed high pore volume for CaO activated at 500°C, enhancing their activity in the

transesterification reaction, moreover, the activation of CaO at 500°C can increase basicity, increasing the FAME conversion. Was determined the production of FAME (%) by gas chromatography and infrared analysis of the ester phase were carried out for the FAME sample obtained of the reaction with CaO activated under optimum conditions, and was observed marked differences in the absorption spectra in relation to the oil soybean, revealing the formation of FAME. The study of the effect of thermal activation conditions of commercial CaO in the transesterification of soybean oil don't exists. The results helped determine the value of influential variables in the catalytic ability of the catalyst.

Keywords: Heterogeneous catalysis; Calcium oxide; Thermal activation; Fatty acids methyl esters

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA

IBGE- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA

ASTM D – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

EN - COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

EMAG- ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS

ETAG – ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO

TG – TRIACILGLICEROL

TAT – TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO TÉRMICA

MEV – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

IV-TF – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1-Mecanismo geral da reação de transesterificação	20
Figura 3.2-Mecanismo global da reação de transesterificação (Adaptado de SILVA & FILHO, 2010).	21
Figura 3.3-Mecanismo de transesterificação via catálise química homogênea básica (Fonte: Ma & Hanna, 1999).....	22
Figura 3.4-Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo (Caráter ácido)- (Fonte: Yan <i>et al.</i> 2009).....	23
Figura 3.5-Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo (Caráter básico) (Fonte: Yan <i>et al.</i> 2009).....	24
Figura 3.6-Mecanismo de produção enzimática de ésteres metílicos de ácidos graxos (Adaptado de AL-ZUHAIR <i>et al.</i> 2007).	26
Figura 3.7-Estrutura da superfície do metóxido sobre a superfície de um óxido metálico (Fonte: ZABETI <i>et al.</i> 2009)	29
Figura 3.8-Mecanismo de transesterificação catalisado por CaO (Fonte: KOUZU <i>et al.</i> 2008; GRANADOS <i>et al.</i> 2007; GRYGLEWICZ, 1999)	32
Figura 3.9-Fluxograma de produção de biodiesel a partir da catálise homogênea	36
Figura 3.10-Fluxograma simplificado de produção de biodiesel a partir da catálise heterogênea (BOURNAY <i>et al.</i> 2005)	38
Figura 3.11-Processo de degradação do óleo de fritura (ARELLANO, 1993)	40
Figura 3.12-As micrografias eletrônicas de varredura do CaO (a) preparado por calcinação do carbonato de cálcio, durante 10h a 920°C; (b) preparado por calcinação de carbonato de cálcio durante 4 horas a 1080°C; (c) após a hidratação em água a 25°C (RITCHIE; XU, 1990).....	47
Figura 3.13-Difração de raios-X	51
Figura 3.14-Difratograma do óxido de cálcio comercial sem ativação térmica (TANG <i>et al.</i> 2013)	53
Figura 3.15-Infravermelho do CaO comercial sem ativação térmica (TANG <i>et al.</i> 2013)	55
Figura 4.1-Condições de ativação térmica do CaO.....	57
Figura 4.2-Ilustração do módulo utilizado nas reações de transesterificação	58

Figura 5.1-Perfil TGA e DTA da amostra de CaO sem ativação (SA) obtido na faixa de 25-1000°C.	63
Figura 5.2-Isoterma de fisissorção de N ₂ para a amostra de CaO ativado a 500°C	65
Figura 5.3-Isoterma de fisissorção de N ₂ para o CaO Sem Ativação (a); Ativado a 300 (b), 700 (c), e 900°C (d).....	66
Figura 5.4-Espectro de FT-IR para CaO não ativado (SA) e ativado - (a) SA; (b) 300°C; (c) 500°C; (d) 700°C; (e) 900°C.	72
Figura 5.5-Difratogramas de raio- X para o CaO ativado e não ativado (a) – SA; (b) – 300°C; (c) – 500°C; (d) – 700°C; (e) – 900°C.	73
Figura 5.6-Comportamento do tamanho do Cristalito (nm) para os picos majoritários do CaO ativado e não ativado (■ CaO_1; ● - CaO_2 ▲ - CaO_3)	76
Figura 5.7-Influência da temperatura de ativação térmica na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos na reação de transesterificação	78
Figura 5.8-Influência do tempo de ativação térmica na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos	82
Figura 5.9-Influência da taxa de ativação térmica na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos	85
Figura 5.10-Espectro IV-TF do CaO nas seguintes condições: 500°C; 1°C/min e 1h.	87
Figura 5.11-Difratograma do CaO ativado nas seguintes condições: 500°C; 1°C/min; 1h.....	88
Figura 5.12-Espectro de FT-IR do óleo de soja comercial (a); EMAG obtido de CaO ativado na melhor condição (b); Biodiesel (c).....	90
Figura 5.13-Espectros de IV-TF de amostra de óleo de soja puro e biodiesel de soja (Fonte: Oliveira, 2009).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1-Vantagens e desvantagens na produção de Biodiesel.....	13
Tabela 3.2-Composição de ácidos graxos em alguns óleo vegetais.....	16
Tabela 3.3-Composição de ácidos graxos no óleo de soja.....	18
Tabela 3.4-Diferentes óxidos metálicos estudados para a produção de biodiesel	30
Tabela 3.5-Influência da ativação térmica do CaO na reação de transesterificação	34
Tabela 3.6-Influência da razão molar óleo/metanol na reação de transesterificação	42
Tabela 5.1-Área superficial BET, volume total de poros, diâmetro médio de poros do CaO ativado e não ativado.....	63
Tabela 5.2-Tamanho do Cristalito (nm) calculado para os do três picos de maior intensidade do CaO ativado e não ativado.....	75

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	OBJETIVOS.....	4
2.1	OBJETIVO GERAL.....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	ASPECTOS AMBIENTAIS DA INFLUÊNCIA PETROLÍFERA.....	5
3.2	BIOMASSAS COMO FONTE DE ENERGIA.....	6
3.2.1	Biocombustíveis.....	8
3.3	BIODIESEL.....	9
3.3.1	Definição.....	9
3.3.2	Contexto histórico.....	10
3.3.3	Biodiesel no Brasil.....	11
3.4	ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS RESIDUAIS.....	15
3.4.1	Óleo de soja.....	17
3.5	MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	18
3.5.1	Transesterificação.....	19
3.6	ÓXIDOS METÁLICOS.....	28
3.6.1	Óxido de cálcio.....	31
3.6.2	O Processo de transesterificação.....	35
3.6.3	Fatores que afetam a reação de transesterificação.....	39
3.6.3.1	Óleos e Gorduras.....	39
3.6.3.2	Alcoóis.....	40
3.6.3.3	Relação molar álcool/óleo.....	42
3.6.3.4	Temperatura e Tempo de reação.....	43
3.6.3.5	Agitação.....	44
3.7	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	45
3.7.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.7.2	Determinação da área superficial por Fisissorção de Nitrogênio (N ₂).....	47
3.7.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	50
3.7.4	Difratometria de Raio-X (DRX).....	51
3.7.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF).....	53

3.8	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
4.1	REAGENTES.....	56
4.2	PREPARO CATALISADOR – CaO.....	56
4.3	REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	57
4.3.1	Procedimento para a realização das reações de transesterificação	58
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	59
4.4.1	Termogravimetria (TGA).....	59
4.4.2	Fisissorção de Nitrogênio - BET	59
4.4.3	Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF) 59	
4.4.4	Difratometria de Raio-X (DRX)	60
4.5	QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA.....	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1.1	Termogravimetria.....	62
5.1.2	Fisissorção de nitrogênio (N ₂) – BET.....	63
5.1.3	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (TF – IV).69	
5.1.4	Difratometria de Raio-X	72
5.2	EFEITO DA TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO TÉRMICA DO CaO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	77
5.3	EFEITO DO TEMPO DE ATIVAÇÃO TÉRMICA DO CaO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	82
5.4	EFEITO DA TAXA DE ATIVAÇÃO TÉRMICA DO CaO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	85
5.5	ANÁLISE EM INFRAVERMELHO (FT-IR).....	89
6.	CONCLUSÕES.....	94
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1. INTRODUÇÃO

Há algumas décadas, o estudo sobre o desenvolvimento de novas fontes de energia tem sido intensificado. A maior parte de toda a energia mundialmente consumida provém de combustíveis de origem fóssil, que são fontes limitadas e com previsão de breve esgotamento. A busca por um mecanismo de produção energética que seja sustentável, ambientalmente correto, e economicamente viável, tem sido o foco de inúmeras pesquisas (CHEN *et al.* 2011; CANAKCI & GERPEN, 2001; MA & HANNA, 1999; MEHER *et al.* 2006).

Uma alternativa encontrada é a utilização da biomassa na produção de energia, proveniente de diversas fontes. A biomassa é uma fonte natural que armazena energia e que pode fornecer formas bioenergéticas se processado da maneira correta. Os tipos de biomassa encontradas no Brasil são óleos vegetais, gorduras animais, madeira, resíduos da agropecuária, plantas aquáticas, entre outros (ANEEL, 2002).

Uma forma de energia renovável, em substituição aos combustíveis fósseis, é o biodiesel. Diante da preocupação pela emissão de gases poluentes a partir da queima de combustíveis fósseis, a produção de biodiesel tem sido apontada como um forte candidato na substituição de combustíveis fósseis (OKKERSE; VAN BEKKUM, 1999). Segundo Hill *et al.* (2006), a fim de constituir uma alternativa viável na produção de biodiesel a cadeia de produção deve ter um balanço energético positivo e apresentar benefícios ambientais, além disso para ser economicamente competitiva e ser produzido em grande escala é indicado que não haja interferência na cadeia de abastecimento alimentar (HILL *et al.* 2006).

A produção de biodiesel é comumente realizada a partir da transesterificação de óleos vegetais, utilizando catálise básica homogênea. Diversos óleos são utilizados, como o óleo de soja, mamona, algodão, canola e dendê (KUCEK, 2004; GUNSTONE; HARWOOD; PADLEY, 1994.). Industrialmente, a produção de biodiesel tem sido realizada a partir da transesterificação de um óleo vegetal com um álcool via catálise homogênea. Em geral, empregando hidróxido de sódio como catalisador. Estes catalisadores possuem baixo custo e fornecem altos níveis de

conversão, entretanto existem várias desvantagens, tais como formação de sabão durante a reação, difícil purificação do biodiesel, impossibilidade de reuso do catalisador e grande quantidade de resíduos formados tal como efluente aquoso alcalino, proveniente da “lavagem por via úmida” para a remoção do catalisador dissolvido, remoção de qualquer sabão residual presente na mistura, além da remoção completa do álcool e de qualquer tipo de material inorgânico. Este processo exige conseqüentemente, a secagem final do produto (MA & HANNA, 1999; GRANADOS *et al.* 2007; NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.* 2008).

Diante disto, a catálise heterogênea tem sido considerada uma alternativa viável, uma vez que, apresenta elevada eficiência, maior facilidade de separação e purificação do biodiesel, além disso, torna possível a recuperação e reuso do catalisador e a não formação de sabão durante a reação (BORGES & DÍAZ, 2012).

A eficácia da catálise heterogênea depende da atividade do catalisador sólido utilizado. Três tipos de catalisadores sólidos inorgânicos podem ser usados para catalisar reação de transesterificação: caráter ácido, básico ou caráter bifuncional (Caráter ácido/básico). Em geral, os catalisadores sólidos básicos são mais ativos e fornecem maiores rendimentos quando comparados com catalisadores ácidos, pois exigem tempos de reação relativamente curtos e temperaturas reacionais menores (HARA, 2009).

Entre os catalisadores heterogêneos citados atualmente na literatura, o uso de óxidos metálicos merece destaque. Estes catalisadores podem ser considerados bastante promissores devido a sua alta versatilidade frente a reações com diferentes tipos de óleos, propriedades facilmente manipuláveis, seletividade, facilidade de recuperação e reutilização (VACCARI, 1998). Óxidos metálicos têm sido o foco de inúmeras pesquisas, como os óxidos de cálcio, magnésio, estrôncio, e alguns óxidos mistos e hidrotalcitas (OLUTOYE; HAMEED, 2013; LÓPEZ *et al.* 2005; KOUZU *et al.* 2008;)

Os problemas encontrados na produção de biodiesel empregando catálise alcalina homogênea fizeram com que as pesquisas envolvendo novos catalisadores aumentassem e, assim rotas catalíticas heterogêneas tem sido o foco de pesquisas, buscando minimizar os custos do processo, e aumentar o rendimento reacional (BORGES & DÍAZ, 2012). O óxido de cálcio (CaO) tem apresentado características pertinentes a esse propósito, pois fornecem altas conversões, e elevada possibilidade de reuso catalítico (GRANADOS *et al.* 2007). Entretanto, estudos

referentes às condições de preparo e utilização desses catalisadores são especialmente importantes. Dentre os métodos de preparo dos óxidos metálicos para a reação de transesterificação podemos citar a ativação térmica (calcinação a elevadas temperaturas) (MA & HANNA, 1999).

A ativação térmica do CaO auxilia na eliminação de dióxido de carbono (CO₂) e água adsorvidos na estrutura química do óxido metálico, o que aumenta o número de sítios reacionais disponíveis para reação de transesterificação. Este fato favorece a formação de metóxido, que catalisa a reação de transesterificação (HATTORI, 1993).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da ativação térmica do CaO no rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja, bem como realizar a caracterização dos catalisadores obtidos, pelas técnicas de difratometria de raio X, infravermelho, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e fississorção de nitrogênio (N₂).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da ativação térmica do óxido de cálcio (CaO) na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação do óleo de soja.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliação do efeito da temperatura de ativação térmica do óxido de cálcio na eficiência da reação de transesterificação do óleo de soja;

- Avaliação do efeito do tempo de ativação térmica do óxido de cálcio na eficiência da reação de transesterificação do óleo de soja;

- Avaliação do efeito da taxa de aquecimento na ativação térmica do óxido de cálcio na eficiência da reação de transesterificação do óleo de soja;

- Caracterização do óxido de cálcio por meio das seguintes análises: termogravimetria, fisissorção de nitrogênio, espectroscopia de infra-vermelho e difratometria de Raio-X.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ASPECTOS AMBIENTAIS DA INFLUÊNCIA PETROLÍFERA

A preocupação acerca das mudanças climáticas tem sido crescente nas últimas décadas. Frequentemente são registrados acontecimentos desastrosos decorrentes da desordem na natureza. Evidências científicas indicam que as atividades humanas exploratórias são os fatores mais decisivos para o agravamento da situação ambiental. Ameaças como o aquecimento global decorrente do efeito estufa passaram a ocupar lugar de destaque no que diz respeito ao risco a biodiversidade do planeta (BARAL; GUHA, 2004).

Dentre os agentes emissores de poluentes ao meio ambiente, o petróleo e seus derivados despontam como uns dos principais responsáveis pela contaminação atmosférica (VUJICIC *et al.* 2010). Pelo menos parte das mudanças climáticas verificadas nas últimas décadas, entre elas o aumento da temperatura média do planeta, tem sido atribuída à emissão de gases tóxicos na atmosfera. Grande parte dessas emissões decorre da queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) para a geração de energia elétrica (BAIRD, 2002).

Dentre os gases mais problemáticos, podemos citar: o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso N₂O. Entre outros poluentes atmosféricos decorrentes da queima de derivados de petróleo, destacam-se o dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado (BAIRD, 2002; BANNAYAN, 2005).

Além de alterações na biodiversidade local, esses poluentes provocam diversos danos à saúde humana, como distúrbios respiratórios, alergias, câncer, lesões degenerativas no sistema nervoso e em órgãos vitais (FERNANDES *et al.* 2010)

Diante dos problemas provocados pela emissão de poluentes provenientes do petróleo e seus derivados, a busca por mecanismos de redução da quantidade emitida tem aumentado (CEOTTO, 2005).

O Protocolo de Kyoto foi criado com o propósito de estabilizar a emissão dos gases causadores do efeito estufa na atmosfera, a partir da ação conjunta de alguns países geradores destes gases (GREENPEACE, 2003; CEOTTO, 2005). O protocolo foi estabelecido no fórum ambiental Rio-92 e ratificado, desde então, por

mais de 93 países. Entretanto, somente entrará em vigor quando o conjunto de seus signatários somar, no mínimo, 55% do total de países emissores do globo (GREENPEACE, 2003).

Muitos países ainda estão avaliando as condições e implicações que essa decisão acarretará, uma vez que o petróleo e seus derivados apresentam alta participação na matriz energética mundial. Durante muitas décadas, o petróleo foi o grande propulsor da economia internacional, chegando a representar, no início dos anos 70, quase 50% do consumo mundial de energia primária (PAFFENBARGER, 1997; AIE, 2003).

Apesar da evidência de que o acúmulo desses gases na atmosfera comprometa fortemente o equilíbrio dos diferentes ecossistemas terrestres, interesses geopolíticos e comerciais têm prevalecido sobre os interesses relacionados à saúde da humanidade (PESSUTI, 2003).

Para que o objetivo proposto pelo protocolo de Kyoto seja alcançado, é necessária a busca por fontes alternativas e renováveis de energia (PESSUTI, 2003). Atualmente a produção de energia a partir de fontes renováveis no mundo é de 13% (EPE, 2013).

No Brasil, a proporção da energia renovável total produzida é aproximadamente, 13% de origem hídrica, 8,3% lenha e carvão vegetal, 24,5% de origem da biomassa, e 4,2% de outras fontes alternativas, significando que os recursos renováveis suprem aproximadamente 41% da demanda de energia do país (EPE, 2014).

3.2 BIOMASSAS COMO FONTE DE ENERGIA

As energias provenientes de fontes renováveis são atualmente uma alternativa promissora frente às energias oriundas de fontes fósseis, por permitirem um fornecimento de energia sustentável, um menor impacto ambiental e uma redução na dependência de combustíveis fósseis (BAIRD, 2002; DORIAN *et al.* 2006; PETERSON *et al.* 1991; WIHERSAARI, 2005).

A presença de fontes renováveis na matriz energética do Brasil é bastante significativa, principalmente a hidroeletricidade e a biomassa, em que essa última representa a principal alternativa na substituição do petróleo, além disso, o Brasil,

pela sua grande extensão territorial e pelas vantajosas condições de clima e solo, é o país que oferece ricamente as características necessárias para a exploração da biomassa com fins alimentícios, químicos e energéticos (BAIRD, 2002).

Biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de aproveitamento de luz solar, mediante o processo de fotossíntese, que converte radiação solar em energia química (ANEEL, 2002).

A biomassa pode ser obtida de vegetais não lenhosos, de vegetais lenhosos, como é o caso da madeira e seus resíduos, e também de resíduos orgânicos, como por exemplo, os resíduos agrícolas, urbanos e industriais. Assim como também se pode obter biomassa dos bio-fluidos, como os óleos vegetais (por exemplo; mamona e soja) (CORTEZ; LORA; AYARDA, 2008).

Há pouco mais de 100 anos a biomassa começou a perder cada vez mais sua liderança histórica para a energia do carvão, e depois, com o crescimento contínuo do petróleo e do gás natural, a utilização da biomassa foi reduzida praticamente às residências particulares em regiões agrícolas. Porém nas últimas décadas, a biomassa tem novamente atraído atenção por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentável não provocar danos ao meio ambiente (CORTEZ; LORA; AYARDA, 2008).

Atualmente, a maioria dos países, sejam eles desenvolvidos ou não, está promovendo ações para que as energias alternativas renováveis tenham participação significativa em suas matrizes energéticas. A motivação para essa mudança de postura é a necessidade de redução do uso de derivados do petróleo e, conseqüentemente, a dependência energética desses países em relação aos países exportadores de petróleo. Além disso, a redução no consumo dos derivados do petróleo também diminui a emissão de gases promotores do efeito estufa (CORTEZ; LORA; AYARDA, 2008).

A conversão de biomassa em energia envolve basicamente dois processos tecnológicos: termoquímico e bioquímico/biológico. A conversão termoquímica envolve os processos de combustão, pirólise, gaseificação e liquefação, enquanto a biológica relaciona os processos de digestão (produção de biogás, mistura de metano e dióxido de carbono) e fermentação para produção de etanol utilizado como combustível (GALVÃO, 2007). Porém todas as tecnologias processamento de

biomassa atualmente usadas no mundo possuem dois problemas cruciais: o custo da biomassa e a eficiência energética de sua cadeia produtiva (ANEEL, 2002).

A utilização da energia da biomassa tem dado ênfase em aplicações que produzem combustíveis líquidos para o setor de transportes (biocombustíveis). No Brasil, grandes extensões de terra são empregadas no cultivo da cana-de-açúcar (Biomassa), para a produção de etanol como biocombustível, isso se tornou destaque na matriz energética nacional. A utilização da biomassa para a produção de biocombustíveis é algo promissor, e tem recebido atenção crescente, vislumbrados como fontes biodegradáveis e não poluentes de energia. Merecem ênfases o biodiesel e etanol, obtidos de fontes vegetais (CORTEZ; LORA; AYARDA, 2008; GOLDEMBERG, 2009).

3.2.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são produzidos a partir de produtos vegetais ou compostos de origem animal. As fontes mais conhecidas para sua produção são: cana-de-açúcar, milho, soja, girassol, madeira e celulose. A partir destas fontes é possível produzir biocombustíveis, os quais apresentam como uma das principais características, a sua maior biodegradabilidade em relação a combustíveis fósseis, provocando assim um menor impacto na natureza (BRASIL, 2008).

A produção e utilização de biocombustíveis derivados de fontes renováveis surgiram na década de 1970, em virtude dos dois primeiros choques petrolíferos ocorridos. Na década seguinte, o interesse na produção de biocombustíveis caiu drasticamente, devido à forte diminuição dos preços do petróleo e ao fato do setor energético ainda ser fortemente baseado em combustíveis de origem fóssil. Entretanto, com o passar dos anos, as pesquisas buscando novos biocombustíveis tem aumentado, devido à necessidade de diversificar as fontes energéticas e de diminuir a dependência aos combustíveis fósseis. Dentre os biocombustíveis mais estudados podemos destacar o bioetanol e biodiesel (FERNANDA, 2003).

O bioetanol é obtido por fermentação alcoólica dos açúcares, efetuada, em regra, por leveduras e bactérias. As matérias-primas agrícolas potencialmente mais interessantes para a produção de bioetanol são as plantas de crescimento rápido e de colheita anual, ricas em açúcares simples ou em polímeros glucídicos facilmente

hidrolisáveis. São exemplos os cereais (trigo, milho, centeio, etc.), a beterraba, a cana de açúcar, o sorgo sacarino e os tubérculos de tupinambo (também conhecido como girassol batateiro), planta rústica rica em inulina (polissacarídeo da frutose) (FERNANDA, 2003).

O biodiesel é essencialmente produzido a partir do óleo de oleaginosas, como a colza, soja, girassol ou palma, sendo a soja mais comum nos Estados Unidos (EUA) e a colza e o girassol na Europa. Recentemente, a utilização de óleos de frituras, e de outros óleos não adequados à alimentação animal, está atraindo grande atenção para a produção de biodiesel. As razões são o menor custo da matéria prima e, no que tange aos óleos usados de frituras, a proteção ao meio ambiente ao evitar a sua deposição em aterros ou a descarga nos esgotos (FERNANDA, 2003).

O uso de biocombustíveis no país, com ênfase no biodiesel, além de constituir uma importante opção para a diminuição da dependência dos derivados de petróleo com ganhos ambientais, representa um novo mercado para diversas culturas oleaginosas (ALVES, 2009).

3.3 BIODIESEL

3.3.1 Definição

De um modo geral, o biodiesel foi definido pela "National Biodiesel Board" dos Estados Unidos como um derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel) (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 1998).

No Brasil, a definição é estabelecida pela lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, onde biodiesel é definido como o biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos produzidos por transesterificação de óleos vegetais com alcoóis de cadeia curta.

Dentre os alcoóis empregados podemos citar o metanol e etanol. A reação com metanol terá como produto ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), e a transesterificação utilizando etanol favorecerá a formação de ésteres etílicos de ácidos graxos (ETAG) (SCHUCHARDT *et al.* 1998; ZAGONEL & RAMOS, 2001; RAMOS, 1999).

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo-diesel automotivo. Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diferentes proporções. Uma mistura que contenha 2% de biodiesel e 98% de diesel mineral é chamada de B2, uma mistura que apresenta 30% biodiesel e 70% de diesel mineral é chamada de B30 e, assim, sucessivamente (LUCENA, 2004). Esse biocombustível apresenta uma biodegradabilidade maior quando comparado ao diesel de petróleo e uma emissão de gases poluentes menor, demonstrando grande benefício ao meio ambiente. A substituição total do diesel de petróleo por biodiesel diminui as emissões de hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e material particulado, e misturas binárias do biodiesel também reduzem a emissão desses compostos tóxicos (PASSMAN *et al.* 2005).

3.3.2 Contexto histórico

A utilização de óleos vegetais como matéria-prima para combustíveis não é recente, uma vez que as primeiras experiências com motores de combustão por compressão foram realizadas com óleo de amendoim. A história do biodiesel teve início nos finais do século XIX, quando Rudolf Diesel descobriu que os óleos vegetais poderiam ser utilizados como combustíveis (DERMIBAS, 2007).

Em 1890, na exposição mundial de Paris, Rudolf Diesel demonstrou um protótipo de um motor movido a óleo de amendoim. No entanto, a abundância na oferta de petróleo e o seu preço acessível favoreceram a utilização dos derivados de petróleo nos motores de combustão, enquanto os óleos vegetais foram reservados para outros fins (BOZBAS, 2005; DEMIRBAS, 2005).

A utilização do combustível de origem vegetal nos motores por compressão apresentou dificuldades devido à sua elevada viscosidade, que impedia uma injeção adequada nos motores, além dos depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores.

A pesquisa realizada para resolver esses problemas conduziu à descoberta da transesterificação (KNOTHE, 2006).

Em 32 de agosto de 1937, G. Chavanne da Universidade de Bruxelas (Bélgica) teve concedida uma patente para um "Procedimento para a transformação de óleos vegetais para seu uso como combustíveis" (em francês "*Procédé de Transformation d'Huiles Végétales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants*") Patente Belga 422.877 (KNOTHE, 2006).

Esta patente descreve a alcoólise (frequentemente citada como transesterificação) de óleos vegetais usando etanol (também é citado o metanol) de maneira a separar os ácidos graxos do glicerol, e substituir o glicerol com álcoois lineares de cadeia curta. Esta parece ser a primeira citação do que é conhecido hoje como "biodiesel" (KNOTHE, 2001).

Segundo Knothe (2001), no ano de 1938, foi realizado o primeiro registro de uso de biocombustíveis de óleos vegetais em um ônibus que fazia a linha Bruxelas-Lovaina.

Além destes, há diversos outros registros ainda durante o período da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), em que carros de guerra eram abastecidos com biocombustível de origem vegetal. Entretanto, a expansão efetiva da produção de biodiesel ocorreu somente após as crises internacionais do petróleo (década de 1970), quando vários países mostraram interesse em novas alternativas energéticas (RATHMANN, 2005).

É o caso da Áustria, França e Alemanha que já na década de 1980, programaram políticas de estímulo à produção deste combustível. Os EUA aprovaram o biodiesel como combustível alternativo apenas na década de 1990 (RATHMANN, 2005).

3.3.3 Biodiesel no Brasil

Os primeiros estudos e avaliações de viabilidade do uso de óleos vegetais *in natura* e de biodiesel, como biocombustíveis, no Brasil começaram em 1982, quando foram realizados diversos testes com a colaboração da indústria automobilística. Dentre os vários biocombustíveis testados, vale mencionar o éster etílico de soja

puro e a mistura de 30% de éster etílico de soja e 70% de óleo diesel (BRASIL, 2006).

Embora os resultados dos testes tenham sido especialmente animadores para o biodiesel, e várias tentativas de desenvolvimento de um mercado tenham sido feitas, os altos custos do produto, à época, inibiram o seu uso. Com a elevação dos preços do óleo diesel, e dos demais derivados de petróleo, o biodiesel passou a ser visto como uma alternativa economicamente viável (BRASIL, 2006).

Considerado um produto nobre, o biodiesel pode ser adicionado ao óleo diesel em concentração de 1% a 2%, simplesmente com o objetivo de melhorar a lubricidade do combustível (BRASIL, 2006).

Experiências realizadas demonstram que para misturas de óleo diesel com até 20% de biodiesel, não há necessidade de alterações no veículo ou no motor (BRASIL, 2006). Mas já estão sendo feitas pesquisas, com sucesso, para a utilização do biodiesel na forma pura, em alguns transportes coletivos, tratores, caminhões e caminhonetes (BRASIL, 2006).

O Brasil tem, hoje, potencial para ser líder mundial na produção de biodiesel. Nenhum outro lugar é tão apropriado para diferentes culturas de oleaginosas como o nosso País. O clima favorável, a vocação agrícola e a disponibilidade de cerca de 100 milhões de hectares virgens de terras boas para a agricultura (Dados IBGE) o credenciam a ser o maior fornecedor mundial do mais ecologicamente correto combustível (BRASIL, 2006).

Atualmente, o consumo nacional de óleo diesel está em torno de 45 bilhões de litros, por ano, e importamos cerca de 15% desse total. Com apenas seis milhões de hectares de cultivo de oleaginosas, poderemos substituir por completo o volume necessário de diesel para atender à demanda interna. Aproveitando somente as terras já desmatadas no Cerrado ou na Amazônia, a atividade pode proporcionar uma economia de pelo menos um bilhão de dólares anuais com as importações do óleo derivado de petróleo (BRASIL, 2006).

Com o avanço na produção do biodiesel, países como o Brasil terão grande importância estratégica para o mundo inteiro, tendo em vista que as reservas de petróleo já conhecidas deverão acabar dentro de no máximo, cinquenta anos (BRASIL, 2006).

Em maio de 2002, o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL) foi anunciado com o objetivo de estabelecer um

marco regulatório para o desenvolvimento e a produção nacional de biodiesel. O programa foi coordenado pela Secretaria de Políticas Tecnológicas e Comerciais do Ministério da Ciência e Tecnologia. Além da produção do éster metílico de óleo de soja, o desenvolvimento do éster etílico de soja passou a ser enfatizado, pois o Brasil mantém, tradicionalmente, uma grande produção nacional de bioetanol de cana-de-açúcar (SOARES, 2009).

Em 14/9/2004, o Congresso Nacional aprovou a Medida Provisória 214, abrindo a possibilidade de uso de biodiesel fora do campo da pesquisa, com fins efetivos de uso em larga escala. De acordo com a lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira e a partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deve conter, obrigatoriamente, 2% em volume de biodiesel. A Resolução nº2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Atualmente, de acordo com a Resolução nº 6 do CNPE, publicada em setembro de 2009, o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel é de 5% (SOARES, 2009).

Apesar das excelentes perspectivas acerca do biodiesel e de sua utilização, existem alguns empecilhos que podem limitar sua produção. Na Tabela 3.1 são apresentadas as vantagens e desvantagens relacionadas a produção deste biocombustível.

Tabela 3.1- Vantagens e desvantagens na produção de biodiesel

Aspectos	Vantagens	Desvantagens
----------	-----------	--------------

AMBIENTAIS	Diminuição de gases do efeito estufa;	Maior emissão de NOx em relação ao diesel de petróleo
	Menos emissão de SO ₂ e de particulados	Risco de contaminação do solo, água e do ar com o uso indiscriminado de fertilizantes nas plantações
	Redução da emissão de hidrocarboneto policíclicos aromáticos em 50%.	
	Menor poluição dos oceanos devido a extração e transporte de petróleo	
	Maior biodegradabilidade	
OPERACIONAIS	Pode ser utilizado diretamente em motores diesel de injeção direta	A baixa temperatura (0°C) pode ocorrer o espessamento/congelamento do biodiesel.
	Não comprometem a eficiência e durabilidade do motor, sendo necessárias poucas modificações no mesmo.	Corrosão de componentes de borracha e entupimentos de filtros
	Não inflamável a temperaturas inferiores a 156°C. Não tóxico.	
	Mais seguro por possuir um ponto de inflamação mais elevado (157-182°C).	
	Melhores qualidades lubrificantes	Degradação em armazenamento por longos períodos de tempo
	A possibilidade de utilizar os mesmos postos de abastecimento	
ECONÔMICOS	Utilização de uma grande variedade de matérias-primas, tais como óleos vegetais puros, usados e produtos excedentes de outras indústrias (gorduras animais).	Sua produção ainda não é economicamente competitiva relativamente à do diesel mineral. Cerca de 85% do custo total de operação depende do custo das matérias-primas.
		Dependência da disponibilidade e variações no mercado de óleos vegetais

Fonte: Adaptado de Felizardo (2003).

O Brasil, como outros países, criou um conjunto de incentivos políticos para o biodiesel, a fim de compensar a falta de competitividade nesta cadeia produtiva. O que diferencia as iniciativas de outros países é o uso da produção de biodiesel para a inclusão de pequenos agricultores. No entanto, a iniciativa tem encontrado obstáculos no que diz respeito aos altos custos de transação sobre a gestão de um grande número de pequenas propriedades (NEVES *et al.* 2009). Uma vantagem importante do Brasil na produção de biodiesel é a disponibilidade de áreas agrícolas que podem ser usados para atividades agroenergéticas. A diversidade no plantio de oleaginosas além de favorecer a demanda produtiva, pode favorecer a qualidade do

biodiesel produzido, devido a qualidade do óleo empregado (FRONDEL & PETERS, 2007).

3.4 ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS RESIDUAIS

Os óleos vegetais e gorduras animais são constituídos por moléculas de triacilgliceróis, que são oriundas da combinação de uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo (ácido carboxílico). Os ácidos graxos são unidades fundamentais dos lipídios, são formados por cadeias de átomos de carbono que se liga a átomos de hidrogênio com um radical ácido em uma de suas extremidades. Eles podem se apresentar na forma saturada (onde os carbonos apresentam ligações simples) ou não-saturada (com uma ou mais ligações duplas). No caso de apenas uma dupla ligação na cadeia, o ácido graxo é denominado monoinsaturado, no caso de duas ou mais ligações, chama-se poli-insaturado. Geralmente as gorduras apresentam ácidos graxos saturados em sua composição, já os óleos, apresentam ácidos graxos insaturados. Na Tabela 3.2 são apresentadas as composições de ácidos graxos de alguns óleos vegetais (VISENTAINER, 2003, p.13).

Os óleos vegetais apresentam várias vantagens para uso como combustível, como elevado poder calorífico e ausência de poluentes como o enxofre em suas composições, além de ser uma fonte renovável (PINTO *et al.* 2005).

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis (Ferrari *et al.* 2005). Podem ser usados como matéria-prima os óleos de várias espécies vegetais, como exemplo, soja, coco, algodão e palma. Merece destaque também a semente de girassol, colza, maracujá, polpa de abacate, semente da linhaça, semente de tomate, entre muitas outras sementes vegetais (PARENTE, 2003).

Os óleos ou gorduras de animais também possuem estruturas químicas semelhantes aos óleos vegetais. A diferença está na combinação dos ácidos graxos com o glicerol (PARENTE, 2003).

Além das inúmeras vantagens do biodiesel, a reutilização de óleos e gorduras vegetais residuais de processos de frituras de alimentos tem se mostrado uma ótima alternativa, na medida em que aproveita o óleo vegetal como combustível após a sua

utilização na cadeia alimentar, resultando assim num segundo uso, ou mesmo numa destinação alternativa a um resíduo poluente da produção de alimentos (ALMEIDA *et al.* 2000).

Tabela 3.2- Composição de ácidos graxos em alguns óleo vegetais

Ácido graxo	Oleaginosas (%)			
	Soja	Algodão	Palma	Coco
Laúrico	0,1	0,1	0,1	46,5
Mirístico	0,1	0,7	1,0	19,2
Palmítico	10,2	20,1	42,8	9,8
Estearico	3,7	2,6	4,5	3,0
Oléico	22,8	19,2	40,5	6,9
Linoléico	53,7	55,2	10,1	2,2
Linolênico	8,6	0,6	0,2	0,0

Fonte: Marchetti *et al.* 2007

Alguns centros de pesquisa e empresas vêm investindo no aproveitamento do óleo de soja usado, reutilizando este rejeito que muitas vezes é lançado pelas residências indiscriminadamente no esgoto. Cada litro de óleo contamina um milhão de litros de água, logo a reutilização deste rejeito é de suma importância. Por outro lado, o óleo usado apresenta um alto índice de acidez, que é um parâmetro que influencia na conversão das reações de transesterificação. Uma quantidade de ácidos graxos superior a 0,5% acaba consumindo parcialmente o catalisador, provocando uma reação de saponificação, o que dificulta os passos posteriores do processo de separação e purificação do biodiesel (MARCHETTI *et al.* 2007).

Também existe algum interesse em utilizar o óleo de mamona como matéria prima para a produção de biodiesel, pois a mamona cresce no semi-árido nordestino e pode representar uma fonte alternativa de renda. Entretanto, o biodiesel puro derivado desta matéria-prima apresenta uma alta viscosidade devido a presença de ácido ricinoléico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (OGUNNIYI, 2006).

A soja é a cultura agrícola brasileira que mais cresceu nas últimas três décadas e corresponde a 49% da área plantada em grãos do país. O aumento da produtividade está associado aos avanços tecnológicos, ao manejo e eficiência dos produtores. O grão é componente essencial na fabricação de rações animais e com uso crescente na alimentação humana encontra-se em franco crescimento (MAPA,

2014). Dentre os óleos vegetais mais produzidos no Brasil, o óleo de soja, desponta com uma produção em óleo de 7,2 milhões de toneladas (ABIOVE, 2014).

3.4.1 Óleo de soja

Atualmente a produção de soja (*Glycine Max (L.) Merrill*) domina o mercado mundial de óleo e proteínas vegetais. As razões para tal domínio incluem fatores como, características agrônômicas favoráveis, retornos consideráveis ao produtor e processador, farelo com proteína de boa qualidade para ração animal, produtos comestíveis derivados do óleo de alta qualidade, e um mercado que absorve toda a matéria-prima produzida (FREITAS, 2001).

A soja, apesar de ser considerada principalmente como uma fonte de proteína, constitui um componente importante no esforço de produção de biodiesel, uma vez que já dispõe de uma oferta muito grande de óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém da soja (PARENTE, 2003).

A demanda produtiva de soja no Brasil é de aproximadamente 87 milhões de toneladas, sendo que do total produzido, aproximadamente 46 milhões de toneladas são exportados em grãos, principalmente para a Europa e China, representando 53% da produção. Os outros 47% são esmagados e/ou estocados: cerca de 20% é transformado em óleo, 76% em Farelo, e o restante entra em outras formas de alimentação. Aproximadamente 83% do óleo de soja produzido no Brasil são destinados ao mercado interno (ABIOVE, 2014).

O óleo de soja é o líder mundial representando entre 20 e 24% de todos os óleos e gorduras consumidas no mundo. No Brasil este número se eleva acima de 50% em produtos alimentícios (MOREIRA, 1999).

A soja apresenta um teor de óleo entre 18-20% (TAVARES, 2009). A composição em ácidos graxos do óleo de soja está disposta na Tabela 3.3. O óleo de soja possui predominantemente ácidos graxos insaturados (Linoléico; Linolênico e oléico).

Óleos vegetais com elevados teores de ácidos graxos livres (AGL) não são recomendados para a reação de transesterificação. O ácido graxo livre e teor de umidade são parâmetros essenciais para determinar a viabilidade do processo de transesterificação do óleo vegetal, e a futura produção de biodiesel. Para levar à

reação a conclusão um valor de ácidos graxos livres, inferior a 3% é necessário. Quanto mais elevada for a acidez do óleo, menor é a eficiência da conversão (DORADO *et al.* 2002).

Tabela 3.3- Composição de ácidos graxos no óleo de soja

Ácido graxo	Nº de Carbonos / Nº de insaturações/Local da insaturação	Concentração (%)
Mirístico	C14:0	< 0,5
Palmítico	C16:0	7,0-14,0
Palmitoléico	C16:1 (9)	<0,5
Estearico	C18:0	1,4-5,5
Óleico	C18:1 (9)	19,0-30,0
Linoléico	C18:2 (9,12)	44,0-62,0
Linolênico	C18:3 (9,12,15)	4,0-11,0
Araquidônico	C20:0	< 1,0
Eicosenóidico	C20:1 (5)	< 1,0
Behênico	C22:0	< 0,5

Fonte: ANVISA, 1999.

3.5 MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dentre os principais processos de transformação de óleos vegetais em combustíveis semelhantes ao óleo diesel, destaca-se a pirólise, a microemulsão e a transesterificação (HELWANI *et al.* 2009).

A pirólise ou craqueamento térmico é a conversão de uma substância em outra pela aplicação de energia térmica, na ausência parcial ou total de um agente oxidante (oxigênio), em temperaturas superiores a 400°C, podendo o processo ser ou não catalisado. A pirólise é um processo rápido (em geral, o tempo de residência no reator deve ser de 2 a 5 segundos), e são necessárias elevadas taxas de aquecimento, elevados coeficientes de transferência de calor e massa e altas temperaturas de aquecimento (GÓMES, 2005).

A pirólise de triacilglicerídeos produz um líquido chamado de bio-óleo, que é uma mistura composta por alcanos, alcenos, alcadienos, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos. Possui um elevado teor de água na sua composição e uma densidade mais elevada em relação ao diesel oriundo do petróleo. Seu uso como óleo combustível em motores de combustão por compressão em substituição ao óleo diesel é possível, porém é necessário resolver problemas de corrosão, baixo valor

de aquecimento e reações de polimerização que ocorrem durante o armazenamento (BARRETO, 2009).

As microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis, opticamente isotrópicas e límpidas de óleo vegetal ou óleo diesel, álcool (metanol ou etanol) e um surfactante. Podem ser preparadas a partir de óleos vegetais, ésteres e co-solventes (agente de dispersão), ou a partir de óleos vegetais, álcool e agentes tensoativos, misturado ou não com diesel fóssil. O objetivo desse processo é aumentar a superfície de contato do óleo com o álcool e, com isso, diminuir a alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais (MA & HANNA, 1999).

Fernando & Hanna (2005) relataram que a microemulsões são formadas instantaneamente quando todos os componentes são misturados nas proporções requeridas. É recomendada a adição de substâncias utilizadas para aumentar o índice de cetano (quanto maior o número de cetano, menor o tempo entre injeção do combustível e início da combustão, resultando em melhor qualidade de combustão). Álcoois, tais como metanol, etanol e propanol são utilizados como aditivos de redução da viscosidade, álcoois superiores são utilizados como agentes surfactantes e os nitratos de alquila são usualmente utilizados para melhorar o índice de cetano.

Dentre os processos acima citados, a transesterificação é uma reação química que vem sendo amplamente utilizada para redução da viscosidade dos triacilglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (AL-WIDYAN & ALSHYOUKH, 2002). Nesta reação, o triacilglicerídeo reage com um álcool formando glicerol e uma mistura de ésteres alquílicos (biodiesel).

De acordo com diversos pesquisadores, dentre todas as alternativas, a transesterificação pode ser considerada como o processo mais apropriado, pois o processo é relativamente simples, e os ésteres formados possuem propriedades muito semelhantes às do óleo diesel (FREEDMAN *et al.* 1985; SCHUCHARDT *et al.* 1998; ZHANG *et al.* 1988; PERKINS & PETERSON, 1991).

3.5.1 Transesterificação

O processo químico mais comum para a produção de biodiesel é o da transesterificação, na qual um triacilglicerol reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para formar, ésteres mono-alquílicos (biodiesel) e

glicerol. Esta reação é reversível. A presença do catalisador (ácido ou base) tem como objetivo “acelerar” a reação (DERMIBAS, 2007). A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, os quais podem ser ácidos, básicos ou ainda bifuncionais (MA & HANNA, 1999).

O mecanismo geral da reação de transesterificação é representado por três reações consecutivas, nas quais mono e diacilglicerol são formados como intermediários (Figura 3.1). A estequiometria da reação requer um mol de triacilglicerol para três de álcool. No entanto, excesso de álcool é utilizado para aumentar a conversão em ésteres monoalquílicos. Na reação é formado 3 mols de éster e 1 mol de glicerol (MA; HANNA, 1999). O processo reacional ocorre preferencialmente com alcoóis de baixa massa molecular, como por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico (FERRARI *et al.* 2005).

O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerol e dissolve facilmente o catalisador homogêneo básico), porém a sua toxicidade é um ponto agravante da utilização desse solvente (MA & HANNA, 1999).

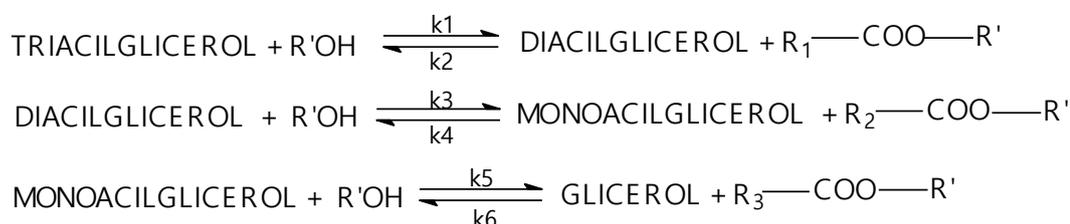


Figura 3.1 - Mecanismo geral da reação de transesterificação (Adaptado de Freedman *et al.* 1986).

Na Figura 3.2 é apresentado o mecanismo global da reação de transesterificação.

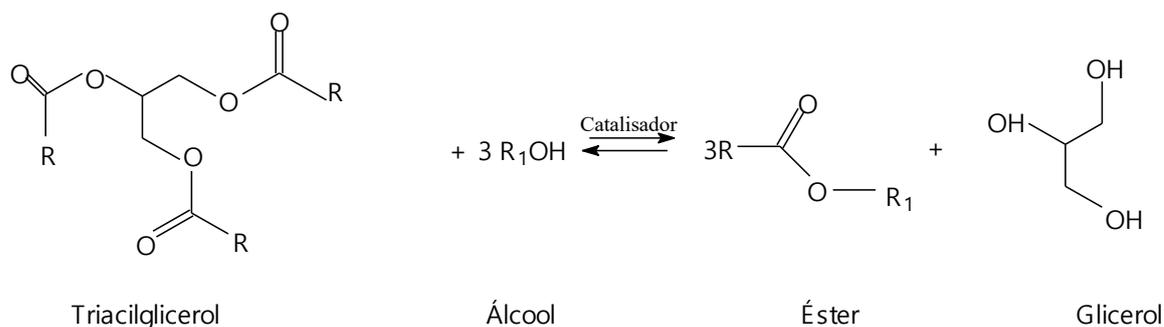


Figura 3.2 – Mecanismo global da reação de transesterificação (Adaptado de SILVA & FILHO, 2010).

A reação de transesterificação pode ser realizada utilizando catalisadores químicos homogêneos (NaOH, KOH, H₂SO₄, etc.) e heterogêneos (CaO, MgO, ZrO₂, TiO₂), bem como enzimas (lipases, esterases, etc). Os catalisadores químicos são classificados como ácidos ou básicos (SIVASAMY *et al.* 2009; WANG *et al.* 2006; AL-ZUHAIR *et al.* 2007)

O catalisador químico homogêneo ácido mais empregado é o ácido sulfúrico, porém, a velocidade da reação empregando este catalisador é lenta quando comparada ao uso de um catalisador químico homogêneo básico, como por exemplo, o hidróxido de sódio. A catálise química homogênea gera bons rendimentos, porém os catalisadores químicos homogêneos básicos apresentam alta sensibilidade à presença de água e ácidos graxos livres, os quais, mesmo em teores reduzidos, afetam o rendimento da reação, pois consomem o catalisador formando sabões (SILVA & FILHO, 2010).

Na Figura 3.3 é apresentado o mecanismo de transesterificação via catálise química homogênea básica. A primeira etapa envolve a formação do íon alcóxido (RO⁻), a partir da reação entre o álcool empregado e o catalisador. Posteriormente, o carbono da carbonila do triacilglicerol sofre um ataque nucleofílico do íon alcóxido, provocando a quebra da ligação dupla da carbonila, e ocasionando a formação de um intermediário tetraédrico, onde a partir do qual é formado diacilglicerol e éster. Este composto intermediário desprotona o catalisador e regenera o álcool do diacilglicerol, o qual se torna apto a reagir novamente, agora com a segunda molécula de álcool. Os diacilgliceróis e os monoacilgliceróis são formados a partir deste fenômeno. O resultado final da reação é a formação de glicerina (C₃H₈O₃) e éster (ROOCR’’’).

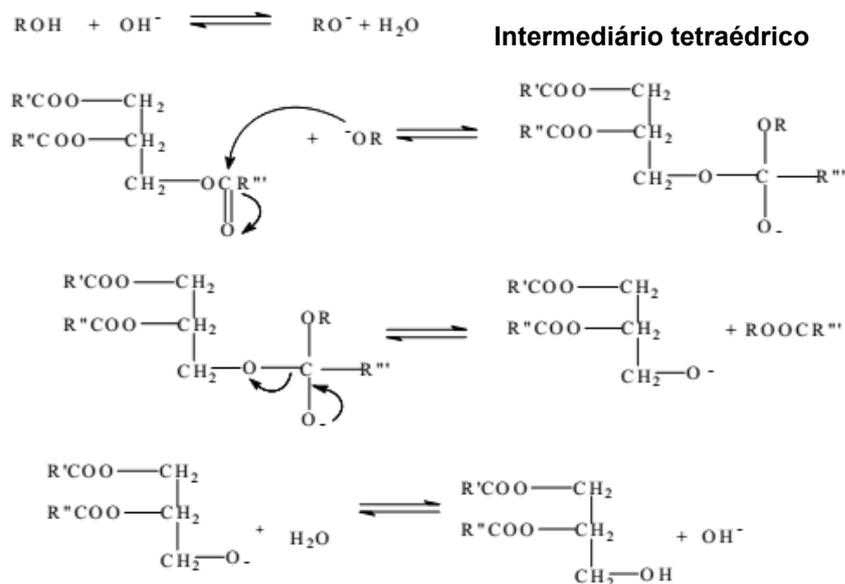


Figura 3.3 – Mecanismo de transesterificação via catálise química homogênea básica (Fonte: Ma & Hanna, 1999)

A eficiência da transesterificação via catálise química heterogênea depende da atividade do catalisador. Três tipos de catalisadores químicos heterogêneos (sólidos inorgânicos) podem ser usados na reação de transesterificação: caráter ácido, básico, ou caráter bifuncional (ácido-básico). A transesterificação via catálise heterogênea, normalmente ocorre a velocidades menores que as homogêneas exigindo condições mais eficientes de reação como temperaturas e pressão altas. Os catalisadores heterogêneos mais pesquisados para reações de transesterificação são os óxidos de cálcio; zinco; magnésio e estrôncio (NGAMCHARUSSRIVICHAJ *et al.* 2008; SILVA FILHO, 2010; ZABETI *et al.* 2009).

A atividade dos catalisadores químicos heterogêneos ácidos, compostos por ácidos de Brønsted-Lowry são capazes de protonar o grupamento carbonila dos ácidos graxos, levando à formação de carbocátions, que por meio de rearranjos e reação com álcool formará água e éster de ácidos graxos. Em contrapartida a atividade catalítica dos catalisadores químicos heterogêneos básicos, compostos por sítios básicos de Brønsted-Lowry, está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool e a superfície do catalisador. Desta forma, os alcóxidos são gerados na superfície do sólido a partir da troca de cátions do catalisador com o hidrogênio do álcool empregado na reação (DI SÉRIO *et al.* 2007).

Nas Figuras 3.4 e 3.5 são apresentados os mecanismos geralmente associados às ações de ácidos e bases de Lewis em reações de transesterificação (YAN *et al.* 2009).

No mecanismo reacional empregando catálise heterogênea ácida pode-se observar que as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador (L- sítio ácido de Lewis). A interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio da carbonila presente no ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, fornece um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário a partir do rearranjo estrutural para estabilização da carga negativa elimina uma molécula de água e o mono-éster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do mono-éster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos ciclos posteriores.

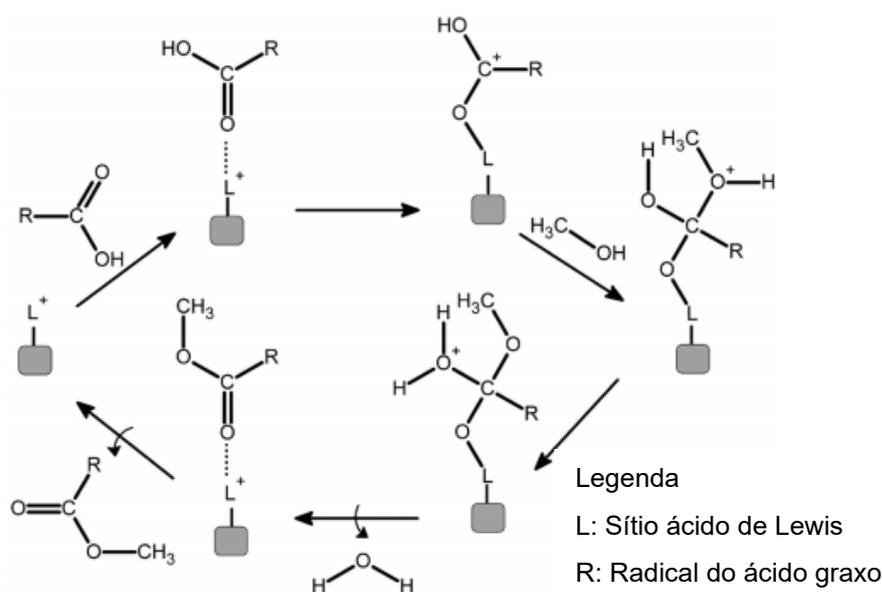


Figura 3.4– Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo (Caráter ácido)- (Fonte: Yan *et al.* 2009)

Na transesterificação empregando catálise heterogênea básica, inicialmente ocorre à interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool, essa interação favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, provocando a formação de um intermediário tetraédrico que dará origem a outra molécula de éster

e um íon alcóxido (R_2-O^-). Posteriormente o íon alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para a reação.

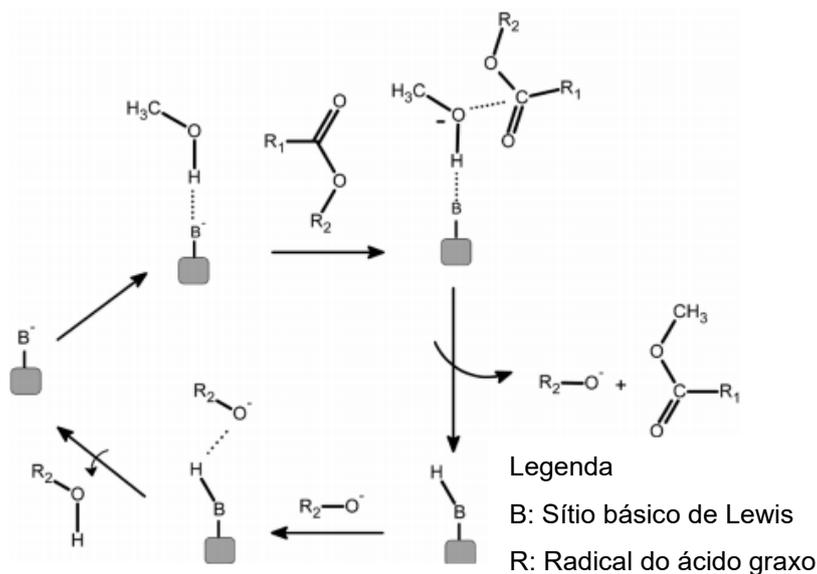


Figura 3.5 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo (Caráter básico) (Fonte: Yan *et al.* 2009)

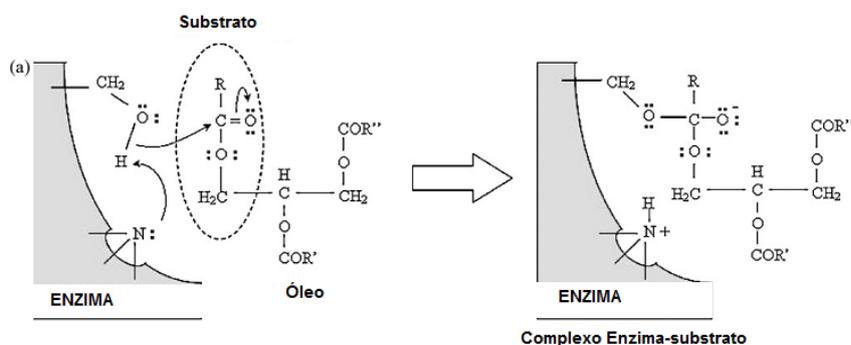
Em geral, os catalisadores heterogêneos sólidos básicos são mais ativos quando comparados com catalisadores ácidos, pois apresentam rendimentos elevados em tempos e temperaturas de reação menores em relação aos catalisadores ácidos (HARA, 2009). A principal vantagem dos catalisadores básicos sólidos é a sua capacidade para realizar a transesterificação de triacilglicerídeos. No entanto, os catalisadores ácidos têm várias vantagens sobre catalisadores básicos, como exemplo, a reação é menos afetada pela presença de água e de ácidos graxos livres (LOTERO *et al.* 2005). Os catalisadores químicos heterogêneos ácidos, dependendo das condições empregadas, são capazes de promover a esterificação dos ácidos graxos livres. Algumas pesquisas estão voltadas para procurar novos catalisadores sólidos que possam ter simultaneamente a passos de reação de esterificação e transesterificação (JACOBSON *et al.* 2008; CORDEIRO *et al.* 2008).

A transesterificação por catálise enzimática utiliza as lipases, enzimas cuja função biológica é de catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos

e glicerol livre. As lipases são facilmente manipuladas, razoavelmente estáveis, frequentemente tolerantes a solventes orgânicos, regioseletivas (FUKUDA *et al.* 2001).

A catálise enzimática permite a recuperação simples do glicerol, a transesterificação de triacilglicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos, a esterificação total dos ácidos graxos livres, e o uso de condições brandas (temperatura e pressão) no processo de transesterificação, tornando-se uma alternativa comercialmente rentável. Nesse tipo de catálise não ocorrem reações indesejáveis com formação de subprodutos, o que reduz gastos com a posterior purificação do produto (KRAUSE, 2008).

O mecanismo de alcoólise catalisada pela enzima esterase consiste nas etapas demonstradas na Figura 3.6. Primeiramente ocorre o ataque nucleofílico para formar o complexo enzima-substrato (ES), onde o nucleófilo é o oxigênio do grupo O-H na enzima (a), em seguida ocorre a transferência do próton do ácido conjugado da amina (N) para o átomo de oxigênio de um grupo alquila do substrato, e uma porção de glicerol é formada (b). Quando o triacilglicerol é o substrato inicial, ocorre a formação de diacilglicerol, considerando que o diacilglicerol é o substrato, então ocorre a formação monoacilglicerol e assim sucessivamente O átomo de oxigênio de uma molécula de metanol é adicionado ao átomo de carbono da C=O da enzima acil intermediária para formar o complexo, enzima álcool-acil (c). Ao final, o átomo de oxigênio do complexo da enzima é eliminado e um próton é transferido do ácido conjugado da amina, resultando no éster metílico de ácidos graxo, ou seja, o biodiesel (d) (AL-ZUHAIR *et al.* 2007).



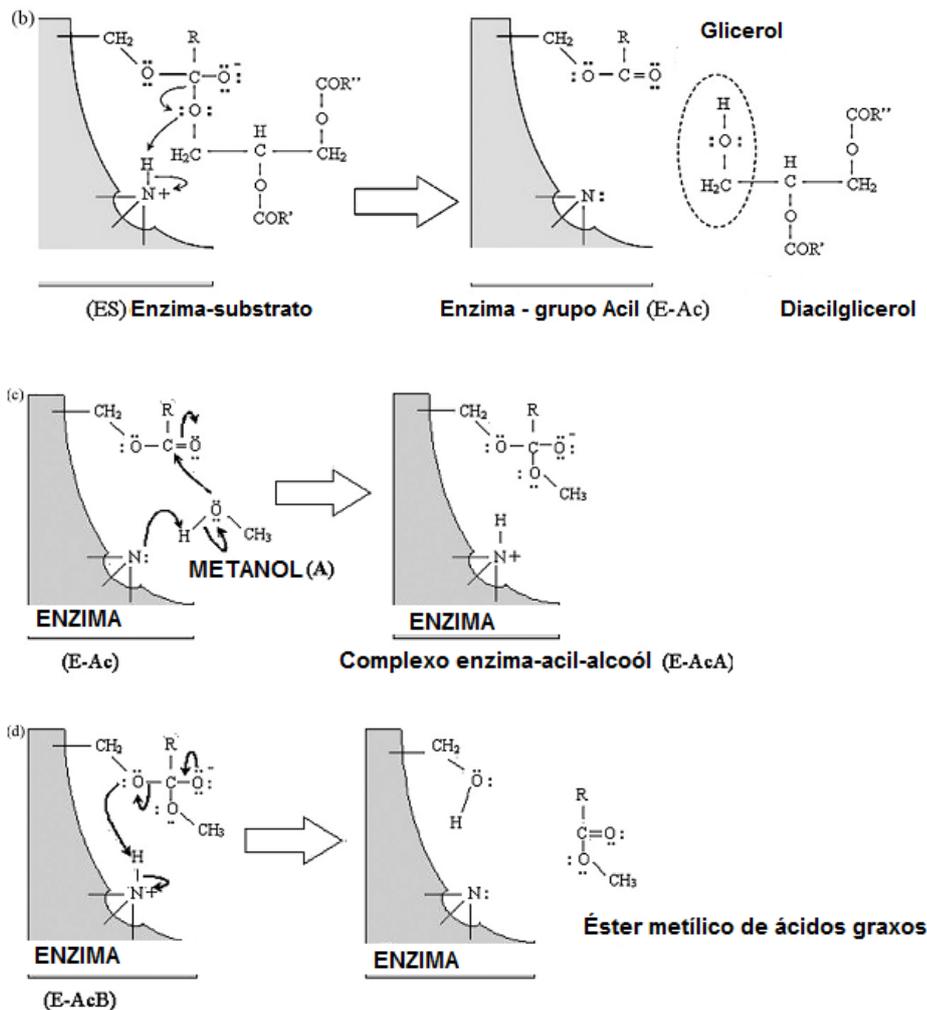


Figura 3.6 – Mecanismo de produção enzimática de ésteres metílicos de ácidos graxos (Adaptado de AL-ZUHAIR *et al.* 2007).

A transesterificação via catálise enzimática apresenta outras vantagens, dentre elas, a inexistência de rejeito aquoso alcalino, a menor produção de outros contaminantes, maior seletividade e bons rendimentos. A principal desvantagem desse processo é o alto custo das enzimas puras, que está relacionado com a disponibilidade de enzimas no mercado e a exigência de tempos reacionais considerados excessivos para um processo industrial. Entretanto a imobilização das enzimas permite a re-utilização de uma mesma enzima mais de uma vez, barateando o processo. No caso da biocatálise em meios não aquosos, a imobilização permite a melhoria da atividade enzimática (CARTONI, 2009; KRAUSE, 2008).

Diante dos inúmeros mecanismos catalíticos para a produção de biodiesel, a catálise heterogênea é promissora, dentre seus benefícios podemos citar:

eliminação das etapas de lavagem para remoção de catalisador do produto, o catalisador pode ser reutilizado, o impacto ambiental é reduzido (baixa formação de resíduo), custos menores em relação a catálise enzimática, altos rendimentos.

Jitputti *et al.* (2006), relataram que o catalisador ácido $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ pode produzir resultados promissores na transesterificação de óleo brutos de palma e coco, com produção em éster metílico de 90,3% e 86,3%, respectivamente. No entanto, quando ZrO_2 não sulfatado foi usado como catalisador, apenas 64,5% (óleo de palma) e 49,3% (óleo de coco bruto) de rendimento em éster metílico foram observados. Isto indica que, eventualmente, a modificação da acidez superficial do óxido metálico é um fator chave na obtenção de elevadas conversões de triglicerídeos.

Furuta *et al.* (2006) avaliaram o desempenho dos catalisadores de tungstênio-zircônia-alumina (TZA) e zircônia-alumina sulfatada (ZAS), que apresentam caráter ácido, na transesterificação do óleo de soja com metanol a 200-300°C usando um reator de leito fixo, sob pressão atmosférica. TZA foi escolhida por apresentar uma alta atividade na transesterificação, em comparação com ZSA. No entanto, os autores não relataram as causas da melhor atividade do catalisador TZA. Temperaturas reacionais elevadas (250°C), e tempo de reação maior (20 horas) foram necessários para alcançar 90% de conversão.

Resultados semelhantes também foram relatados por Park *et al.* (2010) em que o catalisador foi preparado pela impregnação de 10% em massa de óxido de tungstênio (WO_3) em $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Relativamente, baixo rendimento de éster foi obtido (65%) quando a reação de transesterificação foi realizada em menor temperatura (200°C) e curto tempo (10h).

Lopez *et al.* (2005) utilizaram o MgO como catalisador heterogêneo básico com temperatura de ativação de 600°C, e obtiveram 18% de conversão da matéria-prima, triacetina após 8 horas de reação, a razão é atribuída à baixa área de superficial do catalisador.

Vujcic *et al.* (2010) investigaram o óxido de cálcio (CaO) como um catalisador heterogêneo básico e seus efeitos na síntese de biodiesel do óleo de girassol refinado. Primeiramente o CaO foi submetido a ativação térmica nas temperaturas de 500°C e 900°C. As reações de transesterificação foram realizadas utilizando um reator de 2dm³, 200 rpm de agitação, razão óleo/metanol 6:1, e 1% em massa de catalisador. Os rendimentos de éster foram relatados como uma função de

temperatura (60-120 °C), pressão (1-15 bar) e tempo de reação (1,5-5,5 h). Na temperatura de 100°C foi encontrado uma conversão máxima de 91% em éster metílico. Na pressão de 10 bar e temperatura de 80°C, um bom rendimento também foi observado. A ativação do catalisador sob fluxo de ar, levando a formação de sítios básicos fortes foi observada para a ativação a 900°C.

Liu *et al.* (2007) observaram que SrO teve alta basicidade e insolubilidade em metanol, óleo vegetal e ésteres de metílicos, e pode ser um catalisador heterogêneo indicado. Os autores empregaram SrO para a transesterificação de óleo de soja e obtiveram 90% de produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, em 30 minutos; Temperatura de 65°C, com razão molar óleo/álcool de 12:1, e 3% em massa de catalisador. A reutilização do catalisador foi relatada como sendo 10 ciclos.

Nelson *et al.* (1996) conduziram experimentos em batelada e encontraram que a lipase *Candida. Antarctica* foi adequada para reações empregando alcoóis secundários (80% de conversão), assim também para o iso-propanol e 2-butanol. A enzima *Mucor miehei* foi eficiente em reações empregando alcoóis primários de cadeia curta (95% de conversão), como metanol, etanol, propanol e butanol, na presença de hexano como um solvente. Contudo na ausência do solvente, o metanol foi o menos eficiente com um rendimento de éster metílico de 19,4%. O baixo rendimento foi atribuído aos efeitos inibidores causados por metanol sobre a enzima imobilizada. Este foi novamente confirmado por Abigor *et al.* (2000), que relatou a conversão do óleo de palma utilizando metanol e etanol a 15% e 72%, respectivamente. Nouredini *et al.* (2001) avaliaram metanol e o etanol para o transesterificação do óleo de soja na presença de enzima imobilizada obtida de *Pseudomonas fluorescens* e relataram conversões de 67% e 65% para metanol e etanol, respectivamente.

A reação de transesterificação empregando catalisadores heterogêneos pode reverter uma série de problemas reacionais observados na catálise homogênea. Dentre os catalisadores heterogêneos mais estudados estão os óxido metálicos, em especial o óxido de cálcio. Este óxido apresenta alta basicidade, o que o torna ideal para a reação de transesterificação, pois fornecem altas conversões.

3.6 ÓXIDOS METÁLICOS

Os óxidos metálicos são o grupo de catalisadores químicos heterogêneos mais utilizados nas reações de transesterificação, podendo ser ácidos ou básicos. Existem vários óxidos metálicos que têm sido o foco de pesquisas, como os óxidos de cálcio e magnésio (PETERSON; SCARRAH, 1984; ZHU *et al.* 2006; YOOSUK *et al.* 2010), óxido de estrôncio (MOOTABADI *et al.* 2010), e alguns óxidos mistos (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.* 2008) e hidrotalcitas que correspondem a hidróxidos mistos lamelares (ZENG *et al.* 2008). Basicamente, os óxidos metálicos empregados nas reações de transesterificação são aqueles, a base dos metais alcalinos e alcalinos terrosos (ZABETI *et al.* 2009).

Na Figura 3.7 é apresentada a estrutura genérica do produto da reação de óxidos metálicos com metanol, a qual apresenta um cátion que se comporta como ácido de Lewis e os ânions que se comportam como base de Lewis (ZABETI *et al.* 2009).

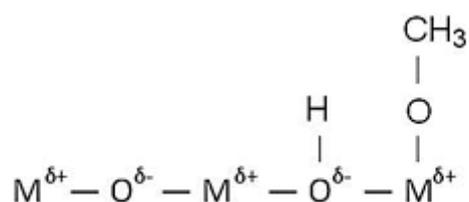


Figura 3.7- Estrutura da superfície do metóxido sobre a superfície de um óxido metálico (Fonte: ZABETI *et al.* 2009)

Na metanólise de óleos vegetais, por exemplo, o óxido possui sítios ativos capazes de adsorver o metanol e, assim, promover a quebra da ligação O-H formando os íons metóxido e cátions hidrogênio (ZABETI *et al.* 2009). O metóxido posteriormente reage com o triacilglicerídeo formando os ésteres metílicos de ácidos graxos (KOUZU *et al.* 2008).

Alguns estudos têm mostrado a eficiência de alguns óxidos metálicos na transesterificação de triacilglicerídeos. Na Tabela 3.4 são apresentados os rendimentos da reação de transesterificação de óleos vegetais empregando diferentes óxidos. Observa-se que para o óxido de estrôncio suportado o rendimento foi de 98,6%, já para o óxido de zinco o rendimento foi baixo. Estudos recentes têm mostrado que catalisadores suportados podem aumentar a capacidade catalítica do catalisador e fornecer maiores rendimentos.

A partir destes dados de rendimento pode-se concluir que, em geral, catalisadores sólidos precisam de um tempo de reação mais longo do que os catalisadores homogêneos. Os catalisadores ácidos sólidos suportados ou não-suportados requerem temperaturas mais elevadas para fornecerem maiores rendimentos em ésteres metílicos. Além disso, catalisadores ácidos sólidos podem ser ativos tanto para transesterificação, quanto para esterificação, e capazes de converter óleos com alta quantidade de ácidos graxos livres.

Todos os óxidos de metais alcalino-terrosos, exceto MgO, fornecem altos teores de ésteres metílicos, a baixas temperaturas reacionais (65°C), e em tempos reacionais moderados. Além disso, a partir da tabela pode ser observado que a alumina é o suporte catalítico mais pesquisado e preferível, em relação a outros suportes para reação de transesterificação. Portanto, a modificação e otimização destes catalisadores, a fim de se obter o catalisador mais ativo para a reação de transesterificação, ou a produção de catalisadores suportados contendo espécies básicas e ácidas são formas recomendadas para encontrar um novo catalisador heterogêneo para substituir os catalisadores homogêneos na produção de biodiesel.

Tabela 3.4– Óxidos metálicos estudados para a produção de biodiesel

CT	OL	MC (%)	RM (A:O)	T (°C)	Tempo (h)	R (%)	Referências
S-SrO ₂	Soja	5%	20:1	120°C	1h	98,6%	Yang Z, Xie W, 2007
ZnO	Soja	5%	55:1	130°C	7h	24%	Garcia <i>et al.</i> 2008
Al ₂ O ₃ /PO ₄ ³⁻	Palma	10%	5:1	200°C	5h	69%	Kaita <i>et al.</i> 2002
TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	Coco	2%	12:1	230°C	8h	86,3%	Chen <i>et al.</i> 2007
ZnO	Palma	3%	6:1	300°C	1h	86,1%	Jitputti <i>et al.</i> 2006
ZrO ₂ suportado em La ₂ O ₃	Girassol	2%	3:1	60°C	5h	84,9%	Antunes; Veloso; Henriques, 2008
Na ₂ MoO ₄	Soja	5%	54:1	NR	3h	95%	Nakagaki <i>et al.</i> 2008

Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /ZnO	Colza	6%	1:1	200°C	8h	93,7%	Delfort <i>et al.</i> 2006
SrO	Soja	3%	12:1	65°C	0,5h	90%	Liu <i>et al.</i> 2007
Ba/ZnO	Soja	NR	12:1	65°C	9h	95%	Xie <i>et al.</i> 2007
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	Jatropha	6%	12:1	70°C	6h	84%	Vyas <i>et al.</i> 2009
CaO	Girassol	3%	13:1	60°C	1,5h	95%	Granados <i>et al.</i> 2007
CaO	Soja	8%	12:1	65°C	2,5h	95%	Liu <i>et al.</i> 2008
CaO	Pinhão-manso	1,5%	9:1	70°C	1,9h	93%	Zhu <i>et al.</i> 2006
CaO	Girassol	3%	41:1	252°C	0,5h	98,9%	Dermibas, 2007

Legenda- CT: Catalisador; OL: óleo vegetal; MC: Massa de catalisador (%); RM (A.O): Razão molar álcool/ óleo; T: temperatura (°C); R: Rendimento; NR: Não relatado.

3.6.1 Óxido de cálcio

O óxido de cálcio (CaO) tem se destacado em pesquisas em busca de bons catalisadores heterogêneos, mostrando bom potencial na reação de transesterificação, pois, além de ser um catalisador passível de ser reutilizado, apresenta, longo tempo de vida, elevada atividade catalítica, em condições moderadas de temperatura (MA & HANNA, 1999), elevada basicidade, baixa solubilidade em álcool, baixo custo e é de fácil manuseio quando comparado com catalisadores homogêneos. Além disto, não é corrosivo e também tem sido visto como um material de uso sustentável (KAWASHIMA *et al.* 2008).

O estudo do CaO como catalisador heterogêneo já ocorre há alguns anos. Em 1984, Peterson & Scarrah relataram o estudo de 28 sistemas de catálise heterogênea para a transesterificação de óleo de colza, dentre eles o uso de CaO, puro e misto (CaO–MgO–Al₂O₃) e os resultados evidenciaram o potencial do CaO como catalisador na transformação de triacilglicerídeos em ésteres metílicos (PETERSON; SCARRAH, 1984).

O CaO pode ser obtido em várias fontes naturais, dentre elas podemos citar, as cascas de ovos ou de moluscos e dolomita (CaCO₃-MgCO₃). Estes materiais, “in natura”, são compostos principalmente de carbonato de cálcio, o qual calcinado pode produzir o óxido de cálcio (WEST *et al.* 2008). A principal fonte de óxido de cálcio é o calcário (mistura de rochas calcínicas/dolomíticas) tendo as vantagens de uma boa disponibilidade e baixo custo de extração e processamento (SOARES, 2007).

O mecanismo de reação para a reação de transesterificação catalisada por CaO tem sido estudada por vários pesquisadores (GRANADOS *et al.* 2007; KOUZU *et al.* 2008; GRYGLEWICZ, 1999).

De acordo com Iizuka *et al.* (1971), a catálise básica do sólido CaO origina-se na superfície do seu ânion oxigênio. O CaO é um óxido de metal alcalino terroso o qual é formado por cristais iônicos, e sua acidez de Lewis do cátion metálico é fraca devido à sua baixa eletronegatividade, assim sendo, o oxigênio conjugado apresenta propriedades básicas fortes.

Como ilustrado na Figura 3.8 o íon metóxido (CH_3O^-) na superfície do catalisador, reage com o grupo carbonila da molécula de triglicerídeo, gerando assim o intermediário tetraédrico alcóxilcarbonil (Etapa 1). Posteriormente, esse intermediário rearranja-se de maneira a formar um ânion diglicerídeo e um éster metílico (Etapa 2). O ânion diglicerídeo é então estabilizado pelo próton presente na superfície do catalisador, o qual é restaurado ao fim do ciclo (Etapa 3). O ciclo continua até que os grupos carbonila do triglicerídeo reajam com íons metóxido, formando assim um mol de glicerol e 3 mols de éster metílicos.

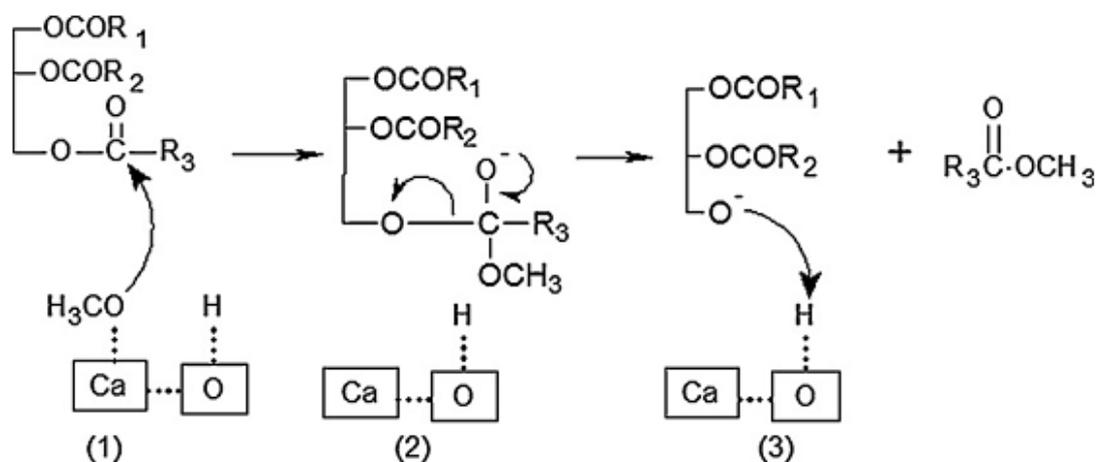


Figura 3.8- Mecanismo de transesterificação catalisado por CaO (Fonte: KOUZU *et al.* 2008; GRANADOS *et al.* 2007; GRYGLEWICZ, 1999)

A pureza do CaO a ser empregado como catalisador na transesterificação é um fator importante. O método de produção e a qualidade da matéria-prima pode determinar a qualidade do CaO obtido.

O óxido de cálcio é obtido a partir da decomposição térmica do calcário. Este processo tem sido estudado há décadas e está comprovado que as condições

experimentais de calcinação, bem como a composição química da matéria-prima, influenciam acentuadamente as propriedades do produto final (SOARES, 2007).

O produto que resulta primeiramente da decomposição térmica do calcário é a cal que pode ser definida como uma mistura de óxidos e hidróxidos provenientes da calcita e dolomita. A temperatura de decomposição da calcita é de aproximadamente 900°C e a dolomita começa a atingi-la entre 500 e 700°C. As condições de tempo e temperatura de calcinação refletirão na pureza do óxido de cálcio obtido (SOARES, 2007).

A obtenção de uma cal de boa qualidade e de características homogêneas está intimamente relacionada à necessidade do conhecimento da cinética de calcinação. Com relação à microestrutura dos materiais, estudos revelam que as propriedades texturais e cristalinas da matéria-prima exercem efeitos significativos sob as condições de produção e qualidade do CaO produzido (SOARES, 2007).

A temperatura de calcinação usual para a produção de CaO a partir da cal é de 700°C. Nessa temperatura é possível eliminar a presença de compostos contendo magnésio, e adquirir uma mistura com maior pureza de CaO (SOARES, 2007).

O óxido de cálcio, assim como outros catalisadores básicos sólidos podem ter os seus sítios catalíticos envenenados pela adsorção de CO₂ do ar e H₂O, como carbonatos e grupos hidroxilas do meio ambiente (HATTORI, 1993). Todavia o tratamento térmico do CaO pode solucionar esse problema, bem como aumentar a atividade catalítica do CaO pela remoção de carbonatos e grupamentos hidroxila da superfície (GRANADOS *et al.* 2007). Na Tabela 3.5 é descrito a influência dos métodos de preparação, bem como ativação térmica do CaO na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Pode-se observar que para o catalisador CaO não suportado, o melhores rendimentos foram obtidos para a calcinação como método de preparação (94%). O tratamento hidrotérmico também forneceu um alto rendimento, entretanto é um processo mais dispendioso em relação a ativação térmica, uma vez que é necessário o aquecimento e utilização da água. O CaO impregnado com lítio e fluoreto de potássio forneceram rendimentos de 94,9 e 96,8%, respectivamente. Entretanto a técnica mais recomendada por fornecer altos teores em ésteres de ácidos graxos e apresentar substancial menor custo, é a calcinação.

Tabela 3.5 - Influência da ativação térmica do CaO na reação de transesterificação

Catalisador	Método de preparação	Técnica	Produção	Referências
CaO	Calcinação	700°C	94%	Granados <i>et al.</i> 2007
CaO	Calcinação	900°C	91%	Vujicic <i>et al.</i> 2010
CaO	Calcinação	900°C	93%	Zhu <i>et al.</i> 2006
CaO	Hidrotérmica	HC (800 °C)	93,3%	Yoosuk <i>et al.</i> 2010
CaO/Li	Impregnação	IU (Li)	94,9%	Meher <i>et al.</i> 2006
CaO/KF	Impregnação + Calcinação	(KF) + (600 °C – 4 h)	96,8%	Wen <i>et al.</i> 2010

HC - Hidratação + Calcinação; IU- Impregnação a úmido

Na busca por tentar aumentar o desempenho do CaO como catalisador, muitos pesquisadores tem buscado carregá-los com substâncias com o intuito de aumentar sua atividade. MACLEOD *et al.* (2008) testaram uma série de sais alcalinos, nitratos de lítio, sódio e potássio, na dopagem do CaO para transesterificação de óleo de colza, em que os catalisadores foram secos a 110°C durante 3h e posteriormente calcinados a 600°C por 5h. Foram obtidas conversões de 100% para os catalisadores Na/CaO e K/CaO e de 99% para o Li/CaO, em 3h de reação empregando 5% (m/m) de catalisador.

O CaO também pode ser utilizado misturado a outros óxidos como catalisador para reação de transesterificação. Na transesterificação do óleo de Palma, o CaO calcinado a 800°C e com 10% em massa de dolomita (CaCO₃, MgCO₃), forneceu conversão de 96% em ésteres metílicos em 3h, 60°C; e razão molar óleo/metanol de 50:1 (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.* 2007).

Em estudos realizados por NAKATANI *et al.* (2009) mostraram que usando conchas de ostra (25% em massa) termicamente tratadas a 700°C, foi possível obter rendimento acima de 70%, sendo que em 5h obteve-se 98,4% de pureza. WEI *et al.* (2009) obtiveram rendimento de 95% em 3h de reação, a 65°C e razão molar de 9:1. Empregando 3% em massa de casca de ovo calcinada a 1000°C.

Outro mecanismo que busca aumentar a eficiência do CaO é suportá-lo em outros compostos. UMDU *et al.* (2009) usaram CaO e MgO suportados por Al₂O₃ como catalisadores heterogêneos e observaram que os CaO e MgO suportados

apresentaram atividades muito maiores que a Al_2O_3 pura e que a atividade do CaO suportado foi maior que a do MgO suportado. Entre os sistemas catalíticos testados, o CaO/ Al_2O_3 , com carga de 80% (m/m) obteve a maior conversão (97,5%) em 4h de reação e razão molar óleo/metanol de 30:1.

No que se refere aos catalisadores sólidos, a remoção das espécies cataliticamente ativas no meio de reação é sempre a principal preocupação, por isso quanto maior a lixiviabilidade do sólido menor é a viabilidade dele ser utilizado como catalisador heterogêneo (GRYGLEWICZ, 1999).

No caso do CaO, Gryglewicz (1999), e Granados *et al.* (2009); observaram que o CaO é pouco lixiviável, entretanto este fator é dependente do tempo de residência do catalisador no meio reacional. Além disso, sua solubilidade em metanol é baixa (0,035%). Em suma, os estudos concluem que apesar de pequena há lixiviação no uso do CaO como catalisador heterogêneo na transesterificação de triacilglicerídeos, porém ele ainda desempenha um papel vantajoso em relação ao uso da rota catalítica homogênea (GRYGLEWICZ *et al.* 1999).

Veljkovic *et al.* (2009), estudaram o efeito da ativação térmica do CaO comercial sobre a reação de transesterificação do óleo de girassol. Os autores realizaram a ativação térmica do CaO nas temperaturas de 300, 500, 550, 600, 700 e 900°C, durante 2 horas. Todos os catalisadores obtidos foram submetidos a reação de transesterificação, empregando razão molar óleo/metanol de 6:1, temperatura reacional de 60°C, 1% em massa de catalisador, e 120 minutos de reação. Os autores observaram que a temperatura ótima de ativação foi 550°C, onde foi obtida a maior produção de ésteres (aproximadamente 95%). Os resultados indicam que a temperatura de calcinação influenciou fortemente a quantidade de sítios ativos, mediante a remoção de partículas que envenenam o catalisador (Água e carbonato) (GRANADOS *et al.* 2007).

3.6.2 O Processo de transesterificação

A reação de transesterificação pode ser realizada via catálise homogênea heterogênea ou enzimática. Destas, a catálise homogênea é a mais empregada devido ao seu baixo custo, utilização simples, baixo tempo de reação. Os catalisadores homogêneos, amplamente utilizados são os alcalinos, como o

hidróxido de sódio (NaOH) e potássio (KOH), eles são facilmente solúveis em metanol, formando metóxido de sódio e potássio, respectivamente. A vantagem da catálise homogênea na reação de transesterificação para a produção de biodiesel é a produção de ésteres metílicos, que permite a obtenção de rendimentos elevados em condições reacionais amenas (BORGES; DÍAZ, 2012).

A catálise homogênea apresenta algumas desvantagens tais como, necessidade de uma matéria-prima de elevada pureza na reação de transesterificação, os triglicerídeos e álcool devem ser anidros, de forma a impedir reações indesejáveis de saponificação (formação de sabão). A formação de sabão consome o catalisador e diminui os rendimentos de éster. Além disso, o sabão formado durante a reação evita a separação de glicerol do biodiesel (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008).

A produção de biodiesel em escala industrial, por transesterificação de óleos vegetais utilizando catálise homogênea (Figura 3.9), mostra grandes desvantagens, como o alto custo de produção, principalmente nas etapas que envolvem os processos de lavagem e purificação. Para atender a qualidade estipulada do biodiesel, é necessária uma remoção eficiente do glicerol, entretanto a remoção é difícil e o processo de separação precisa de melhorias. Além, disso quantidades elevadas de água são necessárias nas etapas de lavagem e purificação, e o tratamento das águas residuais aumenta o custo global do processo (HAGEN, 2006).

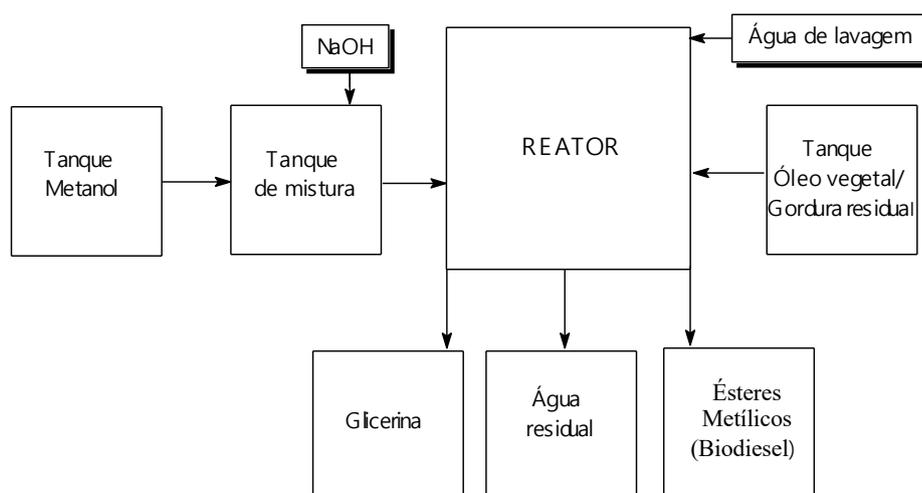


Figura 3.9- Fluxograma de produção de biodiesel a partir da catálise homogênea

As desvantagens apresentadas na reação de transesterificação utilizando catálise homogênea comprometem a eficiência do processo, e o tornam mais dispendiosos, diante disto, a busca por mecanismos que minimizem esses problemas, têm motivado intensa pesquisa. Os métodos de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos suprem as deficiências encontradas em uma catálise homogênea.

A síntese do biodiesel por catálise heterogênea tem sido fortemente estudada. Esta alternativa oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, uma vez que facilita a purificação dos mono-ésteres metílicos, permite que se recicle o catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes, além de facilitar consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Diversos sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel e o desempenho destes materiais como está relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (DI SÉRIO *et al.* 2007).

Na catálise heterogênea o catalisador constitui uma fase separada dos reagentes, sendo em geral um sólido, enquanto os reagentes e produtos se distribuem em uma ou mais fases fluidas (FIGUEIREDO *et al.* 1988).

A produção de biodiesel empregando catalisadores heterogêneos necessita de um menor número de operações unitárias (Figura 3.10). A simples separação e purificação do produto, associado à falta de necessidade da etapa de neutralização, são exemplos de algumas vantagens do processo (JANAUM; ELLIS, 2010). Uma desvantagem da catálise heterogênea é o maior custo dos catalisadores em comparação com os catalisadores homogêneos.

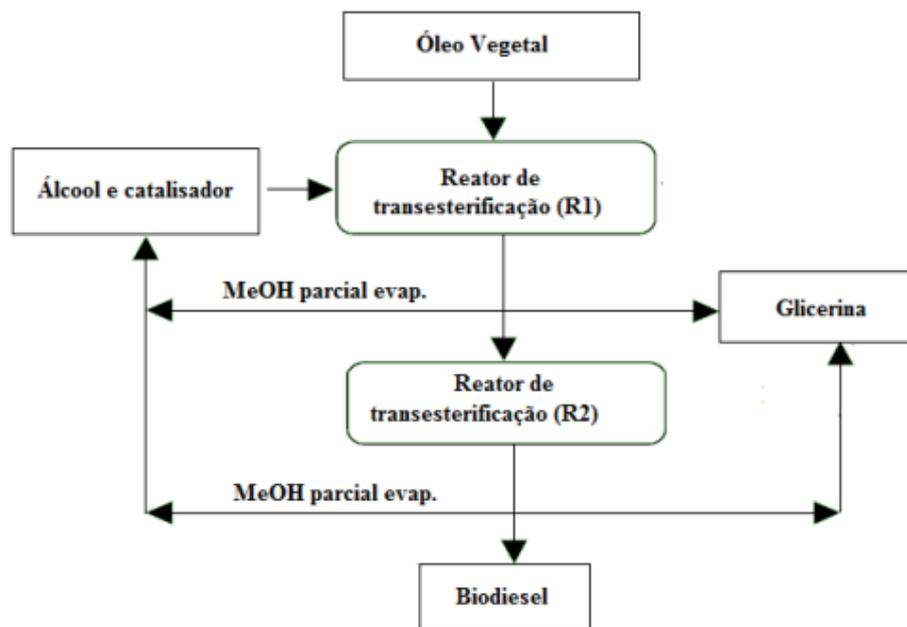


Figura 3.10- Fluxograma simplificado de produção de biodiesel a partir da catálise heterogênea (BOURNAY *et al.* 2005)

A transesterificação por catálise enzimática utiliza as lipases, enzimas cuja função biológica é de catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e glicerol livre (KRAUSE, 2008).

A catálise enzimática permite a recuperação simples do glicerol, a transesterificação de triacilglicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos, a esterificação total dos ácidos graxos livres, e o uso de condições brandas (temperatura e pressão) no processo de transesterificação, tornando-se uma alternativa comercialmente rentável. Nesse tipo de catálise não ocorrem reações indesejáveis com formação de subprodutos, o que reduz gastos com a posterior purificação do produto (KRAUSE, 2008).

A transesterificação via catálise enzimática apresenta outras vantagens, dentre elas, a inexistência de rejeito aquoso alcalino menor produção de outros contaminantes, maior seletividade e bons rendimentos. A principal desvantagem desse processo é o alto custo das enzimas puras, que está relacionado com a disponibilidade de enzimas no mercado e a exigência de tempos reacionais

considerados excessivos para um processo industrial (CARTONI, 2009; KRAUSE, 2008).

Entretanto a imobilização das enzimas permite a re-utilização de uma mesma enzima mais de uma vez, barateando o processo. No caso da biocatálise em meios não aquosos, a imobilização permite a melhoria da atividade enzimática (CARTONI, 2009; KRAUSE, 2008).

3.6.3 Fatores que afetam a reação de transesterificação

A reação de transesterificação pode ser influenciada pelas matérias-primas (óleos e gorduras, alcoóis), pelas condições operacionais, como, a temperatura, razão molar óleo/álcool, tipo de álcool empregado, tempo de reação, agitação, umidade e teor de ácidos graxos livres, bem como pelo tipo de catalisador empregado.

3.6.3.1 Óleos e Gorduras

Os ácidos graxos livres (AGL) são ácidos mono-carboxílicos saturados ou insaturados que ocorrem naturalmente nos óleos vegetais e gorduras. Uma grande quantidade de ácidos graxos livres representa a um alto índice de acidez no óleo ou gordura. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) os ácidos graxos livres devem obedecer a um limite desejável em óleos comestíveis (0,5 mg KOH/g).

O processo de formação de ácidos graxos livres ocorre pela oxidação hidrolítica do triacilgliceróis, ácidos graxos ou ésteres, de acordo coma Figura 3.11. Cabe agregar ainda que os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação tanto hidrolíticas como oxidativas (ARELLANO, 1993).

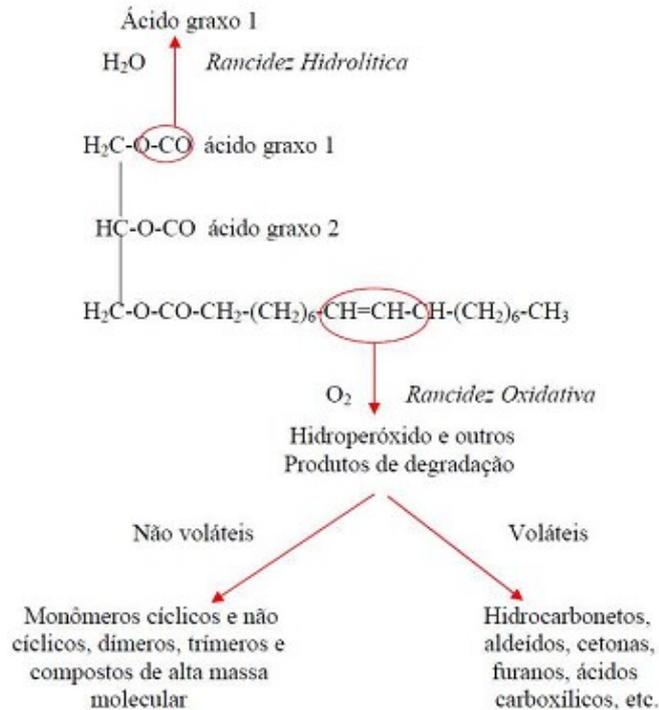


Figura 3.11– Processo de degradação do óleo de fritura (ARELLANO, 1993)

Segundo Freedman *et al.* (1984) para utilização em reações de transesterificação, óleos e gorduras devem ter um valor do índice de acidez inferior a 1 mg KOH/g de óleo e ainda, conter menos de 0,3% (m/m) de água. Mesmo com estes parâmetros acima desta especificação, é possível a obtenção de biodiesel, porém a conversão da reação é reduzida e há uma maior desativação do catalisador devido produção de sabão. Os valores da acidez podem ser corrigidos no óleo antes da produção do biodiesel se a acidez for superior a 2 mg KOH/g.

Impurezas presentes no óleo afetam consideravelmente o rendimento da reação. Na reação de transesterificação do óleo cru a conversão é de 67-81% e do óleo refinado entre 95-98%, esta diferença está associada à presença de ácidos graxos livres e outras impurezas presentes no óleo cru, interferindo também nas etapas de separação do glicerol (FREEDMAN *et al.* 1984).

3.6.3.2 Alcoóis

Diversos álcoois podem ser utilizados nas reações de transesterificação de óleos vegetais e gorduras, porém os melhores resultados têm sido obtidos com

alcoóis de cadeia curta (KNOTHE *et al.* 2005). Em estudos realizados por Abreu *et al.* (2004) utilizando metanol, etanol e propanol em reações de transesterificação, empregando catalisadores de complexos metálicos e H₂SO₄, verificou-se a maior conversão para metanol e etanol, que foi de 1,4 e 1,0%, respectivamente. Já os demais alcoóis não apresentaram nenhuma conversão para a reação estudada.

Dentre os alcoóis empregados em reações de transesterificação, o metanol é o mais utilizado. O metanol vem sendo mais usado, pois apresenta muitas vantagens, entre elas: o fato de ser facilmente obtido comercialmente e com menor teor de água que o etanol, sua rota industrial utiliza equipamentos menores e apresenta um menor consumo energético, sendo mais econômica e com maior produtividade quando comparada às condições da rota etílica, fornece maior velocidade reacional e separação espontânea dos ésteres metílicos da glicerina, além disso, as características físico-químicas como tamanho da cadeia e polaridade influenciam na utilização desse álcool. No entanto, é importante ressaltar que o metanol apresenta elevada toxicidade frente aos outros álcoois como etanol, propanol e butanol (DERMIBAS, 2005; BALAT & BALAT, 2010).

O etanol possui uma cadeia carbônica maior que a do metanol, dificultando a sua separação da glicerina, pois sua miscibilidade é maior, prejudicando a separação das fases. Entretanto, por possuir um átomo de carbono a mais em sua cadeia, os ésteres etílicos elevariam o número de cetano, otimizando a combustão nos motores a diesel. Além disso, o inconveniente do etanol é a presença de água, que prejudica na transesterificação, e que pode ser evitado usando o etanol anidro, cuja produção industrial já está bastante consolidada no Brasil (PARENTE 2003).

A rota metílica também apresenta algumas desvantagens, pois embora possa ser obtido a partir da biomassa, o metanol é tradicionalmente obtido de fontes fósseis, sendo que, uma eventual alta na demanda por etanol não poderia ser suprida pelo atual ritmo de produção industrial brasileira (CANDEIA *et al.* 2006).

Do ponto de vista econômico, o etanol se sobressai frente ao metanol, pois o Brasil se destaca como o segundo maior produtor mundial de cana de açúcar. No entanto, sua aplicação nos processos tecnológicos para produção de biodiesel requer a utilização do etanol anidro, o que encarece os custos da produção deste álcool e, por sua vez, o processo de produção de biodiesel utilizando o etanol. O custo envolvendo a remoção de água do etanol associada a menores conversões

observadas para esse álcool na reação de transesterificação fez com que o metanol se tornasse a melhor alternativa para a produção de biodiesel (CAVALCANTI, 2010).

3.6.3.3 Relação molar álcool/óleo

Uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento da reação é a razão molar álcool/óleo utilizada na reação de transesterificação. De acordo com a estequiometria da reação, são necessários três mols de álcool e um mol do triacilglicerol para que sejam obtidos três mols de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol (MA & HANNA, 1990). A transesterificação é uma reação em equilíbrio, portanto exige um excesso de álcool para direcionar a reação no sentido de formação dos ésteres. Para uma máxima conversão de ésteres, é recomendado que a relação molar seja maior ou igual a 6:1 (MEHER *et al.* 2004).

A razão molar álcool/óleo interfere significativamente na extensão da reação de transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação de ésteres e glicerol, e em contrapartida pode dificultar a sua separação do glicerol (MA & HANNA, 1990; GARCIA, 2006).

Entretanto, uma alta razão molar de álcool/óleo interfere na separação da glicerina, devido ao aumento na solubilidade. Embora, a relação molar não interfere no índice de acidez, no índice de peróxidos, no teor de sabões e no índice de iodo dos ésteres metílicos produzidos (GARCIA, 2006).

Altas relações molares resultam em boa conversão a éster em tempos reduzidos (MA & HANNA, 1990). Nye & Southwel (1983) encontraram a melhor condição para a metanólise de óleo usado de soja com 1% de NaOH ou KOH, usando a relação molar álcool e óleo de 6:1. Quando existe no óleo uma alta concentração de ácidos graxos livres, uma relação de 15:1 é necessária usando a catálise ácida.

Além disso, muitos autores vêm variando os fatores que afetam as reações para encontrar a condição ótima da reação, ou seja, aquela na qual a conversão se aproxime de 100% (Tabela 3.6).

Tabela 3.6- Influência da razão molar óleo/metanol na reação de transesterificação

RM	Óleo/Gordura	Rendimento (%)	Referências
6:1	Coco	99,5	Tanaka <i>et al.</i> (1981)
6:1	Sebo bovino	80	Zhang (1994)
6:1	Soja	98	Freedman <i>et al.</i> (1984)
10:1	--	87	Lopes & Cruz (2004)
10:1	--	87	Lopes & Cruz (2004)
12:1	Milho	95	Saad, 2005.
12:1	Soja	99	Morais <i>et al.</i> (2011)
6:1	Palma	97,3	Leevijit <i>et al.</i> (2008)

RM: Razão Molar

3.6.3.4 Temperatura e Tempo de reação

A temperatura de reação é um fator importante na reação de transesterificação, pois influencia na velocidade de reação, deve estar abaixo da temperatura de ebulição do álcool na pressão atmosférica (FEUGE, 1949). Em altas pressões e temperaturas podem ocorrer processos de degradação oxidativa ou hidrolítica no óleo vegetal, alterando as suas propriedades físico-químicas, além de favorecer a reação de saponificação (RHAMADAS *et al.* 2005).

Freedman *et al.* (1984) avaliaram o efeito da temperatura de reação de transesterificação do sistema óleo de soja – metanol – NaOH. Foram obtidos rendimentos de ésteres metílicos de 94, 87 e 64% nas temperaturas de 60, 45 e 32°C, respectivamente. Quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação devido a diminuição da viscosidade do óleo.

No entanto, Leung & Guo (2006) aumentaram a temperatura de reação para além do nível ideal e observaram a diminuição da produção de biodiesel. Devido à maior temperatura de reação, ocorre a aceleração da saponificação dos triacilgliceróis.

Freedman *et al.* (1986) observaram o aumento na conversão em ésteres de, quando existe um aumento no tempo de reação. A reação é lenta no início, devido à mistura e dispersão de álcool e óleo. Após isto a reação prossegue muito rapidamente, no entanto, a conversão máxima do éster foi observada em 90 min. Um aumento no tempo de reação não aumentaria o rendimento do produto (LEUNG; GUO, 2006). Além disso, o maior tempo de reação leva para a redução do produto final (biodiesel) devido a reversibilidade da reação de transesterificação, resultando em perda de ésteres, bem como a formação de sabão (MA *et al.* 1998).

Ma & Hanna (1999) estudaram o efeito do tempo reacional no processo de transesterificação do sistema sebo bovino – metanol. No primeiro minuto da reação, ela se apresentava muito lenta devido à agitação e dispersão do sebo bovino. Enquanto que, de 1 a 5 minutos, a reação se mostrou rápida. A máxima produção de biodiesel foi alcançada em aproximadamente 15 minutos da reação.

3.6.3.5 Agitação

A agitação é um processo que auxilia a transferência de massa e auxilia a realização dos processos químicos e processamentos físicos em diferentes aplicações (NAZÁRIO, 2014).

A agitação vigorosa é um aspecto importante para a obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura álcool/óleo vegetal para que a transesterificação proceda eficientemente. No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerol no meio reacional. Este fenômeno pode implicar em uma coalescência muito lenta do glicerol e, conseqüentemente, maior será o tempo requerido para separação do mesmo. Uma agitação muito forte pode propiciar a formação de sabão, formando uma emulsão de difícil separação (VAN GERPEN *et al.* 2004).

KILIÇ *et al.* (2013) produziu biodiesel de mamona obtendo rendimentos de 99,81% com velocidade de agitação magnética de 600 rpm, tempo de 10 minutos, temperatura de 65°C, catalisador KOH (1,5% em massa) e razão molar óleo/álcool de 1:7 utilizando metanol.

Yeong & Park (2009) otimizaram o efeito de agitação e mistura para o processo de produção de biodiesel de mamona utilizando tempo de reação de 40 minutos, temperatura de 35,5°C, razão molar óleo/álcool de 1:8. Utilizaram um planejamento fatorial completo 2³ e obtiveram rendimento de até 92%.

Silva *et al.* (2009) estudou o efeito da mistura na produção de biodiesel de mamona via etanolise, usando razão molar óleo/álcool de 1:16, concentração de catalisador NaOH (1% em massa), temperatura de 30°C, durante 30 minutos de reação, obtendo como melhor resultados um rendimento de 99,0%.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS

As propriedades catalíticas de um material são dependentes das suas propriedades texturais, como a área específica, volume, tipo e distribuição de poros. Além das propriedades texturais, a estrutura química na superfície de um catalisador exerce grande influência na sua capacidade de catálise. Estas propriedades podem ser ativadas ou melhoradas mediante a aplicação de técnicas físicas e/ou químicas no catalisador. Desta forma, a caracterização dos catalisadores torna-se importante, uma vez que sua aplicação e eficiência industrial se baseiam tanto em suas características texturais, como em sua estrutura química (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de informações estruturais e químicas de diferentes tipos de amostras sólidas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Entre as funções dos microscópios eletrônicos está a observação dos aspectos morfológicos de sólidos.

A técnica de MEV apresenta alta resolução espacial, permitindo a determinação qualitativa da composição química elementar de compostos com diâmetro de partículas variando de 20 a 50 Å. O material pode ser visualizado durante a análise, propiciando assim a correlação entre a composição química e a morfologia da amostra. A micro-análise é a técnica utilizada para identificar e

quantificar os elementos químicos presentes na amostra (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Em um microscópio eletrônico de varredura ocorre a emissão de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (Eletrodo negativo) mediante a aplicação de uma diferença de potencial (DDP) que pode variar de 0,5 a 30kV. A variação da DDP provoca a aceleração dos elétrons, e conseqüente aquecimento do filamento de tungstênio. Em seguida, um eletrodo positivo atrai fortemente os elétrons gerados, aumentando sua velocidade. Lentes eletromagnéticas direcionam o feixe de elétrons em direção à abertura da lente objetiva, responsável pelo ajuste do foco dos feixes antes que estes atinjam a amostra analisada (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Ao atingir a amostra, os elétrons são difratados com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Posteriormente, a lente objetiva fornece a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; DOURADO, 2006).

A técnica de MEV tem sido muito utilizada na determinação da composição e comportamento morfológico de catalisadores. Ritchie & Xu (1990) estudaram o comportamento morfológico do CaO obtido do CaCO₃, empregando a técnica de MEV. A micrografia de uma amostra padrão preparada a partir carbonato de cálcio aquecido a 920°C durante 10 horas é mostrada na Figura 3.12-a. Pode ser visto que o óxido de cálcio é formado por aglomerados de pequenas partículas de CaO, que variam consideravelmente em tamanho. Se o carbonato de cálcio é aquecido a temperaturas mais elevadas ou durante tempos prolongados, o efeito provocado é o aumento do tamanho do aglomerado, como mostrado na Figura 3.12-b, que é uma micrografia do CaO preparado por aquecimento de carbonato de cálcio a 1080°C durante 4 h.

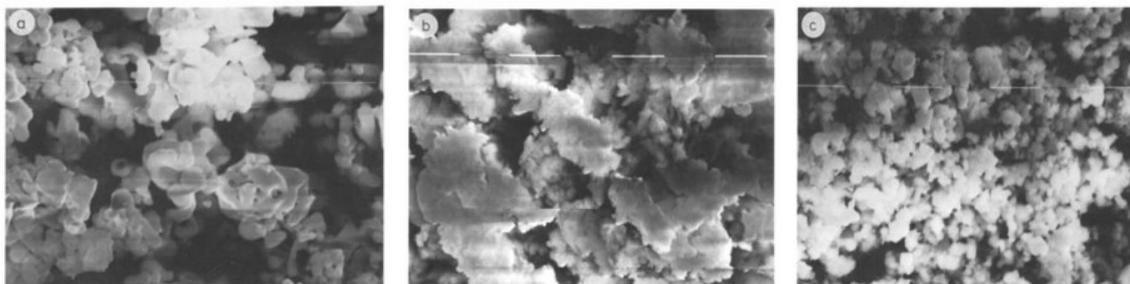


Figura 3.12- As micrografias eletrônicas de varredura do CaO (a) preparado por calcinação do carbonato de cálcio, durante 10h a 920°C; (b) preparado por calcinação de carbonato de cálcio durante 4 horas a 1080°C; (c) após a hidratação em água a 25°C (RITCHIE; XU, 1990).

Os autores também estudaram o efeito da hidratação do CaO e foi observado que as partículas de hidróxido de cálcio formadas pela reação do CaO com a água são muito menores do que as partículas de óxido de cálcio que lhe deram origem, como mostrado na figura 3.12-c. Isto se deve ao fato das pequenas partículas de CaO serem desfeitas quando o material é agitado na presença de água, formando partículas menores de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (RITCHIE; XU, 1990).

3.7.2 Determinação da área superficial por Fisissorção de Nitrogênio (N_2)

A fisissorção de N_2 é um dos métodos mais antigos para a determinação da área superficial de sólidos e consiste na medida de adsorção física de um gás inerte, como o N_2 , pode ser feita por um único ponto ou por vários pontos da amostra. A acessibilidade, associada a área superficial, dos reagentes à superfície catalítica é de extrema importância na seleção dos materiais sólidos que funcionam como catalisadores em reações heterogêneas (WEBER, 2007; OLIVEIRA, 2008).

Esta técnica foi proposta no ano de 1938 quando os pesquisadores Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, e Edward Teller propuseram um método de determinação da área específica de sólidos por unidade de massa. Devido a esta descoberta, a técnica recebeu o nome BET, como referência aos pesquisadores (CIOLA, 1981).

Para determinar a área superficial, amostras de sólidos são pré-tratadas sob aquecimento e vácuo ou fluxo de gás para remoção de contaminações adquiridas da exposição ao meio ambiente. Em seguida o sólido é resfriado sob vácuo, e

submetido a exposição de N₂ (Adsorbato) com aumentos de pressões controlados à temperatura constante. Após cada dosagem de adsorbato a quantidade de gás adsorvido é medida (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; SHAWN, 1975).

O volume de N₂ adsorvido a cada pressão a uma temperatura constante define uma isoterma de adsorção, da qual a quantidade de gás exigida para formar uma única camada sobre a superfície externa do sólido e seus poros é determinada. A área superficial pode ser calculada a partir da quantidade de adsorbato observado na camada mais externa do sólido. À medida que a adsorção continua a espessura da camada adsorvida aumenta. O processo deve continuar até o ponto de condensação volumétrica do gás de análise (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; SHAWN, 1975).

Em seguida o processo de dessorção deve começar ao passo que a pressão é sistematicamente reduzida resultando na liberação das moléculas adsorvidas. Assim como no processo de adsorção, a variação na quantidade de gás na superfície do sólido é quantificada. Estes dois conjuntos de dados descrevem as isotermas de adsorção e dessorção. As análises das formas das isotermas revelam informações sobre as características da superfície e dos poros do material (WEBER, 2007; OLIVEIRA, 2008).

A isoterma obtida por BET utiliza a seguinte equação para representar dados experimentais:

$$\frac{p}{V} (p_o - p) = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_o} \quad (1)$$

Onde: V é o volume de gás absorvido à pressão p ; p_o é a pressão de vapor saturada do adsorbato à temperatura de absorção; V_m é capacidade da monocamada; C é a constante relativa às energias de adsorção e liquefação do gás.

Para a isoterma BET é considerado adsorção em multicamadas (Equação 1), na qual foi determinada a partir da modificação da isoterma de Langmuir. As demais considerações relacionadas a uniformidade da superfície, distribuição de sítios e influência desprezível dos sítios vizinhos são as mesmas que para a isoterma de Langmuir para monocamada. A energia da monocamada, porém, é diferente daquela

para a segunda e para as demais camadas, as quais são equivalentes à energia de liquefação (RUTHVEN, 1984).

A variação da pressão parcial de N_2 e a formação da monocamada do gás inerte no sólido, torna possível a obtenção do volume do gás na superfície a partir da equação de BET. A partir do volume do gás adsorvido pode ser calculado o número de moléculas de gás (n_m) necessárias para a formação de uma monocamada e considerando que cada molécula ocupa uma área A , finalmente pode-se calcular a área específica do sólido analisado através da equação 2:

$$\text{Área da superfície} = n_m \cdot A \quad (2)$$

Segundo Verziu *et al.* (2011), o óxido de cálcio comercial sem ativação apresenta uma área superficial de $2 \text{ m}^2/\text{g}$, entretanto, quando o óxido foi submetido a tratamento hidrotérmico e posteriormente a calcinação, a área superficial observada foi de $74 \text{ m}^2/\text{g}$. Os autores constataram que o CaO submetido a tratamento hidrotérmico e calcinação apresentou uma elevada área superficial e poros largos o bastante para permitir a inserção de triacilglicerol aos locais ativos.

Yoosuk *et al.* (2010), também observaram uma área superficial de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ para o CaO comercial sem ativação. Além disso, os autores realizaram a produção de CaO a partir do mineral calcita. Foi observada uma área específica de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ para este mineral sem nenhum tratamento térmico. Posteriormente, foram empregados dois tratamentos térmicos distintos. Para o primeiro tratamento térmico da calcita, uma amostra foi tratada a 800°C por 3 horas, o produto obtido foi colocado sobre refluxo com água destilada a 60°C durante 6 horas, a amostra foi filtrada e seca em estufa a 120°C , apresentando área superficial específica de $12,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Para o segundo tratamento térmico, uma amostra de calcita foi desidratada mediante aquecimento a 600°C durante 3 horas, a fim de alterar a forma de hidróxido para uma forma de óxido. Foi observada área superficial de $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Os autores compararam as áreas obtidos com a observada para o CaO comercial sem ativação térmica.

A calcinação a 800°C mudou as propriedades estruturais e químicas da calcita, como evidenciado pelo aumento da área superficial e aumento da basicidade.

Este resultado pode estar relacionado à expulsão de CO₂ de áreas ricas em carbonatos, o que favorece o aumento da porosidade do material. Para o segundo tratamento térmico observa-se dobro da área observada para o primeiro tratamento térmico. Isto pode estar relacionado com a remoção de H₂O, cuja expulsão da estrutura durante a calcinação de amostra pode provocar uma fratura nos cristais. A partir das técnicas de fisissorção de N₂ os autores observaram que ambos os tratamentos térmicos provocaram uma área superficial maior quando em comparação ao CaO comercial não ativado, além disso os autores realizaram a determinação da basicidade de todos os catalisadores estudados empregando a técnica de dessorção em temperatura programada TPD-CO₂, e observaram o aumento da basicidade nas amostras termicamente tratadas (YOOSUK *et al.* 2010)

Kouzu *et al.* (2008) observaram que o óxido de cálcio obtido da calcinação direta do CaCO₃ apresentou uma área superficial superior ao CaO comercial (2 m²/g), com um valor de aproximadamente 13 m²/g. O processo de obtenção do CaO, bem como a qualidade da matéria-prima são fatores que influenciam fortemente nas propriedades físicas do catalisador.

3.7.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) consiste na variação da massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada, como uma função da temperatura ou do tempo. A curva gerada fornece informações sobre a variação da massa de acordo com a temperatura empregada. O fenômeno pode estar relacionado a duas reações fundamentais, reação de decomposição ou desidratação (ARAÚJO, 2007; SKOOG *et al.* 2002; SHAWN, 1975. PIMENTEL, 1998).

Vujicic *et al.* (2010), estudou o efeito da ativação térmica do CaO comercial na produção de biodiesel a partir de óleo de girassol residual. A análise termogravimétrica do CaO mostrou que existem dois efeitos endotérmicos nítidos durante o processo. O primeiro ocorre a 480°C e indica a decomposição de Ca(OH)₂, que está relacionado a diminuição da eficiência na reação de transesterificação (GRYGLEWICZ, 1999; KOUZU *et al.* 2008; ARZAMENDI *et al.* 2007). Um efeito endotérmico muito menos pronunciado foi observado em 740°C, e é atribuída á

decomposição de CaCO_3 que recobre a superfície do óxido de cálcio (VUJICIC *et al.* 2010).

3.7.4 Difratomia de Raio-X (DRX)

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação de fases cristalinas. Isto é possível uma vez que a maior parte dos sólidos (cristais) apresenta os átomos ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (CULLITY, 1967).

O princípio da difratometria de raios-X (Figura 3.13) consiste na incidência de um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os elétrons dos átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 3), onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, n é a ordem de difração, θ é o ângulo de difração e d é a distância entre cada grupo de planos atômicos da rede cristalina (WILLARD *et al.* 1981). Essa equação estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (CULLITY, 1967).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

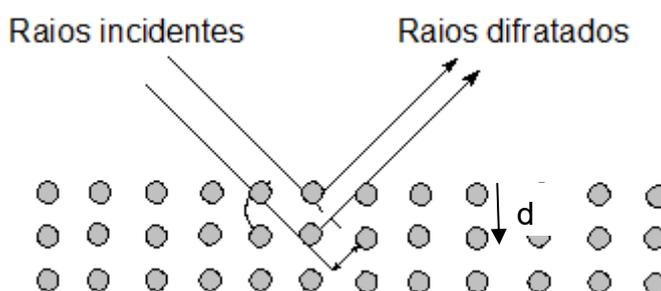


Figura 3.13 – Difração de raios-X

Quando os raios-X incidem em uma substância de estrutura completamente aleatória, são dispersos em todas as direções. Se existirem, no entanto, planos

amorfo haverá direções preferenciais nas quais se dá interferência construtiva dos raios-X (CULLITY, 1967).

Na difratometria de raio X geralmente lidam-se com materiais cristalinos, onde as figuras de difração podem ser utilizadas para determinar o grau de cristalinidade, que representam as dimensões das regiões cristalinas ou substâncias amorfas (JENKINS, 2000).

Quase todas as substâncias possuem algum grau de ordem ou periodicidade no arranjo de seus átomos. Até os materiais não cristalinos possuem algum grau de organização e apresentarão figuras de difração, geralmente na forma de um ou mais largos picos difusos ou halos (JENKINS, 2000).

Se as células unitárias possuírem arranjo uniforme, as linhas de difração apresentaram picos agudos; se elas possuírem arranjos não uniformes, as linhas de difração serão alargadas (MACHADO, 2011). Assim, observa-se que para o CaO ativado e não ativado arranjos com elevada uniformidade.

Quando se observa um agrupamento sistemático de células formando um domínio de difração coerente, denomina-se a essa sistema, "Cristalito". Se as células não são idênticas, mas mostram variação nas posições atômicas, o material é chamado amorfo. Uma amostra cristalina apresenta células individuais altamente organizadas (JENKINS & SNYDER, 1996).

Partículas com dimensões inferiores a 1 μm apresentam intensidades difratadas em valores de 2θ um pouco superiores e inferiores ao valor do ângulo de Bragg, causando um alargamento de pico difratado. Tal fato deve-se ao menor número de planos de difração, que não cancelam os ângulos ligeiramente próximos ao ângulo de Bragg (MACHADO, 2011).

O alargamento de pico (β) pode ser relacionado às dimensões do cristalito (L_{hkl}) através da equação empírica derivada por Scherrer (1918): O tamanho dos cristalitos pode ser calculado através da Lei de Scherrer, descrita abaixo pela seguinte equação:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

Onde: K é o fator de forma, usualmente 0,9; λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes; θ é o ângulo de Bragg em graus do pico referente ao plano (hkl); β_{hkl} é o alargamento de linha devido ao efeito de cristalito pequeno, dado em radianos.

A partir do difratograma obtido de uma dada substância, pode-se fazer a sua identificação consultando um ficheiro ASTM (*American Society of Testing Materials*) que possui fichas correspondentes às várias substâncias, nomeadamente catalisadores.

O difratograma do óxido de cálcio comercial sem ativação térmica pode ser visto na Figura 3.14, onde se observa a presença de picos correspondentes ao CaO e Ca(OH)₂ formado pela exposição do óxido de cálcio a umidade (TANG *et al.* 2013).

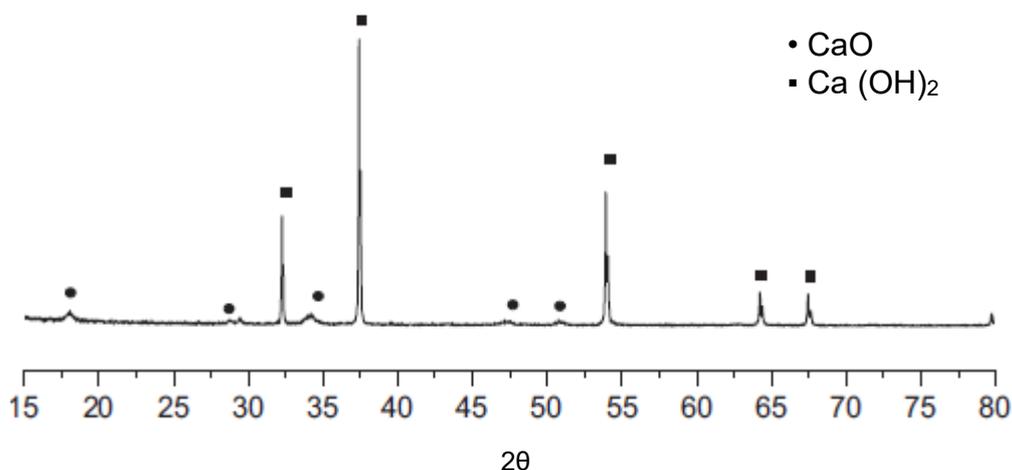


Figura 3. 14 – Difratograma do óxido de cálcio comercial sem ativação térmica (TANG *et al.* 2013)

3.7.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

O princípio da Espectroscopia no infravermelho (IV) é baseado na frequência vibracional específica observada para cada tipo de ligação química de algumas substâncias. Essas frequências correspondem a níveis de energia denominados níveis vibracionais, e dependem de fatores como, forma da superfície, energia potencial da molécula; geometria molecular e massas dos átomos (SCHEUFELE, 2014).

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a química orgânica apresenta números de onda situados entre 4000 e 400 cm^{-1} , sendo conhecida como infravermelho médio. As regiões do infravermelho próximo (entre 4.000 cm^{-1} e o visível) e do infravermelho distante (entre as micro-ondas e 400 cm^{-1}) também são importantes em muitas aplicações (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994).

Na técnica de IV, um raio monocromático de luz infravermelha incide sobre a amostra e a quantidade de energia absorvida é registrada. Esta operação é realizada ao longo de uma faixa de comprimentos de onda na região de infravermelho médio. Os resultados obtidos são registrados, e a partir destes elabora-se um gráfico, no qual é possível a observação e identificação de picos que representam os grupos presentes na superfície da substância, já que cada composto fornece uma banda em um determinado comprimento de onda (COLTHUP, 1950; CHEN & WU, 2004; CHINGOMBE *et al.* 2005, HOLLER, 2009).

As duas áreas mais importantes para o exame preliminar dos espectros são as regiões de 650 a 900 cm^{-1} e de 1.300 a 4.000 cm^{-1} , onde corresponde a presença de anéis aromáticos e grupos funcionais importantes como, OH, NH, C=O, respectivamente. A região intermediária do espectro, de 900 a 1.300 cm^{-1} é com frequência, complexo, com as bandas se originando de modos de vibração acoplados. A absorção nessa região intermediária é provavelmente diferente para diferentes espécies moleculares (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994).

Tang *et al.* (2013), observaram bandas características para o espectro do CaO comercial sem ativação térmica (Figura 3.15). As bandas em 867 cm^{-1} e 1477 cm^{-1} podem estar relacionadas a modos de vibração de grupos carbonatos mono e bidentados. Além disso, as características de absorção de C=O entre 2000 e 1500 cm^{-1} indica a presença de carbonato de cálcio no catalisador. As bandas em 1621 e 3460 cm^{-1} estão associadas com os grupos -OH da água fisissorvida na superfície do CaO.

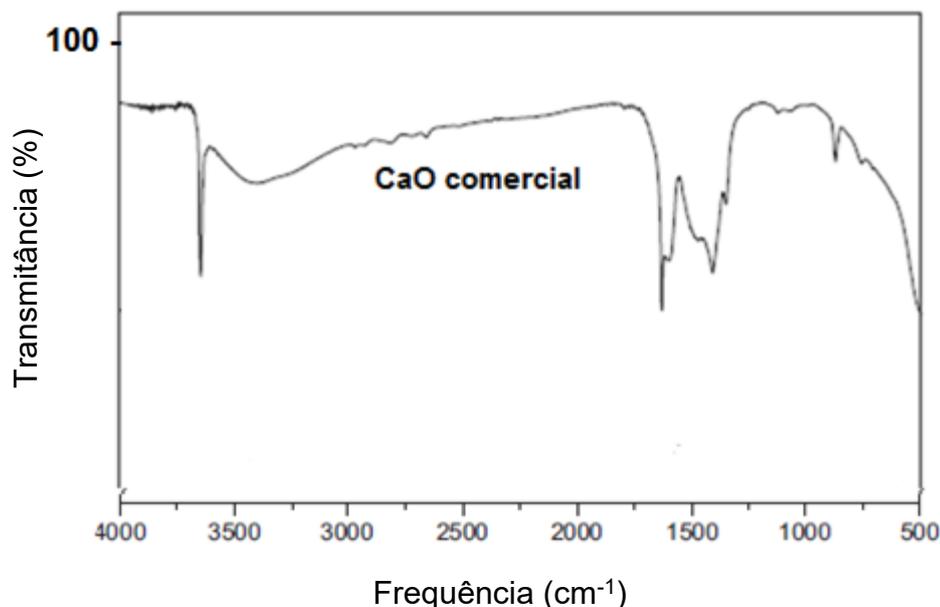


Figura 3. 15 - Infravermelho do CaO comercial sem ativação térmica (TANG *et al.* 2013)

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão de literatura revela o destaque do CaO como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleos vegetais. Dentre seus benefícios podemos citar o alto rendimento na transesterificação, baixo custo, capacidade de reuso, pouco lixiviável devido a baixa solubilidade em metanol. O CaO pode ser produzido a partir de rochas calcárias e dolomíticas, ou pode ser produzido a partir de material residual, como cascas de ovos e moluscos. Conforme relatado no decorrer do texto, inúmeros pesquisadores conseguiram alcançar a produção de biodiesel de elevada qualidade e pureza, empregando CaO como catalisador heterogêneo.

Porém, a utilização do CaO requer etapas de ativação para que elevados rendimentos na transesterificação sejam alcançados. Dentre esses métodos o mais empregado, devido ao baixo custo, e satisfatória eficiência, é a ativação térmica. Contudo, a atividade catalítica do CaO, também é alterada pelo tempo e taxa de ativação.

Dentro desse contexto, o presente trabalho se dispõe a estudar o efeito das condições de ativação térmica do CaO, como temperatura, taxa e tempo de ativação, na reação de transesterificação do óleo de soja. Buscando explicar o comportamento

catalítico do CaO, foram realizadas análises de caracterização dos catalisadores obtidos.

A literatura apresenta alguns trabalhos envolvendo a utilização do CaO como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel, porém pouquíssimos realizaram o estudo das condições de ativação térmica do CaO e sua influência na reação de transesterificação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Nas reações de transesterificação foram utilizados óleo de soja comercial, óxido de cálcio (VETEC - 95%) e metanol (FMAIA - 99,8%). Para as análises em cromatografia gasosa foram utilizados heptano absoluto (VETEC – 99,5%) e heptadecanoato de metila (Sigma Aldrich® - >99%).

4.2 PREPARO CATALISADOR – CaO

O óxido de cálcio foi preparado para as reações de transesterificação a partir de ativação térmica. Aproximadamente 3g do óxido, foi colocado em um cadinho de fusão, o qual foi colocado em uma mufla (EDG – F1800) para realização da ativação térmica. O óxido de cálcio foi preparado em diferentes condições de temperatura de ativação (300, 500, 700 e 900°C), tempo de ativação (1, 3, 5 e 7 horas) em uma dada temperatura, e taxa de aquecimento (1, 5, 10 e 15°C/min) empregando tempo e temperatura fixas. Na Figura 4.1 é apresentado as etapas do estudo das condições

de ativação térmica do CaO, avaliando a temperatura; tempo e taxa de ativação. Inicialmente a temperatura de ativação do CaO que forneceu o melhor rendimento em éster, foi empregado no estudo do tempo de ativação térmica. Sequencialmente, o tempo onde se observou a maior produção de éster foi empregado no estudo da taxa de ativação térmica.

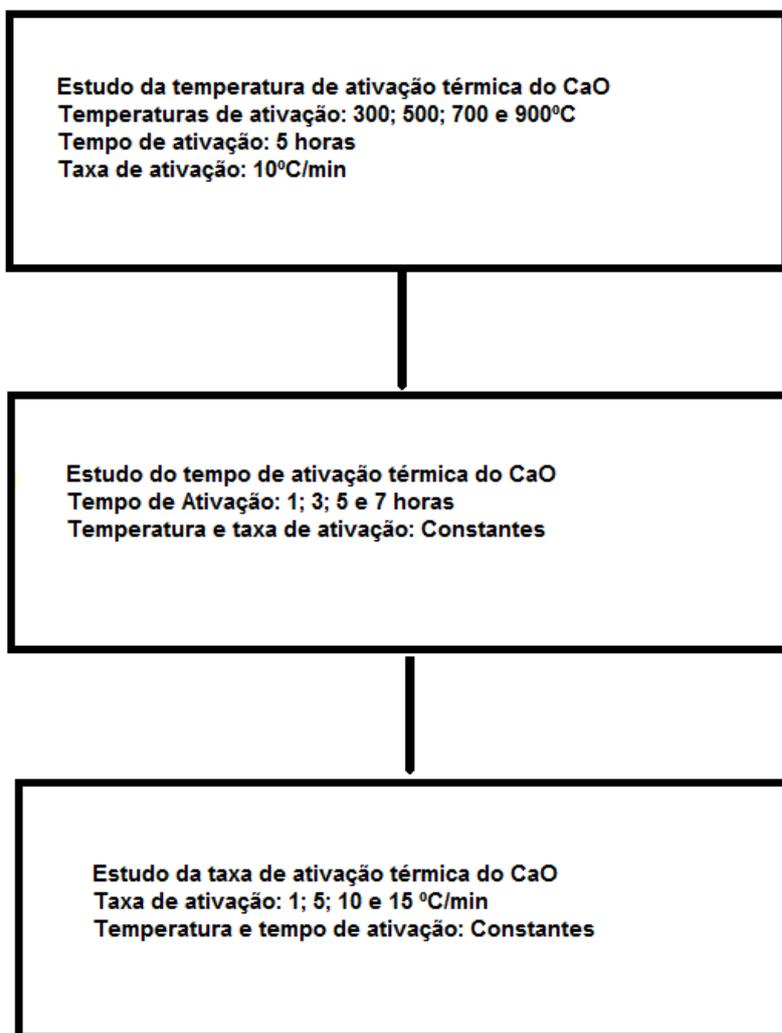


Figura 4.1– Condições de ativação térmica do CaO

4.3 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Nas reações de transesterificação foi utilizado um reator de vidro encamisado (50 mL) acoplado a um banho ultratermostático (MARCONI – MA 184) e a uma chapa com agitação magnética. Na Figura 4.2 é apresentada a ilustração deste módulo

experimental. Desta forma, as reações de transesterificação foram realizadas sob agitação e temperatura controladas. Em todas as reações de transesterificação foi utilizada a temperatura de 64°C e agitação de 500 rpm. Além disto, foram utilizadas nas reações uma razão molar óleo de soja/metanol de 6:1, e 2 % em massa de catalisador em relação a massa de óleo. As reações foram conduzidas por um período de 5 horas.

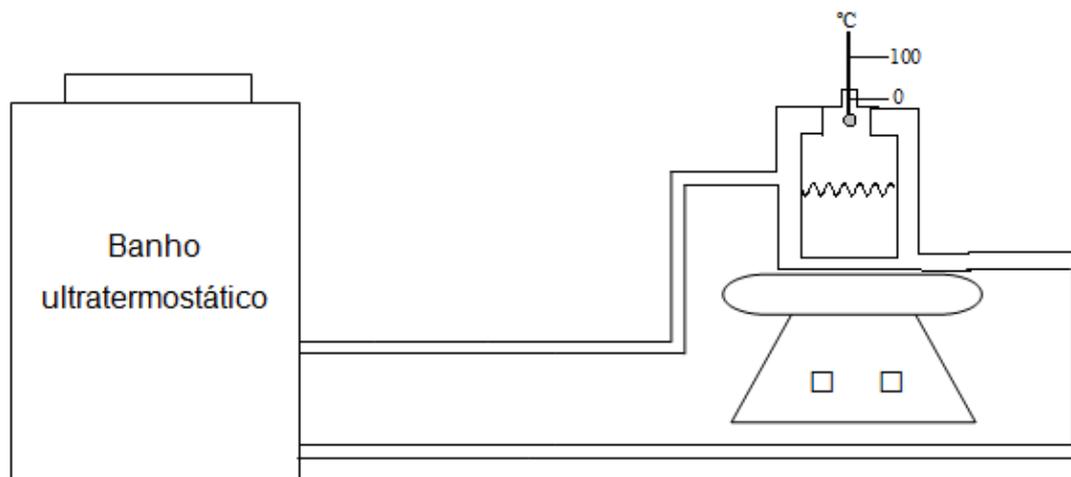


Figura 4.2- Ilustração do módulo utilizado nas reações de transesterificação

Foram realizadas reações de transesterificação com a finalidade de avaliar os seguintes aspectos: (i) efeito da temperatura de ativação térmica (TAT) dos catalisadores na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, (ii) efeito do tempo de ativação térmica dos catalisadores na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, (iii) efeito da taxa de aquecimento utilizada na ativação térmica dos catalisadores para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos.

4.3.1 Procedimento para a realização das reações de transesterificação

Para a realização das reações de transesterificação, inicialmente foi adicionado ao reator uma quantidade pré-determinada de metanol e catalisador. Esta suspensão foi mantida sob agitação e temperatura controladas por um período de 60 min. Posteriormente, foi adicionado ao reator o óleo de soja e a reação procedeu por um período de tempo especificado. Após as reações, a suspensão foi

centrifugada (CENTRÍFUGA– PARSEC CT 0603) durante 5 min a 3000 rpm. A fase superior foi lavada três vezes com água destilada, seca em estufa (SPLabor – SP100) à 105°C e, então, armazenada em dessecador, para posteriores análises cromatográficas. Este procedimento foi aplicado para CaO ativado e não ativado.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.4.1 Termogravimetria (TGA)

O óxido de cálcio foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA) em TGA – 50/ Shimadzu T851, sobre fluxo de ar (50mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 25°C até 1000°C. A TGA foi realizada somente para o catalisador não ativado termicamente.

4.4.2 Fisissorção de Nitrogênio - BET

A área superficial específica, diâmetro médio de poro e volume de poros foram obtidos a partir da isoterma de adsorção com Nitrogênio (N₂) a 77K e pressão parcial de 10⁻⁶ a 1 mbar e dos modelos de BET (Brunauer-Emmett-Teller) BJH (Barrett-Joyner- Halenda) e DH (Dollimore Heal) . Estas análises foram realizadas em um analisador de área superficial Micromeritic Gemini III 2375. O tempo de equilíbrio de 30 segundos foi utilizado nestas análises.

4.4.3 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A determinação dos compostos presentes na superfície do óxido de cálcio foi avaliada a partir da espectrofotometria de IV-TF (Frontier NIR/MIR). Foram analisados óxidos de cálcio ativados e não ativados termicamente.

O espectro de IV-TF (FRONTIER- PERKIN ELMER) foi obtido entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} , e 32 acumulações por amostra. Foi empregada o modo de reflexão total atenuada (ATR).

4.4.4 Difratometria de Raio-X (DRX)

Para observar a mudança na estrutura do retículo cristalino dos catalisadores foi empregada a difratometria de Raio-X. As fases cristalinas dos catalisadores foram identificadas utilizando difratômetro de raios-X (Philips Analytical X-ray - X'Pert-MPD). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 10 – 60° utilizando o modo contínuo, com passo de 0,02, radiação Cu-Ka ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), Ni filtrada, 40kV e 40 mA. Foram analisados óxidos de cálcio ativados termicamente a diferentes temperaturas, bem como CaO não ativado.

As análises de fisissorção de N_2 , IV-TF e DRX foram realizadas para CaOs ativados em diferentes temperaturas (300, 500, 700, 900°C) e mesmas condições de tempo de ativação (5h) e taxa de aquecimento (10°/min). O CaO ativado para estas análises permaneceu em mufla até o resfriamento a uma temperatura de 100°C, e então adicionado em eppendorf e selado a vácuo. Também foram realizadas estas análises para o CaO não ativado termicamente.

4.5 QUANTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Foram realizadas análises em cromatografia gasosa (CG) com a finalidade de quantificar os ésteres metílicos de ácidos graxos formados após as reações de transesterificação. As amostras foram preparadas conforme a Normativa Europeia EN 14103 (2003), onde 0,3g de amostra proveniente da transesterificação é homogeneizado com 10mL de heptano (99%), em seguida foi adicionado 100 μL da amostra homogeneizada em um balão volumétrico de 1mL contendo 100 μL de padrão interno heptadecanoato de metila, o volume foi completado para 1mL com heptano e armazenado em geladeira (10°C) para posterior análise em CG.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados em um cromatógrafo a gás (PERKINELMER - CLARUS 680), equipado com coluna capilar de sílica

fundida de cianopropilpolisiloxano (Elite-WAX - 30m x 0,25 mm X 0,5 μ m) e detector de ionização em chama. A temperatura inicial da coluna foi de 160°C sendo elevada a 230°C à uma taxa de 5°C/min, permanecendo nesta temperatura por 2 min. As temperaturas do injetor e detector foram 250°C. O volume de amostra injetado foi de 2,0 μ L. As velocidades de fluxo dos gases foram 2 mL min⁻¹ para o gás de arraste (H₂), 45 mL min⁻¹ para o gás nitrogênio, 45 e 450 mL min⁻¹ para os gases hidrogênio e ar sintético, respectivamente. A razão de divisão da amostra foi 1/50. As áreas dos picos foram determinadas a partir do software Workstation versão 5.0 (Varian).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE CÁLCIO

5.1.1 Termogravimetria

O termograma do óxido de cálcio sem ativação é apresentado na Figura 5.1. Foram observados dois efeitos endotérmicos mais pronunciados. O primeiro ocorreu entre 300 a 375°C, e o segundo entre 600 e 650°C. Tang *et al.*(2013) observaram uma modificação significativa na TGA do CaO comercial sem ativação térmica, nas temperaturas de 339 e 614°C. Essas mudanças abruptas estão relacionados a decomposição do Ca(OH)_2 e CaCO_3 , formado pela hidratação a partir da umidade do ar, e carbonatação do CaO no período de estocagem (Yang *et al.* 2009).

Ambos os efeitos são mostrados pelas mudanças correspondentes no perfil do TGA conforme Figura 5.1. A variação de massa esteve entre 10,3 a 7,3mg, correspondendo a uma redução de 30% na massa do catalisador, para temperatura de análise termogravimétrica de 25 a 1000°C, respectivamente.

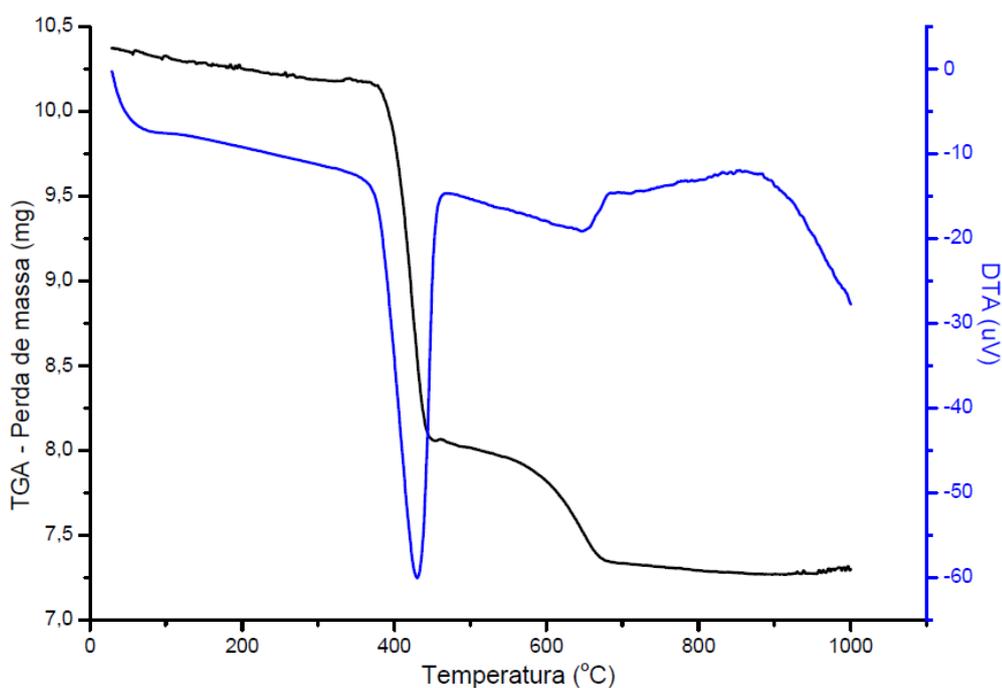


Figura 5.1 – Perfil TGA e DTA da amostra de CaO sem ativação (SA) obtido na faixa de 25-1000°C.

Baseado nas propriedades termogravimétricas é perceptível que a menores temperaturas a perda de massa é muito pequena, fato relacionado a baixa remoção da água. Na temperatura de 375°C ocorre uma alta remoção de H₂O, e a 650°C ocorre a remoção do CO₂ que recobre a superfície do CaO. A fração de hidratos e carbonatos pode reduzir a capacidade catalítica do CaO (Yang *et al.* 2009; Kouzu *et al.* 2008).

Assim, embora os resultados da análise térmica apresentados na Figura 5.1 indiquem que 375°C deve ser a temperatura suficientemente alta para a desidratação completa do hidróxido, é nítido que, para uma completa purificação do CaO, é necessário temperaturas mais elevadas, uma vez que a remoção do CaCO₃, ocorre a temperaturas maiores. A transformação do CaCO₃ em CaO pode ocorrer em temperaturas de aproximadamente 700°C (SOARES, 2007). Análises posteriores de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e difratometria de raio-X (DRX), confirmam a redução de CaCO₃ no CaO comercial.

5.1.2 Fisissorção de nitrogênio (N₂) – BET

A área superficial específica, volume total de poros, e diâmetro médio de poros foram determinadas para os catalisadores ativados nas temperaturas de 300; 500 700 e 900°C, empregando tempo de ativação de 5 horas e taxa de aquecimento de 10°C/min. Estas propriedades também foram determinadas para o CaO sem ativação. Os valores observados para o CaO ativado e não ativado, estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Área superficial BET, volume total de poros, diâmetro médio de poros do CaO ativado e não ativado.

Catalisador – CaO	SA	300°C	500°C	700°C	900°C
Área superficial específica BET (m ² /g)	4,05	4,31	5,10	7,54	5,31
Volume total de poros (cm ³ /g)	0,0066	0,0073	0,0131	0,0188	0,0083
Diâmetro médio de poros (nm)	2,08	1,65	2,05	2,09	1,66

Foi observado para o CaO sem ativação a menor área superficial e menor volume de poros em relação aos catalisadores estudados, entretanto com diâmetro de poros próximos aos observados para o CaO com TAT de 500 e 700°C.

A ativação do CaO a 300°C provocou um pequeno aumento na área superficial do catalisador em relação ao CaO sem ativação, e também um pequeno aumento no volume de poros, porém observa-se uma diminuição no diâmetro de poros do CaO a 300°C em comparação ao SA. De acordo com análise termogravimétrica do CaO, temperaturas próximas a 300°C estão relacionadas com a eliminação parcial de hidróxido de cálcio que podem ocupar o sítio catalítico e aumentar o diâmetro dos poros, assim, a remoção desse composto pode favorecer a diminuição do diâmetro de poros, porém aumentar a área superficial, uma vez que pode ocorrer a retenção de OH⁻ na superfície do catalisador.

No CaO ativado a 500°C foi encontrado uma área superficial maior em relação ao observado para CaO sem ativação. O Volume de poros é significativamente maior, porém o diâmetro de poros é muito semelhante. Um maior volume de poros pode aumentar a possibilidade de inserção das moléculas de triacilglicerol nos sítios ativos. Uma eliminação mais pronunciada do Ca(OH)₂ presente na superfície catalítica e no sítio ativo pode estar relacionado com o aumento da área superficial, volume e diâmetro de poros, uma vez que os poros de tornam suscetíveis a nova contaminação pelo ar atmosférico. Vujicic *et al.* (2010), Observou uma área superficial BET para o CaO comercial ativado a 500°C de 4,6m²/g e volume de poros de 0,01 cm³/g.

Na Figura 5.2 é apresentado a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ no CaO ativado a 500°C. O formato da isoterma apresentada pelo CaO caracteriza-se como do tipo IV, apresentando comportamento de histerese. Este tipo de isoterma é característica de adsorventes mesoporosos. Além disso, o tipo de histerese observado caracteriza-se como tipo H3, o qual está, geralmente, atrelado a poros em formato de fenda (SING, 1982).

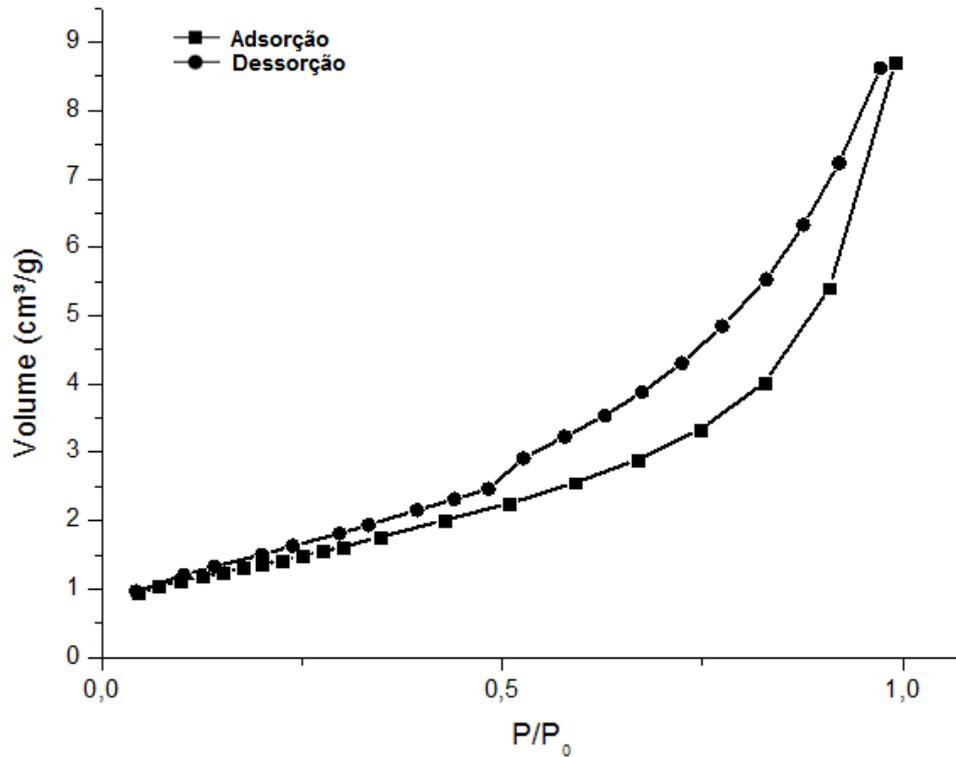


Figura 5.2-Isoterma de fisissorção de N₂ para a amostra de CaO ativado a 500°C

O CaO ativado a 500°C apresentou, ainda, um tamanho médio de poros de 2,05 nm, os quais podem ser classificados como mesoporos (IUPAC, 1976). No entanto, visto que o volume de poros é pequeno, a quantidade de poros não é expressiva. As isotermas correspondentes ao CaO ativados a 300°C; 700°C; 900°C, e para o sem ativação térmica apresentaram comportamento semelhante ao CaO ativado a 500°C (Figura 5.3).

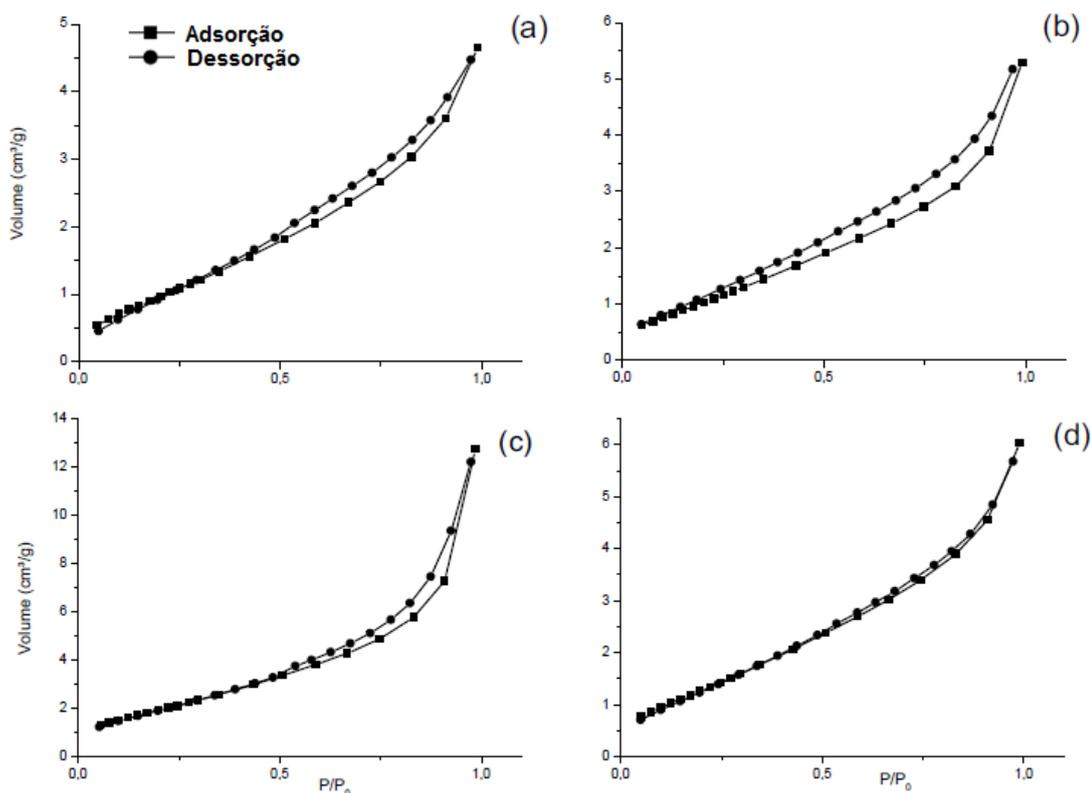


Figura 5.3 - Isotherma de fisissorção de N₂ para o CaO Sem Ativação (a); Ativado a 300 (b), 700 (c) e 900°C (d).

O CaO ativado a 700°C apresentou comportamento similar ao CaO ativado a 500°C, entretanto, a área superficial observada para esse catalisador é a maior em relação as áreas observadas para os CaO ativado e não ativado. Em comparação ao CaO sem ativação ocorreu um aumento significativo da área superficial, assim como do volume de poros, porém com diâmetro de poros muito semelhantes. Pode ser observado pela análise de TGA que na região de 600°C ocorre a remoção do CO₂, o que pode aumentar o número de sítios disponíveis, bem como o aumento da quantidade de CaO na superfície provocando o aumento da área superficial.

Zhu *et al.* (2006) estudaram o enriquecimento do CaO comercial com solução de carbonato de amônia e posterior ativação térmica em diferentes temperaturas (600, 850, 900, 1000 e 1100°C), para o aumento do número de sítios básicos no catalisador. Foi observada uma área superficial de aproximadamente 6 m²/g para o CaO comercial modificado e ativado a diferentes temperaturas, porém para uma temperatura de ativação térmica de 1100°C, os pesquisadores observaram uma área superficial de 2 m²/g. Assim é observado que o aumento da temperatura pode

provocar a redução da área superficial, bem como da basicidade do catalisador, resultando em rendimentos menores.

O CaO ativado a 900°C apresentou menor área superficial em relação a TAT de 700°C, e pequeno volume de poros em relação aos demais catalisadores ativados. Um baixo volume de poros pode significar um baixo rendimento na reação de transesterificação. O diâmetro de poros também foi pequeno, tornando os sítios ativos estreitos, e dificultando o contato sítio ativo-triacilglicerol. A redução na área superficial pode estar relacionada a remoção do carbonato de cálcio e ao desprendimento de CO₂ da superfície do catalisador. Além disso, foram observados pequeno volume e diâmetro de poros, fato que pode estar relacionado ao colapso da estrutura devido a eliminação de contaminantes a altas temperaturas. Vujicic *et al.* (2010), observaram uma área superficial de 4,3 m²/g e volume de poros de 0,02 cm³/g para o CaO comercial ativado a 900°C.

Entre as TATs de 300 e 500°C, observa-se um aumento na área superficial, volume e diâmetro de poros para o CaO ativado a 500°C. A remoção de Ca(OH)₂ em temperatura próximas a 300°C pode tornar o sítio ativo livre desse contaminante, aumentando seu volume de poros, em contra-partida o CaO pode se tornar disponível a outra contaminação pela umidade e CO₂ no ar ambiente. Esta nova contaminação pode aumentar a área superficial e diâmetro de poros do CaO. Relatos na literatura mostram que o CaO ativado na TAT de 500°C fornece maior rendimento na reação de transesterificação por apresentar maior basicidade. Iizuka *et al.* (1971) investigaram a atividade catalítica do CaO nas temperaturas de 100-900°C, e observaram um valor máximo de basicidade do CaO ativado a 500°C, fornecendo rendimento maiores em ésteres.

Na TAT de 300 e 700°C é observado um aumento significativo de área superficial, volume e diâmetro de poros para a TAT de 700°C, provocado pela remoção de CO₂ retido a superfície catalítica, porém a remoção desse composto pode levar ao aumento do volume e diâmetro de poros. Análise de TGA demonstra a remoção de CO₂ na região de 600°C.

As ativações nas temperaturas de 300 e 900°C forneceram diâmetros e volume de poros semelhantes, diferindo apenas na área superficial. Este fato pode estar relacionado a remoção de Ca(OH)₂ na região de 300°C e a remoção do CO₂ que pode ser obtido pela degradação do CaCO₃ que ocorreu na região de 600°C,

como observado a partir da análise termogravimétrica. O aumento da área superficial pode estar relacionado a presença de CO₂ residual na superfície do catalisador.

Uma comparação do CaO ativado a 500 e 700°C revelou que o volume e diâmetro de poros são muito próximos, porém a área superficial é substancialmente maior para a TAT de 700°C. A remoção de CO₂ ligado as camadas mais internas do CaO, pode ficar parcialmente retido a superfície do catalisador durante o processo de dessorção, aumentando a área superficial.

As temperaturas de ativação térmica do CaO em 500 e 900°C mostram um pequeno aumento da área superficial específica para a temperatura de 900°C, entretanto observa-se para esta temperatura uma diminuição do volume e diâmetro de poros, conforme pode ser visualizado na respectiva isoterma. Na TAT de 900°C pode ocorrer a remoção de CO₂ de maneira mais completa. Contudo, a temperaturas mais elevadas pode ocorrer o colapso da estrutura do catalisador, diminuindo seu volume e diâmetro de poros disponíveis para a reação. Nas ativações de 700 e 900°C, observa-se uma redução da área específica, volume e diâmetro de poros para a TAT de 900°C, que pode estar relacionada ao colapso da estrutura a elevadas temperaturas.

Iizuka *et al.*(1971), estudaram a ação catalítica do CaO para a reação de benzaldeído e polimerização do estireno. O CaO parcialmente hidratado foi submetido a ativação nas temperaturas que variaram de 100-900°C por 3 horas. Os autores observaram que o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) é rapidamente desidratado em temperaturas próximas a 350°C. Os pesquisadores realizaram a determinação da basicidade de cada catalisador e observaram que o processo de desidratação aumenta rapidamente a basicidade do catalisador, e alcança um valor máximo quando o CaO foi ativado a 500°C, porém a medida que a temperatura de ativação ultrapassa a região de 500°C, a basicidade é reduzida. Também foi observado que a área superficial aumenta em torno de 450°C e alcança um valor máximo na região de 500-600°C, porém esse aumento é pequeno em relação ao grande aumento observado na basicidade, e posteriormente não há uma redução drástica da área, com o aumento da temperatura. Isto indica que a mudança de basicidade não é devido a mudança da área superficial, contudo é intimamente relacionado a capacidade de conversão de triacilglicerol em éster.

Assim, ativação térmica em temperatura na região de 300°C está relacionada a remoção de Ca(OH)₂, provocando uma diminuição no diâmetro em relação ao CaO

SA. A temperatura de 500°C forneceu um volume de poros maior, uma vez que a remoção de Ca(OH)_2 na região de 300°C aumentou o número de sítios disponíveis. Um maior número de sítios ativos pode favorecer o aumento na produção de ésteres. Além disso, relatos na literatura mostram a melhor basicidade do CaO na temperatura de ativação de 500°C. As ativações na região de 700 e 900°C estão intimamente relacionadas a remoção de CaCO_3 do catalisador, contudo colapso estrutural do CaO pode ocorrer em elevadas temperaturas.

5.1.3 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (TF – IV)

Os óxidos de cálcio não ativado e ativado a diferentes temperaturas foram submetido a análises de infravermelho. As análises IV-TF mostraram a diferença nítida nas bandas de absorção a medida que a temperatura de ativação térmica foi modificada (Figura 5.3).

Observa-se para todos os espectros (Figura 5.3) bandas de absorção em 3000-3700 cm^{-1} que são referentes a grupos O-H. Já as bandas em nas regiões de 1400-1300 cm^{-1} , 1000-1150 cm^{-1} , 900-875 cm^{-1} são referentes a grupos carbonatos. Huang *et al.* (2013), observaram que bandas em 3641 cm^{-1} podem ser associados ao grupo O-H livre obtido da decomposição do Ca(OH)_2 , e as bandas em 1411, 1153, 874 cm^{-1} são referentes ao grupamento carbonato. A banda em 1411 cm^{-1} é atribuída a vibração nos alongamentos assimétricos e simétricos de ligação O-C-O de carbonatos unidentados na superfície do CaO. As camadas de Ca(OH)_2 e CaCO_3 na superfície catalítica são inativas, e insolúveis em metanol, inibindo a reação de produção do biodiesel (KOUZU *et al.* 2008).

O óxido de cálcio puro (Figura 5.4-a) empregado nos experimentos apresenta CaCO_3 e Ca(OH)_2 formados rapidamente pelo contato com o ar ambiente (Granados *et al.* 2007). Observa-se que para o CaO sem ativação (SA) a banda correspondente a carbonato é muito baixa, este fato é explicado pela baixa quantidade de íons carbonatos na superfície catalítica, o qual pode ser produzido a partir do aquecimento do catalisador.

Para a temperatura de ativação térmica (TAT) de 300°C (Figura 5.4-b) houve um aumento expressivo da banda de absorção do grupo carbonato em 1417 e 820 cm^{-1} em relação ao CaO SA. A análise de fisissorção de N_2 mostrou que o volume e

diâmetros de poros do CaO ativado a 300°C é superior ao CaO sem ativação, ocasionado pela eliminação de Ca(OH)_2 (conforme análise termogravimétrica) , assim os sítios se tornam mais disponíveis, e pode ocorrer a contaminação com o CO_2 do ar ambiente, aumentando a banda de carbonato. Granados *et al.* (2006) relataram que o envenenamento do CaO ocorre intensamente nos minutos iniciais após o tratamento térmico. Em testes realizados por Kouzu & Hidaka (2012) observaram que o CaO foi rapidamente desativado pelo CO_2 e H_2O do ambiente, o catalisador CaO foi exposto ao ar durante apenas 3 minutos após a ativação térmica, como resultado, observou-se que a atividade catalítica foi reduzida sensivelmente.

Para o CaO ativado a 500°C (Figura 5.4-c), observa-se uma pequena diferença na banda em 3640 cm^{-1} em relação ao CaO ativado a 300°C, e uma menor formação da banda referente aos carbonatos. A intensidade da banda em 3640 cm^{-1} está relacionada com a reação direta do CaO com a umidade, levando a formação de hidróxido de cálcio. Observa-se a partir da análise de fisissorção de N_2 um volume de poros muito maior para a TAT de 500°C do que o observado para o CaO SA, além disso a área superficial também foi maior. Na TAT de 500°C, já ocorre a remoção de H_2O ligado ao CaO, tornando os sítios livres, e provocando o aumento do volume de poros, contudo, o aumento da área superficial, pode ser explicado pela suscetibilidade desse catalisador a nova contaminação pela umidade e CO_2 do ar ambiente, aumentando a banda de absorção do O-H e revelando um leve aumento da banda de absorção correspondente ao CO_2 . O maior volume de poros pode favorecer a reação de transesterificação. Além disso, na TAT de 500°C é possível obter uma maior basicidade do CaO e uma consequente melhor atividade (Iizuka *et al.* 1971).

Para a TAT de 700°C (Figura 5.4-d), observa-se uma redução da intensidade da banda de absorção O-H em 3640 cm^{-1} e um aumento considerável da intensidade da banda referente aos carbonatos. De acordo com a TGA a remoção do CO_2 ocorre na região de 600°C, logo a retenção parcial de CO_2 na superfície catalítica pode propiciar o aumento dessa banda de absorção. Análises de fisissorção revelam o aumento da área superficial na TAT de 700°C em relação aos demais catalisadores, causado pela retenção de dióxido de carbono na superfície. Foi observado também, um maior volume de poros em relação ao CaO SA. A remoção de carbonato pode aumentar o número de sítios ativos disponíveis e a presença de CO_2 residual na superfície catalítica durante o processo de dessorção pode aumentar a banda de

carbonatos. Além disso, a análise de IV-TF para o CaO ativado a 700°C mostra banda correspondente ao O-H que pode ser ocasionado pela rápida formação de Ca(OH)₂ a partir da umidade do meio. A 900°C observa-se a baixa presença de grupos carbonatos, provocado pelo desprendimento mais pronunciado do CO₂ para o meio ambiente, formado pela decomposição do CaCO₃ da superfície catalítica, pode ser observado também a banda referente ao O-H, que é associado ao Ca(OH)₂ proveniente da reação umidade do meio com CaO.

Observa-se entre as bandas de absorção diferenças significativas nas intensidades para todas as TAT estudadas. A presença de carbonato e CO₂ foram reduzidas a altas temperaturas (900°C). Contudo, entre as TAT de 300 e 700°C observam-se bandas maiores de carbonato. Na TAT de 300°C este fato pode estar relacionado a degradação de Ca(OH)₂, conforme análise de TGA, gerando sítios livres que podem sofrer a contaminação por CO₂, provocando o aumento dessa banda de absorção. A remoção de CO₂ ocorre a temperaturas próximas a 600°C, provocando o aumento da área superficial em relação ao observado na TAT de 300°C, e aumentando a banda correspondente ao carbonato. Além disso, o aumento no diâmetro de poros na TAT de 700°C, como pôde ser visualizado pela análise de fisissorção, possibilita a nova contaminação com o CO₂ do ambiente.

Na TAT de 500 e 900°C, a banda de carbonatos é pequena. Na TAT de 900°C pode ocorrer a remoção de CO₂ retido na superfície do catalisador, levando a redução da banda de absorção. Para o CaO ativado a 900°C análises de fisissorção mostraram um volume e diâmetro de poros inferior quando comparado a TAT de 500°C, isto pode ser relacionado a maior purificação desse catalisador, uma vez que os contaminantes podem ser removidos dos sítios catalíticos de maneira mais eficiente. Logo, pode provocar uma diminuição na banda de carbonatos. Entretanto a ativação a alta temperatura pode levar a estrutura a colapso. A isoterma do CaO com TAT de 900°C mostra o quase completo fechamento dos poros do catalisador, o que pode implicar em menor capacidade catalítica. Na TAT de 500°C, conforme análise de TGA, já ocorreu a remoção de hidróxido de cálcio, tornando os sítios livres para a nova adsorção de água e dióxido de carbono, aumentando a banda de O-H e fornecendo um pequeno aumento na banda de absorção de carbonato. Um maior volume e diâmetro de poros em relação a TAT de 900°C pode ser observado, e pode ser relacionado a adsorção de H₂O e CO₂.

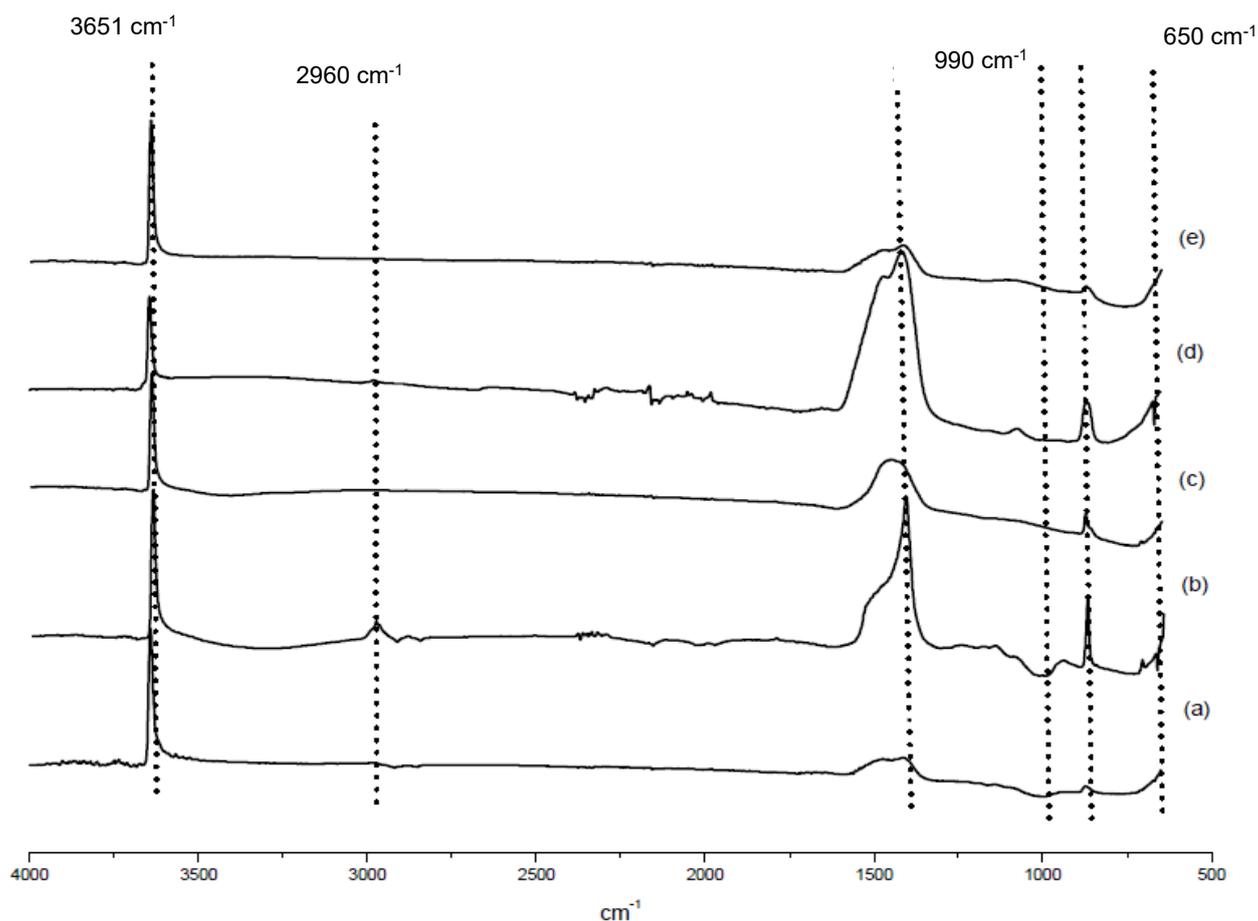


Figura 5.4– Espectro de IV-TF para CaO não ativado (SA) e ativado - (a) SA; (b) 300°C; (c) 500°C; (d) 700°C; (e) 900°C.

5.1.4 Difractometria de Raio-X

Na Figura 5.5 são apresentados os difratogramas do CaO ativado a diferentes temperatura e não ativado. Foram identificados para todos os difratogramas a presença de Ca(OH)_2 ; CaCO_3 e CaO .

Segundo Yoosuk *et al.* (2010), picos em 32° ; 37° e 54° , são relacionados ao CaO altamente cristalino. De acordo com Huang *et al.* (2013), o CaO comercial sem ativação contém fortes picos característicos de CaO em 32° e 37° , e leves picos do inativo Ca(OH)_2 em 18° e 34° . Assim, de acordo com a literatura, pode-se verificar na figura 5.4 a presença de CaO em 32° , 37° e 54° , bem como a presença de Ca(OH)_2 em 18° e 34° , e CaCO_3 em 28° .

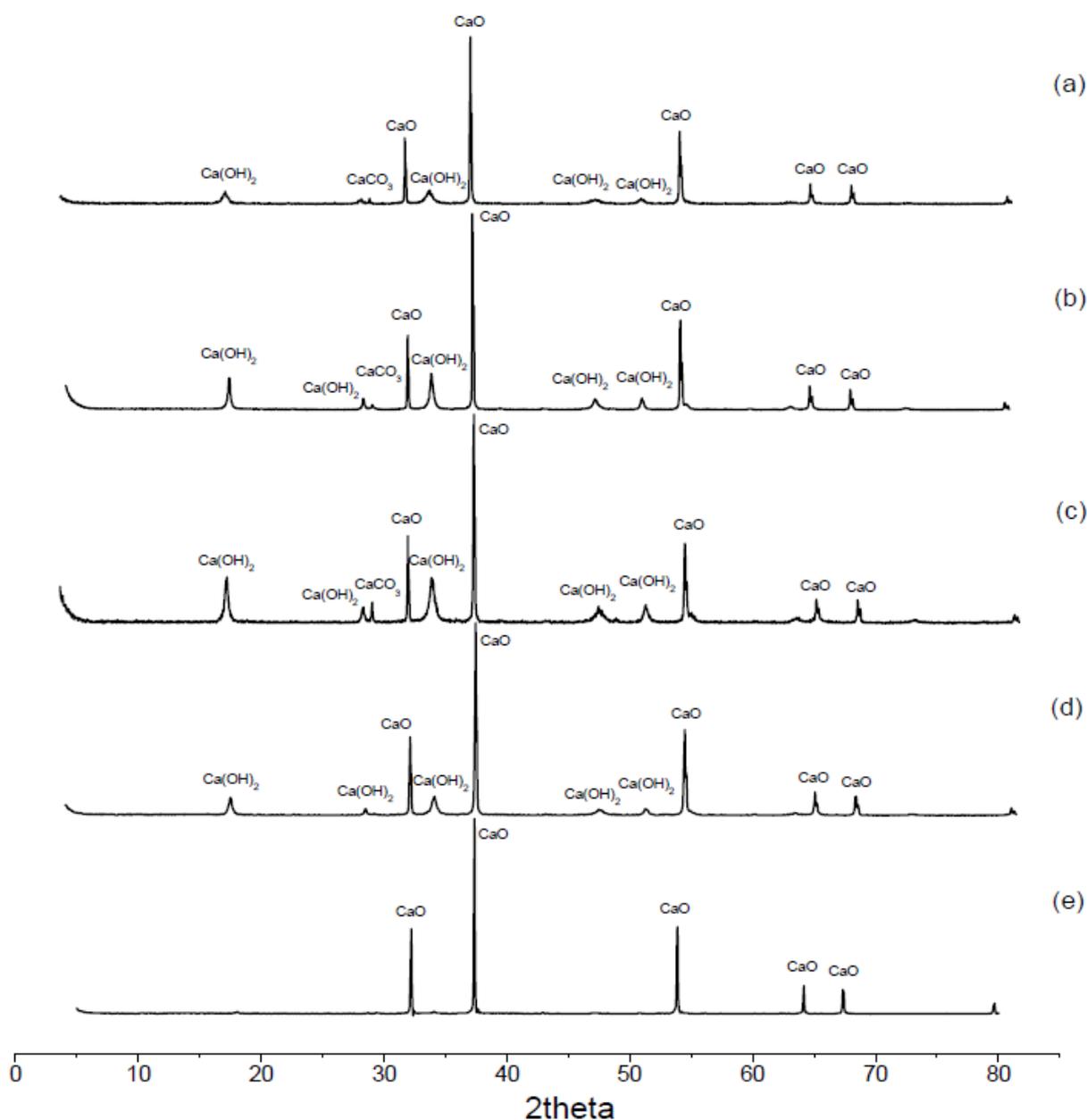


Figura 5.5- Difratoogramas de raio- X para o CaO ativado e não ativado (a) – SA; (b) – 300°C; (c) – 500°C; (d) – 700°C; (e) – 900°C.

As áreas relativas dos picos foram calculadas empregando os três maiores picos observados para cada composto presente no catalisador ativado e não ativado, e observou-se que a proporção de aumento dos picos de CaO foi muito semelhante para as temperaturas estudadas, como exemplo, a área relativa do pico em 36° do CaO foi de 0,47 para o CaO SA, porém na TAT de 900°C essa área é de 0,50. Mesmo

comportamento é observado para os demais picos majoritários de todos os compostos, nas diferentes temperaturas de ativação térmica.

Na Tabela 5.2 são apresentados os tamanhos dos cristalitos obtidos para o CaO ativado e não ativado. O tamanho do cristalito foi calculado, a partir da lei de Scherrer, para os três picos de maior intensidade de cada composto observado nos difratogramas do CaO não ativado e ativado em diferentes temperaturas.

Conforme os valores apresentados na Tabela 5.2, verifica-se que o tamanho do cristalito para o pico número um decresceu conforme a temperatura variou de 500 a 900°C. Neste intervalo de temperatura observa-se para o segundo pico a redução seguida pelo pequeno aumento do tamanho do cristalito. No terceiro pico, ocorre a redução do tamanho do cristalito, quando a TAT foi de 500 para 700°C, em seguida, na TAT de 900°C observa-se que o tamanho do cristalito permanece o mesmo ao observado para a ativação de 700°C. Para o óxido de cálcio sem ativação térmica e o CaO ativado a 300°C, observa-se um aumento do tamanho do cristalito em todos os picos estudados.

A contaminação do CaO por CO₂ e umidade pode provocar um alargamento de pico, que é característico de substâncias amorfas, ou parcialmente amorfas. Pode ser observado pelo difratograma do CaO SA (Figura 5.5-a), que todos os picos correspondentes ao Ca(OH)₂ apresentam a base mais alargada em comparação com o CaO, o mesmo comportamento é observado para o CaCO₃. Com o aumento da temperatura para 300°C (Figura 5.5-b), se observa a diminuição desse alargamento. Na TAT de 500°C (Figura 5.5-c) esse fenômeno continua, onde pode ser observada a redução da área da base dos picos de Ca(OH)₂ e CaCO₃. Na temperatura de 700°C (Figura 5.5-d) foi observada maior redução desse alargamento de picos dos Ca(OH)₂ e CaCO₃, e na TAT de 900°C (Figura 5.5-e) observa-se apenas picos correspondentes ao CaO.

Foi observado para o CaO ativado e não ativado, alta cristalinidade, uma vez que foi utilizado óxido de cálcio com alta pureza (95%) nas ativações. Contudo, foi possível observar que a medida que a temperatura de ativação térmica é elevada, os picos em 54, 64 e 66° reduzem o alargamento da base. Revelando que ocorre o aumento da cristalinidade do CaO conforme a temperatura é elevada.

À medida que a temperatura é aumentada ocorre a eliminação de contaminantes, entretanto durante a remoção, alguns desses contaminantes que são liberados das camadas mais internas podem permanecer retidos na superfície,

dessa maneira observa-se que para a TAT de 300°C ocorre um aumento do tamanho do cristalito, ocasionado pela degradação parcial de Ca(OH)_2 . O difratograma do CaO a 300°C comprova uma maior formação de Ca(OH)_2 . Além disso, a análise de TGA confirma a região de remoção do hidróxido de cálcio, e pela análise de fisissorção de N_2 observa-se um aumento do diâmetro de poros provocado pela decomposição parcial do hidróxido de cálcio.

Os comportamentos observados para TAT de 500; 700; 900 °C são semelhantes. Na transição de 500 para 700°C, é perceptível pelo difratograma uma significativa remoção de hidróxido de cálcio e a redução do pico de CaCO_3 . Com respeito, ao tamanho do cristalito é observado a redução a medida que a temperatura é elevada de 500 a 700°C. Isto pode ser explicado a partir da análise termogravimétrica do CaO ativado a 700°C, onde é observada a remoção de CaCO_3 , provocando um aumento da área superficial específica e do volume de poros, pela presença superficial de íons carbonatos, demonstrado pelo análise de IV-TF desse catalisador.

Tabela 5.2-Tamanho do Cristalito (nm) calculado para os do três picos de maior intensidade do CaO ativado e não ativado

Temperatura de ativação (°C)	Tamanho do Cristalito		
	Pico 1 (nm)	Pico 2 (nm)	Pico 3 (nm)
AS	11,7	12,2	10,3
300	13,1	12,8	10,9
500	11,8	11,8	9,3
700	9,8	11,6	8,6
900	9,3	11,8	8,6

Na TAT de 900°C, ocorre a completa remoção do carbonato de cálcio, conforme pode ser observado no difratograma do CaO na temperatura de ativação de 900°C.

É possível observar na figura 5.6, que o tamanho do cristalito para os três picos majoritários de CaO, teve comportamento semelhante para as diferentes temperaturas de ativação.

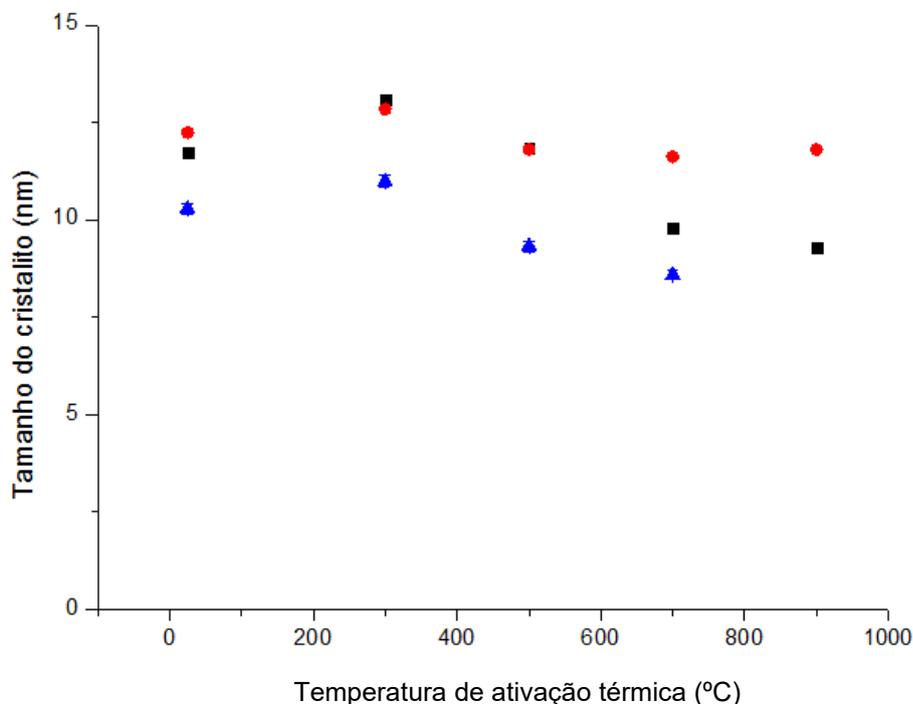


Figura 5.6 – Comportamento do tamanho do Cristalito (nm) para os picos majoritários do CaO ativado e não ativado (■ - CaO_1; ● - CaO_2 ▲ - CaO_3)

As análises de DRX permitiram observar o processo de eliminação de contaminantes dos catalisadores, bem como verificar a cristalinidade dos mesmos. Na TAT de 300°C observa-se o maior tamanho de cristalito para os três picos majoritários. Segundo análises termogravimétricas, nesta temperatura ocorre o início da degradação do hidróxido de cálcio, levando a limpeza superficial do catalisador, e o subsequente envenenamento com CO₂ atmosférico, provocando o aumento das bandas de absorção de carbonato, conforme mostrado em análise de IV-TF. Análises de fisissorção confirmam uma redução do diâmetro de poro em relação ao CaO SA, relacionado ao decomposição de Ca(OH)₂ presente no sítio catalítico. A remoção de hidróxido de cálcio pode aumentar o tamanho do cristalito, pelo aumento da cristalinidade do CaO.

Observa-se uma diminuição do tamanho do cristalito nos maiores picos de CaO que foram estudados, quando a TAT é modificada de 500 para 700°C. Na TAT de 500°C observa-se a partir da análise de fisissorção um volume de poros maior em relação ao observado para o CaO sem ativação, ocasionado pela eliminação de hidróxido de cálcio que ocorreu na região de 300°C. Porém, a eliminação pode tornar os sítios ativos livres e suscetíveis a nova adsorção de contaminantes do ar ambiente, levando a formação de hidróxido e carbonato de cálcio. A presença desses contaminantes pode levar a redução do cristalito. Análises de IV-TF mostram a presença de hidróxido de cálcio, e uma pequena banda de carbonato formada pela reação do CO₂ atmosférico. Na TAT de 700°C ocorre a eliminação de carbonato de cálcio do catalisador, conforme demonstrado na análise de TGA. Análise de IV-TF comprova a presença de carbonato na superfície catalítica, e análise de fisissorção revelam o aumento da área superficial, que pode estar relacionado a presença de CO₂ preso a superfície do catalisador. Assim, a presença desses contaminantes também pode diminuir o tamanho do cristalito.

Uma comparação do óxido de cálcio sem ativação com o CaO com TAT de 900°C, revelam uma redução do cristalito. A eliminação de hidróxido e carbonato de cálcio, conforme pode ser visto no difratograma do CaO ativado a 900°C, levou a diminuição do cristalito, pois em elevadas temperatura pode ocorrer o colapso da estrutura pela eliminação desses contaminantes. Análises de fisissorção revelam o baixo volume de poros para o CaO com TAT de 900°C. Contudo, análises de IV-TF mostram a presença de hidróxido, o que não é observado na análise de DRX para esse CaO.

A diferença entre o tamanho dos cristalitos nas diferentes temperaturas de ativação térmica foi perceptível, contudo a diferença desses valores não foi alta. A determinação do tamanho do cristalito, associado a análises de TGA; Fisissorção e IV-TF demonstraram o processo de remoção de hidróxido de cálcio, e carbonato de cálcio da superfície desses catalisadores estudados.

5.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO TÉRMICA DO CaO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O comportamento da produção de EMAG na reação de transesterificação do óleo de soja empregando CaO ativado nas temperaturas de 300, 500, 700 e 900°C, com tempo e taxa de ativação térmica de 5 horas e 10°C/min, respectivamente, assim como da transesterificação com CaO não ativado, pode ser observado na Figura 5.7.

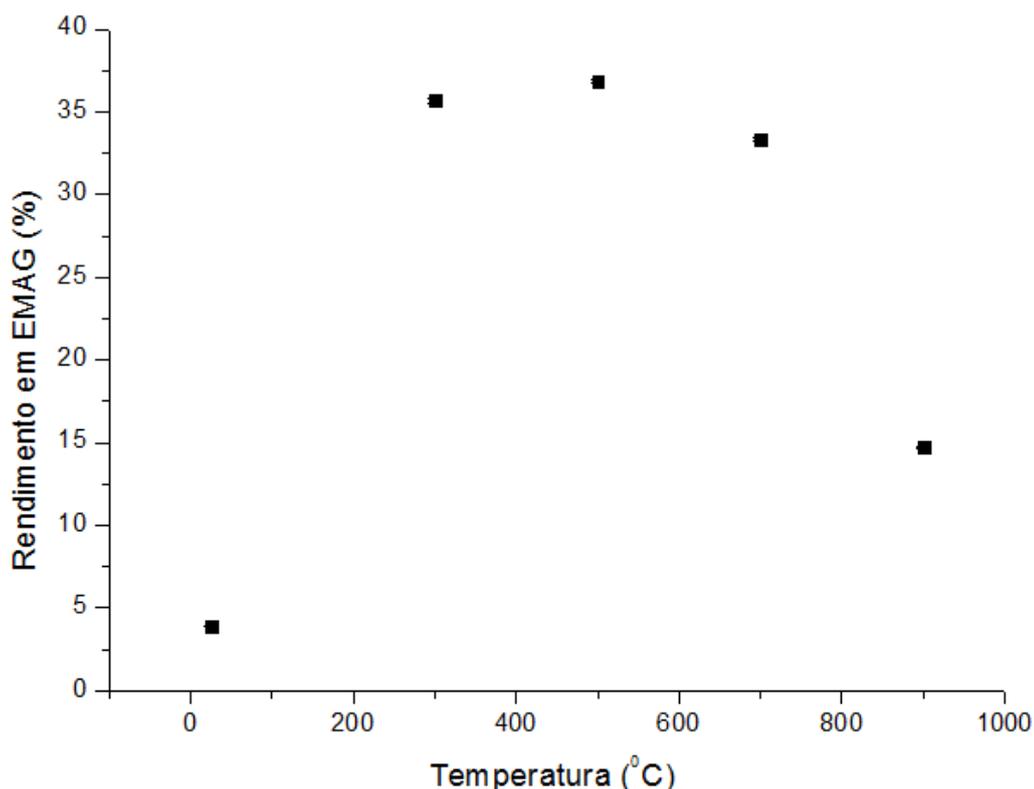


Figura 5.7– Influência da temperatura de ativação térmica na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos na reação de transesterificação

A produção de EMAG para o CaO SA foi de aproximadamente 4%, porém, quando a TAT foi elevada para 300°C observou-se um aumento de aproximadamente nove vezes no rendimento. Análises de fisissorção de N₂ mostraram um pequeno aumento da área superficial e volume de poros na TAT de 300°C em relação ao CaO sem ativação, esse aumento pode aumentar a possibilidade de inserção do triacilglicerol no sítio básico, fornecendo um melhor rendimento do que o observado para o catalisador não ativado.

A ativação térmica está associada à eliminação de Ca(OH)_2 e CaCO_3 presentes no CaO, o que favorece o aumento de sítios ativos disponíveis para a reação de transesterificação. Na temperatura de 300°C ocorre uma pequena degradação de hidróxido de cálcio, conforme análise de TGA, assim, alguns sítios ativos pode ser liberados. Análises de fisissorção da TAT de 300°C revelam a diminuição do diâmetro dos poros em relação ao CaO sem ativação, demonstrando a remoção de hidróxido de cálcio do sítio ativo, contudo não foi observado aumento no volume de poros. A análise IV-TF da TAT de 300°C demonstram bandas de carbonatos com maior intensidade em relação às observadas no CaO sem ativação, demonstrando um possível envenenamento do sítio ativo pela presença CO_2 adsorvido ao CaO. Os difratogramas para o CaO sem ativação e ativado a 300°C (Figura 5.5 a-b) revelam a presença dos contaminantes Ca(OH)_2 e CaCO_3 .

Quando a TAT é aumentada de 300°C para 500°C, observa-se um pequeno aumento na produção de EMAG. O volume e diâmetro de poros observados para o CaO ativado a 500°C é superior a TAT de 300°C, um maior volume e diâmetro de poros pode tornar o sitio catalítico mais disponível para a reação de transesterificação. Além disso, análises de IV-TF para o CaO ativado a 500°C revelam bandas menores de carbonatos, em relação ao observado na TAT de 300°C, revelando uma menor contaminação do catalisador nessa temperatura, pela dessorção de CO_2 presente na superfície catalítica. Análises de DRX para a TAT de 500°C demonstram a presença de hidróxidos e carbonatos no catalisador.

Lizuka *et al.* (1971) investigaram a atividade catalítica do CaO para a reação de benzaldeído e polimerização do estireno, nas temperaturas de 100-900°C. Os pesquisadores realizaram a determinação da basicidade de cada catalisador e observaram que o processo de desidratação aumenta rapidamente a basicidade do catalisador, e alcança um valor máximo quando o CaO foi ativado a 500°C, porém a medida que a temperatura de ativação ultrapassa a região de 500°C, a basicidade é reduzida. Logo o melhor rendimento na TAT de 500°C, pode estar associado a maior basicidade do CaO.

Chen *et al.* (1998) avaliaram a temperatura de ativação térmica (TAT) de diferentes catalisadores a 550°C, e observou para o CaO um aumento significativo da quantidade de sítios básicos.

No trabalho desenvolvido por Granados *et al.* (2007) o CaO foi submetido a um pré-tratamento térmico a 300°C, e é apresentada uma baixa atividade catalítica

na reação de transesterificação. Com o aumento da temperatura de calcinação superior a 550°C, a atividade catalítica é melhorada, o que pode ser explicado pela desidratação de Ca(OH)₂.

Ativações térmicas em temperaturas de 500°C estão relacionadas a maiores atividades catalíticas. A desidratação do CaO, pode estar relacionado ao aumento da basicidade desse catalisador. De acordo com a figura 5.7, na TAT de 500°C foi obtida a melhor conversão. Isto pode estar relacionado a remoção do hidróxido de cálcio que pode aumentar a basicidade do CaO nesta temperatura, e aumentar sua capacidade catalítica. E de acordo com Izuka *et al.* (1971), a medida que a TAT é elevada para temperaturas superiores a 500°C, o rendimento diminui, pela redução da basicidade.

Um comportamento semelhante a TAT de 500°C é observada para o CaO ativado a 700°C. O volume e diâmetro de poros são muito semelhantes entre esses catalisadores, porém a área superficial específica para a TAT de 700°C é superior (7,535 m²/g) em relação a TAT de 500°C (5,100 m²/g). Análises de IV-TF para o CaO ativado a 700°C, demonstram bandas de absorção referentes a grupos carbonatos significativamente maiores ao observado na TAT de 500°C. Segundo a análise termogravimétrica a partir de 650°C ocorre a remoção do CO₂. A remoção desse composto de sítios mais internos pode implicar na retenção do mesmo na superfície catalítica no processo de dessorção, provocando um aumento da área superficial. O volume de poros semelhante a TAT de 500°C, atribuiu ao CaO ativado a 700°C, um rendimento próximo ao observado para 500°C. Além disso, na temperatura de 700°C, ocorre alta remoção de hidróxido de cálcio, como pode ser observado pelo difratograma correspondente.

Granados *et al.* (2007) examinaram o efeito da calcinação na atividade catalítica do CaO comercial. Primeiramente, o CaO foi recoberto com hidrato e carbonato, buscando verificar o efeito do envenenamento do catalisador na reação de transesterificação com óleo de girassol. A atividade catalítica foi aumentada pela calcinação a 700°C em sistema a vácuo. Após a ativação, foi observado que algumas camadas de hidroxilas, permaneceram sobre a superfície do catalisador CaO, e a remoção dos carbonatos foi completa. Os autores observaram que a ativação térmica a menores temperaturas favorecia a não decomposição dos carbonatos. A produção da reação de transesterificação empregando uma ativação térmica de CaO a 700°C foi de 94%.

Observa-se na figura 5.7 que na TAT de 900°C foi obtido um rendimento de aproximadamente 15%. As análises de fisissorção mostram um volume e diâmetros de poros pequeno comparado ao CaO ativado a 500 e 700°C. A análise de IV-TF para TAT de 900°C (Figura 5.4-e) mostram a eliminação mais pronunciada de CO₂, provocando grande uma redução na banda de carbonatos, o que pode ser comprovado pelo difratograma (Figura 5.5-e) desse catalisador. Além disso, seu pequeno tamanho de cristalito demonstra sua cristalinidade devido a maior pureza. O baixo rendimento observado pode estar relacionado a baixa basicidade do CaO na TAT de 900°C (Izuka *et al.* 1971).

Zhu *et al.* (2006), investigaram o efeito da influência da temperatura de ativação do CaO, no intervalo de 850-1100°C, em reação de transesterificação empregando óleo de pinhão-manso, e mostrou que a atividade catalítica foi maximizada quando a temperatura de calcinação variou de 900 a 950°C, alcançando uma produção de 93%.

Os resultados destes estudos indicaram que a temperatura de calcinação influenciou fortemente na quantidade de locais ativos, por meio da eliminação de carbonatos e água da superfície do catalisador. Contudo, fatores como matéria prima do óxido de cálcio, tipo de óleo empregado, e variáveis reacionais como massa de catalisador, são significativas na obtenção do melhor rendimento em ésteres. Porém, números maiores de dados literários demonstram a ativação térmica do CaO a 500°C como sendo a melhor na reação de transesterificação, devido ao aumento da basicidade desse catalisador.

A TAT de 500°C forneceu o melhor rendimento em ésteres metílicos. Fator associado ao seu maior volume e diâmetro de poros. Além disso, dados da literatura já citados nesse tópico, revelam a maior basicidade desse catalisador, e sua consequente eficiência na catálise.

Dentre as causas para a diminuição da capacidade catalítica do CaO estão a adsorção de H₂O e CO₂ do ambiente nos sítios básicos. A partir de uma variedade de trabalhos de pesquisa para aprofundar a compreensão das reações catalisadas por catalisadores heterogêneos básicos, considerou-se que existem três pontos-chave para o preparo do catalisador ativo: (1) temperatura de calcinação, (2) atmosfera de calcinação e (3) o tipo e fonte do material.

A temperatura de calcinação é necessária para maximizar a atividade catalítica de CaO e varia de acordo com o tipo de reação catalisada. Porém o estudo

de outras propriedades como tempo e taxa de ativação térmica do CaO são escassos, porém podem apresentar influência na capacidade catalítica desse catalisador.

5.3 EFEITO DO TEMPO DE ATIVAÇÃO TÉRMICA DO CaO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para o estudo do efeito do tempo de ativação térmica do CaO na transesterificação do óleo de soja, cinco tempos de ativação foram empregados (1; 3; 5 e 7 horas). O comportamento da produção de EMAG na reação de transesterificação do óleo de soja empregando CaO ativado nos tempos estudados, com temperatura e taxa de aquecimento de 500°C e 10°C/min, respectivamente, pode ser observado na Figura 5.8.

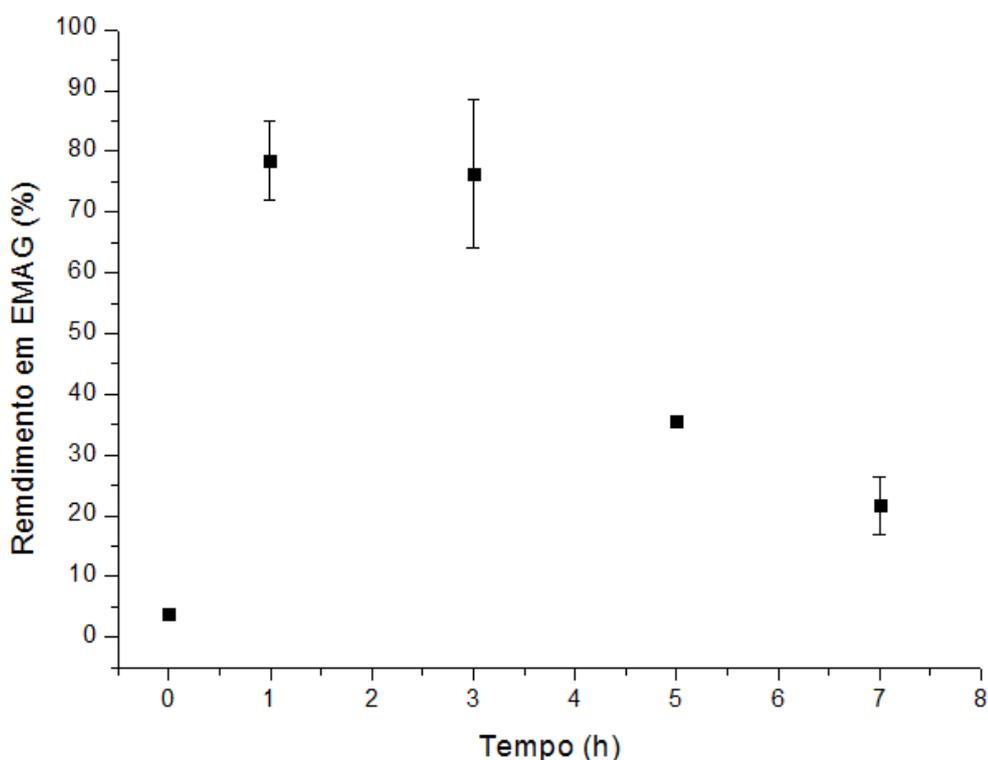


Figura 5.8- Influência do tempo de ativação térmica na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos

O tempo de ativação térmica de 1 e 3 horas na TAT de 500°C e taxa de 10°C/min, mostraram um rendimento muito semelhante. E observa-se que a medida que o tempo de ativação térmica é aumentado para tempos maiores que 3 horas a produção de EMAG diminui. Tempos menores de ativação podem fornecer uma remoção rápida de Ca(OH)_2 , e reduzir a possibilidade de adsorção de umidade e CO_2 atmosférico pelo baixo tempo de contato com o ar.

Veljkovic *et al.* (2009), empregou tempo de ativação térmica de 2 horas para o CaO comercial, em diferentes temperaturas e observou que uma TAT de 550°C e tempo de ativação térmica de 2 horas, forneceram rendimentos de aproximadamente 90% em EMAG.

Observa-se que para o tempo de ativação térmica de 5 horas, com temperatura e taxa de aquecimento de 500°C e 10°C/min, respectivamente, ocorreu uma redução significativa do rendimento em EMAG (36%). Análises de IV-TF; DRX e fisissorção de nitrogênio foram realizadas para este catalisador. Para o CaO ativado nessas condições, observa-se a partir da análise de DRX (Figura 5.5-c) a presença de contaminantes (Ca(OH)_2 e CaCO_3). Contudo análises de TGA mostram que a decomposição de Ca(OH)_2 ocorre na região de 300°C. A remoção do hidróxido de cálcio pode provocar o aumento de volume de poros (conforme análise de fisissorção), contudo, a umidade do meio pode provocar uma nova formação de Ca(OH)_2 . Espectros de IV-TF (Figura 5.4-c) para este catalisador, revela bandas correspondentes a presença de carbonato no catalisador. Longos tempos de ativação do CaO na TAT de 500°C, podem favorecer a remoção de umidade, contudo o tempo de contato com o ar pode levar a adsorção de umidade, deste modo, tornando os sítios ativos menos disponíveis para reação. Não foi observado diferença significativa no diâmetro de poros do CaO ativado a 500°C durante 5 horas em relação ao CaO SA, assim, observa-se a possível contaminação do sítio catalítico pela umidade e CO_2 do ar, que dificulta a inserção do triacilglicerol no sítio ativo e consequentemente a redução do rendimento de EMAG.

O mesmo comportamento é observado para o tempo de ativação de 7 horas com TAT de 500°C e taxa de aquecimento de 10°C/min, onde foi obtido um rendimento de aproximadamente 25%. Um longo tempo de ativação térmica do CaO, pode provocar a adsorção de H_2O e CO_2 no sítio catalítico, uma vez que a atmosfera da ativação térmica não foi inerte, provocando um maior envenenamento desse sítio, tornando-o indisponível para a transesterificação.

Empikul *et al.* (2012), investigaram o tempo e temperatura de ativação térmica do CaO obtido a partir de cascas de ovos de moluscos e sua influência na reação de transesterificação do óleo de palma. Os pesquisadores empregaram temperatura de ativação de 700-1000°C, e observaram que a melhor temperatura para a produção de CaO a partir desses resíduos foi 800°C (Temperatura de decomposição de CaCO₃). A faixa de estudo do tempo de ativação empregado pelos pesquisadores para todas as temperaturas de ativação esteve entre 0,5 – 8 horas. Para a temperatura de ativação de 800°C, foi observado, que o tempo de ativação térmica de 2-4 horas apresentaram os maiores resultados.

Chen *et al.* (2011), realizaram a transesterificação do óleo de soja catalizada por hidróxido de cálcio obtido da reação de hidrólise do carbeto de cálcio. Os autores investigaram a temperatura e tempo de ativação térmica do catalisador em que se obteve a melhor produção em ésteres metílicos, e observaram que para uma temperatura de 600°C, se obteve rendimento próximo a 95%, empregando razão molar óleo/metanol 12:1; 1% de catalisador; tempo de transesterificação de 2 horas, e temperatura reacional de 65°C. Para a determinação do melhor tempo de ativação térmica na temperatura de 600°C, foram investigados os tempos de 1-5 horas de ativação, e foi observado que o tempo de ativação de 2 horas forneceu o maior rendimento, e foi verificado que a partir de 2 horas de ativação do catalisador, a produção de EMAG não foi significativamente alterada, entretanto, para tempos de ativação térmica de 5 horas ocorreu o descréscimo no rendimento. Segundo os autores, esta diminuição no rendimento está relacionado a diminuição da área superficial específica.

Assim, observa-se que tempos menores de ativação térmica do CaO são suficientes para a produção de sítios ativos disponíveis para a reação de transesterificação. Na figura 5.8, pode ser observado que em tempo de ativação térmica de 1 e 3 horas, se obteve os maiores rendimentos em EMAG. Porém em tempos maiores essa produção decaiu. Tempos pequenos de ativação podem estar relacionados a remoção mais rápida de contaminantes, e diminuição da possibilidade de nova contaminação pela redução do tempo de contato CaO-ar, o que não é observado para o CaO ativado em tempos de 5 e 7 horas, onde o excessivo tempo de aquecimento pode favorecer a contaminação do catalisador. Além do efeito do tempo de ativação térmica do CaO, outras condições de

preparação do óxido de cálcio são particularmente importante no efeito sobre a reação de transesterificação, como a taxa de ativação térmica.

5.4 EFEITO DA TAXA DE ATIVAÇÃO TÉRMICA DO CaO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para o estudo do efeito da taxa de ativação térmica do CaO na transesterificação do óleo de soja, foram realizadas ativações com taxas de 1; 5; 10 e 15°C/min. O comportamento da produção de EMAG na reação de transesterificação do óleo de soja empregando CaO ativado nas taxas estudadas, com temperatura de 500°C, e tempo de ativação de 1 hora, pode ser observado na Figura 5.9.

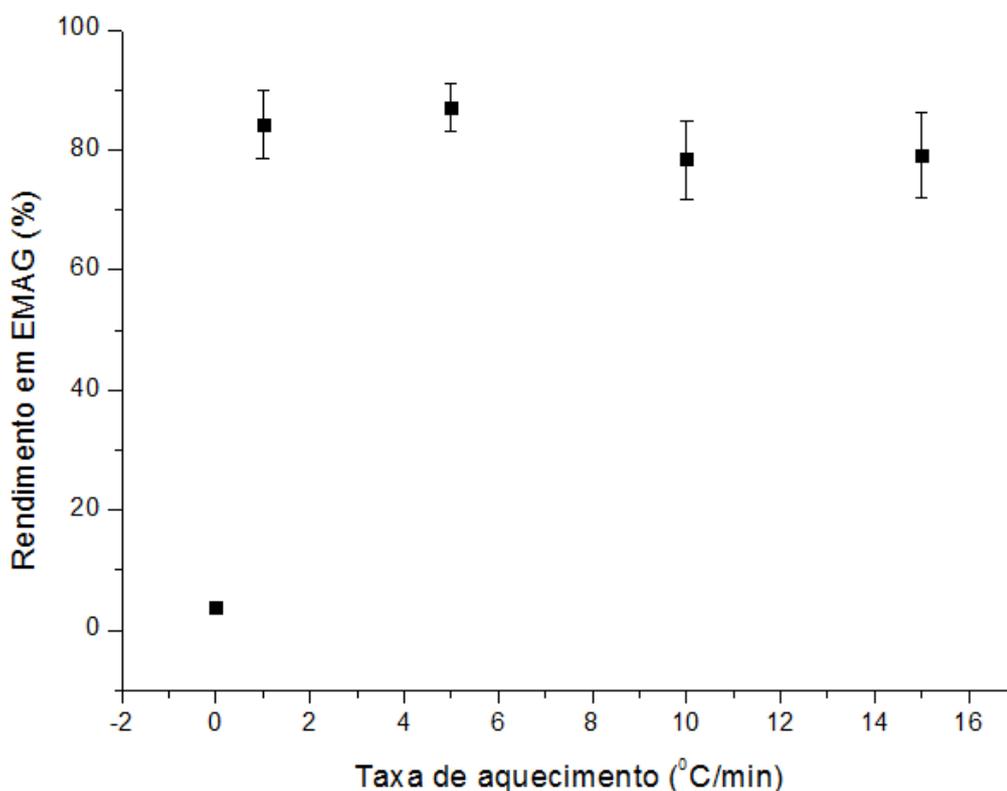


Figura 5.9 - Influência da taxa de ativação térmica na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos

Pode ser observado que a modificação da taxa nos valores de 1; 5; 10 e 15°C/min, empregando temperatura de ativação térmica de 500°C e tempo de ativação de 1 hora, não provocou modificação significativa na produção de EMAG.

Foi observado que quando a taxa de ativação térmica é aumentada de 5 para 10°C/min ocorre a redução na produção de EMAG de 87 para 78%. Contudo, quando se analisa a menor e maior taxa de ativação, 1 e 15°C/min, respectivamente, verifica-se uma variação de apenas 5% no rendimento de EMAG. Nas taxas de 1 e 5°C/min, foram obtidos rendimentos de 84 e 87%, respectivamente, e na modificação de 10 para 15°C/min, observam-se rendimentos de 78 e 79%.

A partir da figura 5.9, pode ser observado que a taxa de aquecimento não apresentou uma influência significativa na produção de EMAG, na temperatura de 500°C e tempo de ativação de 1 hora. A produção de EMAG foi semelhante para todas as taxas de ativação. Porém, a utilização de outras faixas de temperatura e tempo de ativação térmica do CaO pode implicar na modificação desse quadro.

Diante disto, na TAT de 500°C, e tempo de ativação de 1 hora, a escolha da taxa de ativação se torna apenas uma questão energética. Assim, o CaO ativado a 500°C, com taxa e tempo de aquecimento de 1°C/min e 1 hora, respectivamente, foi escolhido como catalisador de melhor resposta na transesterificação do óleo de soja, levando em consideração a faixa de erro observada, bem como as condições energéticas envolvidas no processo. Análises de DRX e IV-TF foram realizadas para esse catalisador. A análise de infravermelho (Figura 5.10) apresentou a formação significativa de bandas de carbonato e O-H, ocasionado pela presença de CO₂ ligado ao CaO e adsorção da umidade no catalisador, respectivamente.

3651 cm⁻¹

1417 cm⁻¹

820 cm⁻¹

650 cm⁻¹

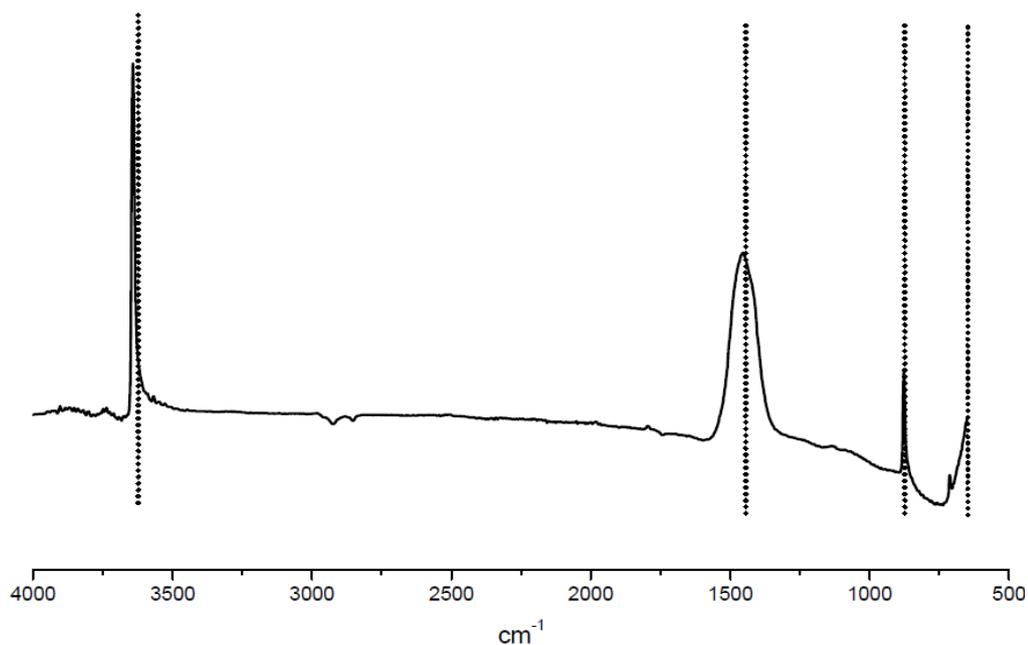


Figura 5.10 – Espectro IV-TF do CaO nas seguintes condições: 500°C; 1°C/min e 1h.

Análises de DRX para o CaO ativado com TAT de 500°C, tempo e taxa de 1 hora e 1°C/min (Figura 5.11), respectivamente, revelaram a presença dos contaminantes Ca(OH)₂ e CaCO₃. A eliminação da umidade em temperaturas na região de 300°C pode aumentar o número de sítios ativos, contudo, esse aumento pode implicar em uma nova adsorção de umidade. Apesar da presença de materiais que diminuem a capacidade catalítica desse CaO, a obtenção da melhor resposta para esse catalisador, pode estar intimamente relacionado a uma maior basicidade. A determinação da melhor condição de ativação térmica é particularmente importante, pois pode refletir em rendimentos de EMAG superiores, e em custos processuais menores.

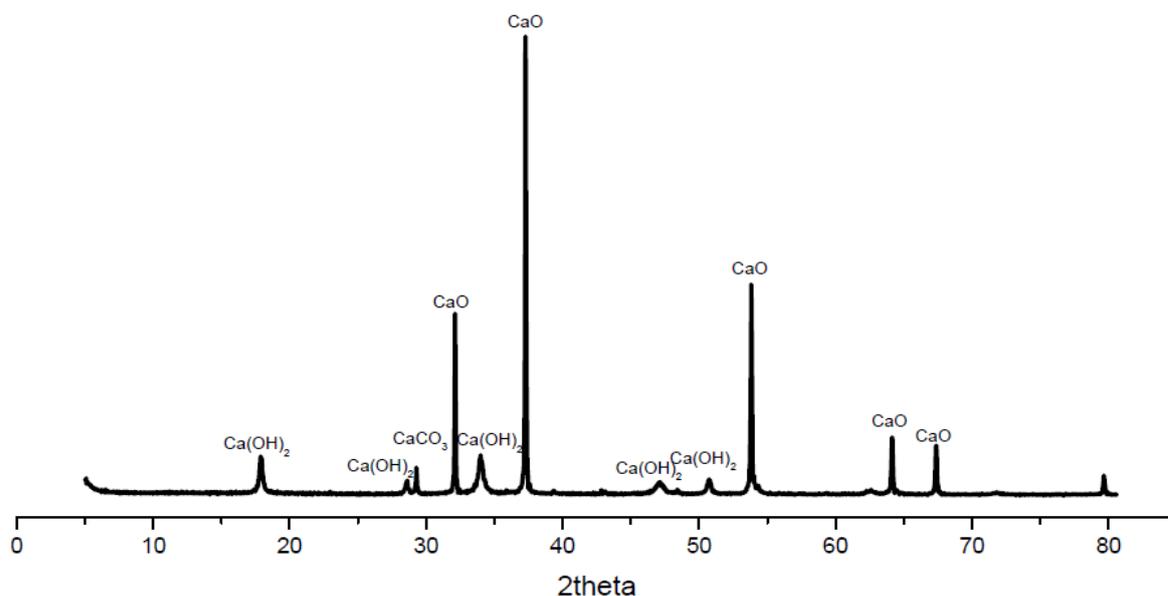


Figura 5.11 –Difratograma do CaO ativado nas seguintes condições: 500°C; 1°C/min; 1h.

Na TAT de 500°C com tempo de ativação de 5 horas, foi observado inicialmente o melhor rendimento em EMAG. Análises de TGA; IV-TF; DRX e fisissorção de N₂ mostraram que na TAT de 500°C com ativação de 5 horas, observam-se boas propriedades físicas e químicas para a reação de transesterificação. A TGA revelou a decomposição de hidróxido de cálcio que ocupavam sítios ativos, a remoção de Ca(OH)₂ do CaO na TAT de 500°C implicou no aumento do volume e diâmetro de poros, conforme visto pela análise de fisissorção. A liberação e aumento desses poros podem aumentar a possibilidade de inserção do triacilglicerol no sítio ativo, porém, a adsorção de novos contaminantes pode ocorrer também durante o processo de ativação. Análise de DRX e IV-TF para o CaO ativado a 500°C durante 5 horas mostram a presença de hidróxido e carbonato de cálcio. Após a determinação da melhor temperatura de ativação (500°C), foi realizado o estudo do tempo de ativação, e observou-se que tempos menores de reação (1-3 horas), aumentam muito o rendimento da reação. Menores tempos de ativação podem implicar em remoções rápidas de Ca(OH)₂ e menor possibilidade de outra contaminação do catalisador, aumentando sua atividade na reação de transesterificação. Com respeito ao estudo da taxa de ativação, foi

observado que na temperatura de 500°C e tempo de ativação de 1 hora, a taxa não apresentou influência significativa na produção de EMAG.

5.5 ANÁLISE EM INFRAVERMELHO (IV-TF)

As amostras da fase óleo provenientes das reações de transesterificação do óleo de soja com óxido de cálcio ativado e não ativado foram submetidas a análises de Infravermelho.

Na Figura 5.12 são apresentados os espectros obtidos pela técnica de espectrometria de infravermelho da amostra da fase óleo para reações com óxido de cálcio ativado a 500°C, com tempo e taxa de aquecimento de 1h e 1°C/min, respectivamente. O óleo de soja comercial também foi submetido a análise em FT-IR.

Pode se observar no espectro do óleo de soja comercial, bandas de absorção entre 2920 á 2850 cm^{-1} referentes a ligações de carbono e hidrogênio em carbonos primários e secundários, os quais são compostos formadores dos triacilgliceróis (TG). Bandas entre 3080-3000 cm^{-1} revelam a presença de grupos C-H de alcenos, referentes à ligação dupla entre carbonos presentes em ácidos graxos livres insaturados. As bandas entre 1760-1710 cm^{-1} mostram a presença da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos, revelando que para o óleo de soja a detecção pode ser referente à carbonila contida na molécula de triacilglicerol. Os resultados de absorção no número de onda de 1470-1430 cm^{-1} são relacionados a deformação angular de um grupo $-(\text{CH}_2)_n$, para $n \leq 2$, contidos nas moléculas de TG. As bandas entre 1300-1050 cm^{-1} no óleo de soja são referentes a ligações C-O de ácidos carboxílicos. Em 722 cm^{-1} observam-se uma bandas de absorção relacionada, ao grupo $-(\text{CH}_2)_n -$ (sendo $n > 3$), contidas em moléculas de triacilglicerol.

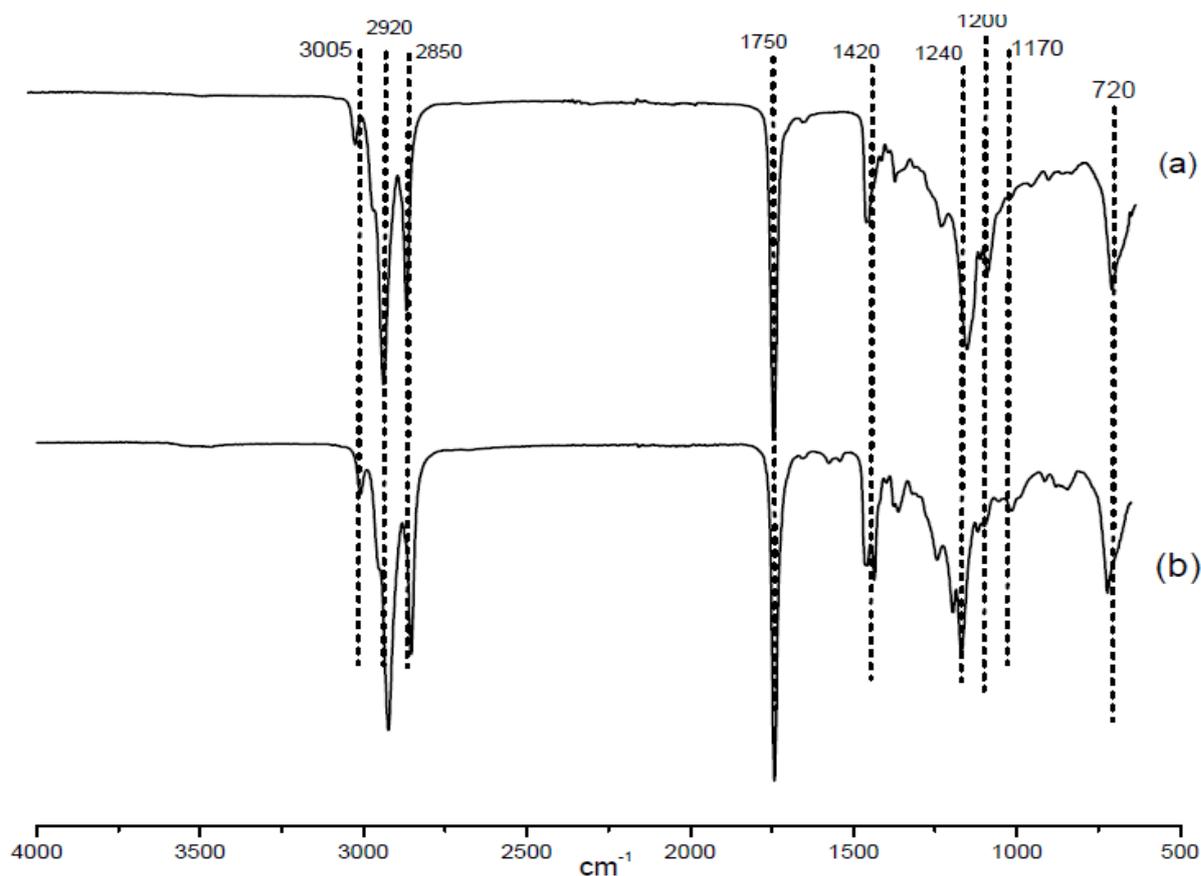


Figura 5.12 – Espectro IV-TF do óleo de soja comercial (a); EMAG obtido de CaO ativado na melhor condição (b).

Os espectros de absorção para a fase óleo das reações com CaO obtido na melhor condição de ativação térmica, são muito similares ao óleo de soja, diferindo apenas na intensidade de algumas bandas de absorção. Pode se observar também que entre 3000-1750 cm^{-1} as bandas de absorção são semelhantes ao observado para o óleo de soja, entretanto faixas de absorção com pequenas diferenças em número de onda podem corresponder a compostos diferentes. Como exemplo, as bandas entre 1760-1710 cm^{-1} pode ser referentes a carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos, caracterizando moléculas de triacilgliceróis, porém faixas entre 1750-1740 cm^{-1} podem ser referentes a carbonila de ésteres.

Observa-se também que entre 1300-1050 cm^{-1} ocorre uma maior modificação no espectro para o produto da reação com CaO ativado. Essa banda é referente a ligações C-O de ésteres, a formação de duas bandas nessa faixa indica a formação de ésteres insaturados, e em menor intensidade de ésteres saturados. A banda de carbonila (C=O) de ésteres alifáticos ocorre entre 1750 e 1735 cm^{-1} e as da ligação

C-O de ésteres, que são duas vibrações assimétricas acopladas: C-C(=O)-O e O-C-C, ocorrem entre 1300 e 1000 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.* 1991). Ainda segundo Silverstein *et al.* (1991), os ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa apresentam um padrão com três bandas próximas de 1250, 1205 e 1175 cm^{-1} .

Em 722 cm^{-1} observam-se bandas de absorção para ambas as análises, isto está relacionado, ao grupo $-(\text{CH}_2)_n-$ (sendo $n > 3$), contidas em moléculas de triacilglicerol. Os resultados de absorção no número de onda de 1470-1430 cm^{-1} são relacionados a deformação angular de um grupo $-(\text{CH}_2)_n$, para $n < 2$, logo, pode ser referente a quebra da ligações CH_2-O , contida nas moléculas de TG.

Oliveira (2009) realizou a obtenção de Biodiesel via catálise enzimática do óleo de soja, e realizou a caracterização do biodiesel através de técnicas cromatográficas e espectrometria de infravermelho associada a calibração multivariada. Na figura 5.13 pode ser visualizada a diferença espectral entre o óleo de soja e biodiesel puro. As bandas observadas para o óleo de soja são as mesmas observadas na figura 5.12, assim como para as bandas de absorção referentes ao biodiesel. Comparando as figuras 5.12 e 5.13, observa-se a similaridade em ambos os espectros, indicando a nítida formação de ésteres de ácidos graxos.

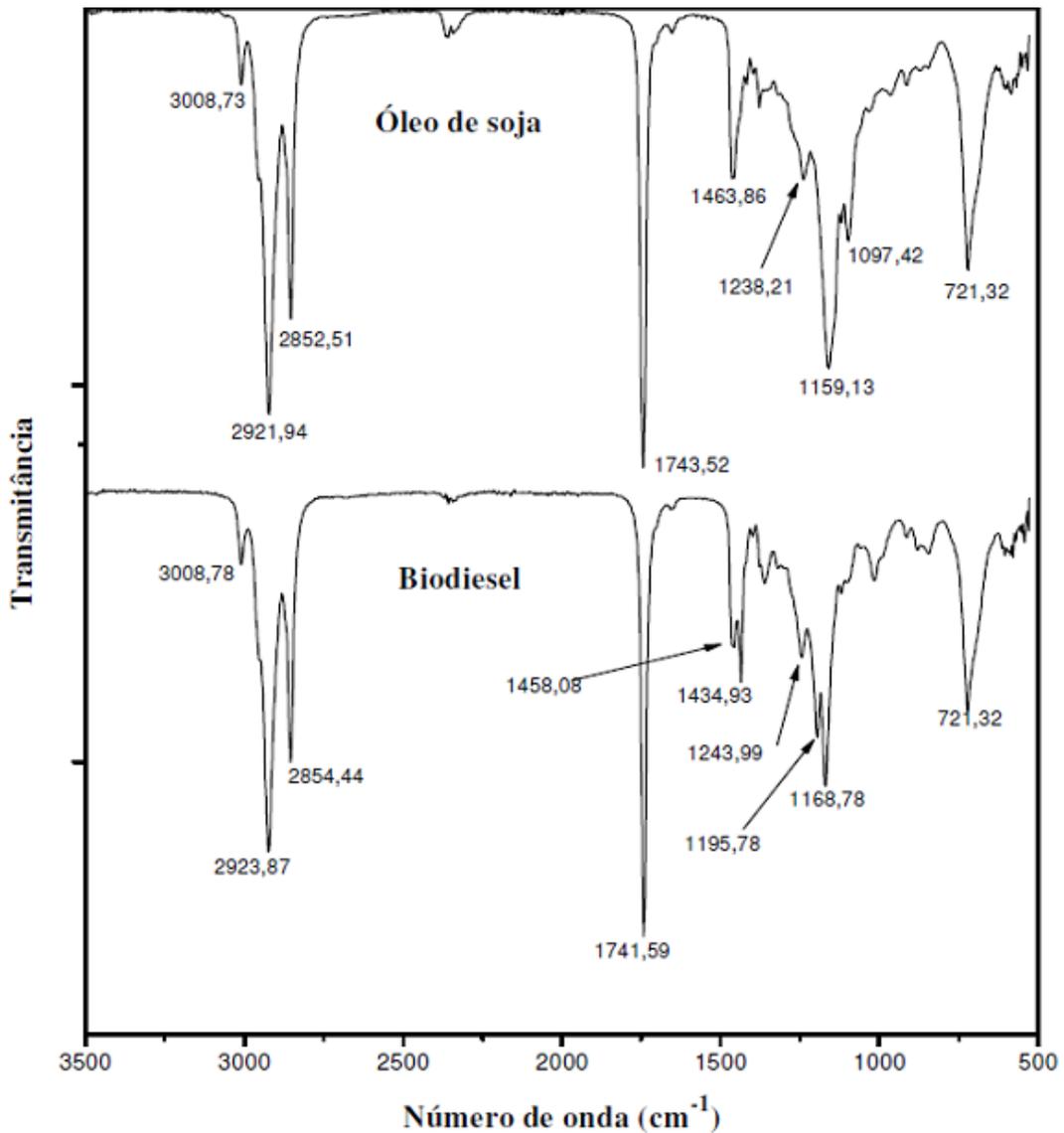


Figura 5.13- Espectros de IV-TF de amostra de óleo de soja puro e biodiesel de soja (Fonte: Oliveira, 2009).

Na literatura, estudos envolvendo o estudo da temperatura, tempo e taxa de ativação térmica do CaO comercial e sua influência na reação de transesterificação do óleo de soja não são encontrados. O trabalho demonstrou que na temperatura de 500°C, e em curtos tempos de ativação térmica (1h) se obteve o melhor rendimento, porém, para tempos longos, ocorre uma grande redução de EMAG. Além disso, também demonstrou foi observado que as taxas escolhidas para o estudos não fornecem diferenças significativas na produção de EMAG, na TAT de 500°C ativado durante 1 hora.

Técnicas de IV-TF e DRX comprovam o envenenamento por CO₂ e humidade em todos os catalisadores ativados durante 5 horas, diferindo na intensidade da contaminação, conforme difratogramas e espectros de infravermelho. Análises de fisissorção de N₂, revelaram as áreas superficiais dos catalisadores, bem como o volume e diâmetro de poros, que auxiliam na observação da disponibilidade de sítios ativos na transesterificação do óleo de soja.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve por objetivo estudar a influência da ativação térmica do óxido de cálcio (CaO) na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação do óleo de soja. Para esse fim foi realizado o estudo do efeito da temperatura, tempo e taxa de ativação térmica do óxido de cálcio na eficiência da reação de transesterificação do óleo de soja.

- As análises de TGA foram determinantes na observação das temperaturas de remoção do Ca(OH)_2 e CaCO_3 do catalisador. Fator que auxiliou na observação dos fenômenos ocorridos durante as ativações térmicas;

- Análises de fisissorção de N_2 tornaram possível a observação da área superficial, volume e diâmetro de poros dos catalisadores nas diferentes TATs. E revelaram um aumento no volume de poros na TAT de 500°C em relação ao CaO sem ativação, e um aumento do diâmetro de poros desse catalisador em comparação a TAT de 300 e 900°C ;

- A identificação dos contaminantes Ca(OH)_2 e CaCO_3 foi possível a partir da análise de infravermelho com transformada de Fourier, diferindo apenas na intensidade das bandas de absorção nas diferentes temperaturas de ativação térmica. Na TAT de 500°C foi observada a partir de IV-TF a presença de hidróxido de cálcio e uma pequena quantidade de carbonato.

- Análises de difratometria de raio X, foram essenciais na confirmação da presença de contaminantes no CaO nas diferentes temperaturas de ativação estudadas. Na TAT de 900°C foram observados no difratograma somente picos referentes ao CaO. Assim, foi possível observar o crescimento da cristalinidade do CaO sem ativação até a TAT de 900°C ;

- O CaO não ativado e ativado nas temperaturas de 300 , 500 , 700 e 900°C durante 5 horas, foram submetidos a reação de transesterificação com óleo de soja, e observou-se o melhor rendimento em EMAG (%) para a TAT de 500°C . Este comportamento pode estar relacionado ao aumento da basicidade desse catalisador, bem como ao aumento do volume de poros disponíveis para a reação.

- O estudo do tempo de ativação térmica na TAT de 500°C , revelou que nos tempos de ativação estudados (1 , 3 , 5 e 7 horas), foi observado maior rendimento para tempos pequenos de ativação (1 e 3h). A remoção mais rápida do hidróxido de

cálcio, associado ao menor tempo de exposição do CaO ao ar na mufla pode favorecer não contaminação dos sítios ativos, e fornecer maiores rendimentos em ésteres.

- Foi observado que as taxas de ativação térmica empregadas com TAT de 500°C e tempo de ativação de 1 hora, não provocaram influência sobre a produção de EMAG. Contudo o estudo de diferentes temperaturas e taxas pode modificar o comportamento observado para a taxa de ativação térmica.

A melhor condição de ativação térmica para o CaO comercial foi com TAT de 500°C, com tempo e taxa de 1h e 1°C/min, respectivamente. O estudo do efeito das condições de ativação térmica do CaO comercial na reação de transesterificação de óleos vegetais é novo, porém pode fornecer grande vantagem ao empregar condições em que se observa o melhor rendimento em menores custos energéticos. Dentre os trabalhos encontrados na literatura, muitos utilizam condições semelhantes no preparo do CaO, e abordam somente o estudo da temperatura de ativação térmica, assim, observa-se que muitos efeitos ainda podem ser estudados com respeito ao CaO de maneira a otimizar o processo de ativação térmica e reacional, que apresenta um futuro promissor.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de outras temperaturas, e outros tempos de ativação térmica para o melhor delineamento do comportamento do CaO na reação de transesterificação do óleo de soja, e a determinação do efeito da taxa de ativação térmica do CaO na produção de EMAG nas novas condições de temperatura e tempo de ativação.

- Estudo da influência das condições reacionais, como razão molar óleo/metanol; temperatura de reação e massa de catalisador, na transesterificação com CaO ativado.

- Estudo da lixiviação do CaO empregado na transesterificação do óleo de soja.

- Estudo da influência do tipo de óleo empregado na reação de transesterificação com óxido de cálcio ativado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE – Associação brasileira das indústrias de óleo vegetais. Disponível em <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>.

Balanço Anual de Oferta e Demanda do Complexo Soja. 2014. Acesso em: 19, jan, 2015.

ABIGOR, R; UADIA, P; FOGLIA, T; HAAS, M; JONES, K; OKPEFA, E; OBIBUZOR, J; BAFOR, M. Lipase – catalysed production of biodiesel fuel from some nigerian lauric oils. **Biochemical Society Transactions**. V. 28, p. 979-981, 2000.

ABREU, F.R.;LIMA, D.G.; HAMÚ, H.; WOLF, C.; SUAREZ, E.H. Utilization of metal complexes as catalyst in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 209, p. 29-33, 2004.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2ªed. São Paulo. 2002.

AIE. Agência Internacional de Energia. **Key world energy statistics**: from the IEA. Paris, 2003.

ALMEIDA, J. A. N; NASCIMENTO, J; SAMPAIO, L.A. G; CHIAPETTI, J; GRAMACHO, R. S; SOUZA, C, N; ROCHA, V. A. Projeto Bio- Combustível: processamento de óleos e gorduras vegetais in natura e residuais em combustível tipo diesel. **Encontro de energia no meio Rural**. Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC , Ilhéus-BA, 2000.

ALVES, A, A. Hidróxidos duplos lamelares aplicados a obtenção de biodiesel. 2009, 110f. Dissertação (**Mestrado em química**) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

AL-WIDYAN, M. I; AL-SHYOUKH, A. O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, **Bioresource Technology**, v. 85, p. 253-256, 2002.

AL-ZUHAIR, S; LING, F.W; JUN, L.S. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. **Process Biochemistry**. V.42, p 951-960, 2007.

ANTUNES W. M; VELOSO C. O; HENRIQUES C.A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalyst Today**. V. 133, p. 548–54, 2008.

ARAÚJO, J. C; SENA, L; BASTOS, I, N; SOARES, G, D. A. Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios X, **Química Nova**. V. 30, p. 1853-1859, 2007.

ARELLANO, D.B. Estabilidade de óleos e gorduras. **Óleos & grãos**. V. 13, p. 10-13, 1993.

ARZAMENDI G; ARGUINARENA E; CAMPOA I; ZABALA S; GANDIA L. M. Alkaline and alkaline- earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**. V.133, p. 305–13, 2007.

BALAT, M; BALAT H. Progress in Biodiesel Processing. **Applied Energy**. V. 87, p. 1815-1835, 2010.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. São Paulo: ARTMED. p.195-211, 2002.

BANNAYAN M; KOBAYASHI K; KIM H.M.L; OKADA M; MIURA S. Modeling the interactive effects of atmospheric CO₂ and N, on rice growth and yield. **Field Crop**. V. 93, p. 237–251, 2005.

BARAL, A; GUHA, G.S. Trees for carbon sequestration or fossil fuel substitution: the issue of costs vs. carbon benefit. **Biomass and bioenergy**. V. 27, p. 51-55, 2004.

BARRETO, C. C. K. Avaliação da estabilidade de bio-óleo obtido a partir de óleo de soja durante armazenamento. **Dissertação** (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília. 2009. 87f. Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2009.

BORGES, M, E; DÍAZ L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 16, p. 2839-2849, 2012.

BOURNAY, L; CASANAVE, D; DELFORT, B; HILION, G; CHODORGE, J.A. New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin by biodiesel plants. **Catalysis Today**. V. 106, p.190-192, 2005.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 2, p. 1070-1085, 2005. BRASIL (2005a). Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005a. **Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm Acesso em: 10 Ago. 2014.

BRASIL, Ministério da Educação-Secretária de educação profissional e tecnológica. Série Cartilhas temáticas. BIODIESEL. Brasília, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 482, de 23/09/1999 (republicada dia 20/06/2000): disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>, Acesso em 14. Ago. 2014.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, In: Anais do seminário de gestão de negócios. **SECRETARIA DA AGRICULTURA FAMILIAR (SAF)**. Biodiesel no Brasil, Curitiba (PR): UNIFAE, 2005.

CANAKCI, M; GERPEN, V.J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **American Society of Agricultural Engineers**. V.44, p. 1429-1436, 2001.

CANDEIA, R.A; FREITAS, J.C.O; CONCEIÇÃO, M.M; SILVA, F.C; SANTOS, I.M.G; SOUZA, A.G. Análise comparativa do biodiesel derivado do óleo de soja obtido com diferentes álcoois. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, Brasília, Brasil, 2006.

CARTONI, C. R. Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental. 2009. 83 f. Dissertação (**Mestrado em Engenharia Química**) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

CAVALCANTI, R. M. Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas. 2010. 97f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CEOTTO E. The issues of energy and carbon cycle: new perspectives for assessing the environmental impact of animal waste utilization, **Bioresource Technol.** V. 96, p. 191–196, 2005.

CHEN Y-W; CHEN H-Y; LIN W-F. Basicities of alumina-supported alkaline earth metal oxides. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. V. 68, p. 65-68, 1998.

CHEN, H; PENG, B; WANG, D; WANG, J. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. **Frontiers of Chemical Engineering in China**. V.1, p. 11-15, 2007.

CHEN, L; YIN, P; LIU, X; YANG, L; YU, Z; GUO, X; XIN, X. Biodiesel production over copper vanadium phosphate. **Energy**, vol. 36, n°1, p.175–180, 2011.

CHEN, J.P; WU, S. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. **Langmuir**, v.20, p. 2233-2242, 2004.

CHINGOMBE, P; SAHA, B; WAKEMAN, R.J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. **Carbon**, v.43, p.3132–3143, 2005.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

CORDEIRO, C.S; SILVA, F.R; WYPYCH, F. RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, vol. 34, n.3, p. 477-486, 2011.

CORDEIRO, C.S; ARIZAGA, G.C; RAMOS, L.P; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**. V. 9, p. 2140-2143, 2008.

CORTEZ, L, A, B; LORA, E, E, S; AYARDA, E, O. Biomassa no Brasil e no mundo. Biomassa para Energia. p 15-25. **Editora Unicamp**, 2008.

COLTHUP, J. Methodology for the Estimation of Carbofuran in Rice, Wheat and Water Sample using Optical Rotation Technique. **The Journal of the Optical Society of America**. V.40, p. 397-400, 1950.

CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. **Addison-Wesley Publishing Company**, Inc. USA, 1967.

DELFORT, B; LE PENNEC, D; LENDRESSE, C. Process for transesterification of vegetable oils or animal oils by means of heterogeneous catalysts based on zinc or bismuth, titanium and aluminium. **U.S Patent 7151187**, 2006.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 5, p. 466–487, 2005.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 2271–2282, 2006.

DERMIRBAS, A. Recent developments in biodiesel fuels. **International Journal of Green Energy**, 4. p 15-26. 2007

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

DORADO, M. P; BALLESTEROS E; ALMEIDA J.A; SCHELLET C; LOHRLEIN H. P, KRAUSE, R. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid oils. **Transactions of the ASAE (American Society of Agricultural Engineers)**. V. 45, p. 525-529, 2002.

DOURADO.E. R. Preparação e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada dopada com estrôncio, 2006, 128f. Dissertação (Mestrado em processos de fabricação) – **CBPF**, Rio de Janeiro, 2006.

DORIAN, J.P; FRANSSEN, H.T; SIMBECK, D.R. Global challenges in energy. **Energy Policy**, v.34, p.1984-1991, 2006.

EMPIKUL, N-V; KRASAE, P; NUALPAENG, W; YOOSUK, B; FAUNGNAWAKIJ. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel**. V. 92, p. 239-244, 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE) – BALANÇO ENERGÉTICO - Ano base 2012. Relatório Síntese. Ministério Minas e Energia. Rio de Janeiro, 2013.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE) - BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – Ano base 2013. Relatório síntese. Ministério Minas e Energia. Rio de Janeiro, 2014.

EVERETT, D.H. IUPAC Manual Appendix II, Part I, **Pure Applied Chemistry**, v.31, 579 p., 1973. Part II: Heterogeneous Catalysis, **Pure Applied Chemistry**, v.31, 71 p., 1976

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

FELIZARDO, P. M. G. Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura. 2003. 113f. **Relatório de Estágio** (Licenciatura em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2003.

FERNANDA, R.M. Situação atual dos biocombustíveis e perspectivas futuras – **INETI, Gazeta de Física**, 2003.

FERNANDES, J.S; CARVALHO, A.M; CAMPOS, J.F; COSTA, L.O; FILHO, G.B. Poluição atmosférica e efeitos respiratórios, cardiovasculares e reprodutivos na saúde humana. **Revista medicina Minas Gerais**. V.20. p. 92-101, 2010.

FERNANDO, S; HANNA, M. **Phase behavior of the ethanol-biodiesel-diesel micro-emulsion system**. **Transactions of the ASAE**. V. 48, p. 903-908, 2005.

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

FEUGE R. O; GROS, A. T. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**. V. 26, p. 97-102, 1949.

FIGUEIREDO, J.L; RIBEIRO, F.R. Catálise heterogênea. Lisboa. **Fundação Calouste Gulbekian**, p. 13-16, 1988.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O., PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. V. 63, p.1375-1380, 1986.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. V.63, p. 1375–1380. 1985.

FREEDMAN, B; PRYDE, E. H; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable Oils. **Journal American Oil Chemists Society**. V. 61, p.1638-1643, 1984.

FREITAS, C. F. Desenvolvimento de Variedades de Soja com Semente de Melhor Qualidade Nutricional. Disponível em: <www.ufv.br/dbg/bioano02/a2001a15.htm>. Acesso em: 10 Ago. 2014.

FRONDEL, M; PETERS, J. Biodiesel: a new oil dorado. **Energy Policy**, v. 35, p. 1675-1684, 2007.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel fuel production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. V.92, p. 405-416, 2001.

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

GALVÃO, L.P.F.C. Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. 2007. 130 f. Dissertação (Mestre em química) – **Departamento de química**. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GARCIA, C. M; TEIXEIRA, S; MARCINIUK, L. L; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zircônia. **Bioresource Technology**. V. 99, p. 6608, 2008.

GARCIA, C.M. Transesterificação de óleos vegetais. 2006. 136 f. Dissertação (Mestre em Química) – Departamento de química Inorgânica. Programa de Pós-graduação em química. **Universidade de Campinas, Campinas**, 2006.

GOLDEMBER, J. **Biomassa e energia**. **Química nova**. Vol. 32, p. 582-587, 2009.

GÓMES, E. O. A Tecnologia de Pirólise no Contexto da Produção Moderna de Biocombustíveis: Uma visão perspectiva. Núcleo Interdisciplinar de planejamento Energético –NIPE Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. 2005: Disponível em:

http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/a_tecnologia_de_pirrolise_no_contexto_da_produção_moderna_de_biocombustíveis:_uma_visão_perspectiva.html> Acesso em 05, jan, 2015.

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

GRANADOS, M. L; ALONSO, D. M; SADABA, I; OCON, P. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. **Applied Catalysis: B-Environmental**. V. 89, p. 265-272, 2009.

GREENPEACE INTERNACIONAL – Kyoto protocol, 2003. Disponível em: <http://www.greenpeace.org/international_en/> Acesso em: 10 Ago. 2014.

GRYGLEWICZ S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**. V.70, p. 249–253, 1999.

GUNSTONE, F. D; HARWOOD, J.L; PADLEY, P. The Lipid Handbook. Ed. 2. **Chapman and Hall**. London, 1994.

HATTORI, H.. Heterogeneous Basic Catalyst. **Chemical Review**, 95, 537-558, 1995.

HAGEN, J. Industrial Catalysis: A Practical Approach. Ed. 2; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **KGaA: Weinheim**. Cap. 1, p. 1-13, 2006.

HARA, M. Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts. **Chemistry & sustainability – Energy and materials**. V.2, p. 129–135, 2009.

HATTORI, H. Basic catalysts and fine chemicals. **Studies in Surface Science and Catalysis**. V. 78, p. 35-49, 1993.

HATTORI, H. Solid Base Catalysts: Generation of Basic Sites and Application to Organic Synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, p. 247-259, 2001.

HELWANI, Z; OTHMAN, M.R; AZIZ, N; FERNANDO, W.J.N; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1502-1514, 2009.

HILL J; NELSON E; TILMAN D; POLASKY S; TIFFANY D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. V, 103, p. 11206–11210, 2006.

HOLLER, F.J; SKOOG, D.A; CROUCH, S.R. Princípios de Análise Instrumental. Ed. 6. Porto Alegre-RS, **Editora Bookman**, 2009.

HUANG,G., CHEN, F.; WEI, D.; ZHANG, X.; CHEN, G.; Biodiesel production by microalgal biotechnology; **Applied Energy**, 87, p.38-46, 2010.

IIZUKA T; HATTORI H; OHNO Y; SOHMA J; TANABE K. Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities, **J Catal**. 1971.

JANAUM J; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable- Energy Reviews**. V. 14, p. 1312-1320, 2010.

JENKINS, R. X-ray Techniques: Overview. In Encyclopedia of Analytical Chemistry. R. A, Meyers (Ed.), **John Wiley & Sons Ltd, Chichester**, p. 13269-13288, 2000.

JENKINS, R; SNYDER, R.L. Introduction to X-ray diffractometry. **John Wiley**. V. 403, 1996.

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

JACOBSON, K; GOPINATH, R; MEHER, L. C; DALAI, A.K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 85, p. 86 – 91, 2008.

KOUZU, M; HIDAKA, J-S. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. **Fuel**. V. 93, p. 1-12, 2012.

LEEVIJIT, T; TONGURAI, C; PRATEEPCHAIKUL, G.; WISUTMETHANGOON, W. Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production. **Bioresource Technology**. V. 99, p. 214-221, 2008.

LEUNG, D, Y, C; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**. V. 87, p. 883 -890, 2006.

LOPES, B. S; CRUZ R.S. Biodiesel etílico proveniente de óleo de soja residual. Grupo Bioenergia e meio ambiente. Universidade Estadual de Santa Cruz, 2004.

KAITA, J; MIMURA, T; FUKUODA, N; HATTORI, Y. Catalysts for transesterification. **U.S. Patent 6407269**, June 18, 2002.

KAWASHIMA, A; MATSUBARA, K; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**. V. 100, p. 696-700, 2008.

KNOTHE, G. Historical Perspectives on Vegetable Oil-Based Diesel Fuels. **American Oil Chemists' Society (AOCS). INFORM**. Vol 12, p. 1103-1107, 2001.

KNOTHE G; VAN GERPEN, J; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook, **American Oil Chemists' Society (AOCS)**. Press: Champaign, Illinois, 2005.

KONDAMUDI, N; MOHAPATRA, S.K; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of Green Energy. **Journal of Agricultural and food chemistry**. V. 56, p. 11757-11760, 2008.

KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. 2008. 130 f. Tese (Doutorado em Química) - **Departamento do Instituto de Química**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KOUZU, M; KASUNO, T; TAJIKA, M; SUGIMOTO, Y; YAMANAKA, S; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**. V. 87, p. 2798-2806, 2008.

KUCEK, K.T; Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino. Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Química Orgânica). 2004, 107f. **Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, 2004.

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

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

LOTERO, E; LIU, Y; LOPEZ, D. E; SUWANNAKARN, K; BRUCE, D. A; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V.44, p. 5353-5363, 2005.

LÓPEZ, D, E; GOODWIN, Jr, J, G; BRUCE, D, A; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied catalysis A: General**. V. 295, p. 97-105, 2005.

LUCENA, T. K. O biodiesel na matriz energética brasileira. Monografia (Graduação em Economia). 2004. 80f. - **Instituto de Economia, UFRJ**, Rio de Janeiro, 2004.

NELSON, L.A; FOGLIA, T.A; MARNER, W.N. Lipase-catalyzed production of biodiesel. *Jornal of the American Oil Chemical Society*. V. 73, p. 1191–1195, 1996.

NOUREDDINI, H; GAO, X; PHIKANA, R.S. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from Soyabean oil. **Bioresource Technology**. V. 96, p. 767–777, 2001.

MACHADO, A, S. Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios – X. 2011. 139f. Dissertação (Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de Materiais). **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2011.

MA, F; CLEMENTS, L. D; HANNA, M. A. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of the ASAE**. v. 41, p.1261-1264, 1998.

MA, F; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-5, 1999.

MAPA – Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>. Dados 2014. Acesso em: 19, Jan, 2015.

MACLEOD, C.S; HARVEY, A.P; LEE, A.F; WILSON, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**. v. 135, p. 63–70, 2008.

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

MEHER, L. C; KULKARNI, M.G; DALAI, A. K; NAIK, S. N. Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.5, p. 389-397, 2006.

MEHER. L.C; VIDYA SAGAR, D; NAIK S.N. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification- A Review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v.10, p.248-268, 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. “Balanço Energético Nacional 2004, Ano Base 2003”. **Secretaria de Energia, República Federativa do Brasil**, 2004.

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

MORAIS, F. R; LIMA NETO, E. G; LOPES, C.S; RAMOS, A.L.D; SILVA, G.F; Estudo da influência da temperatura, razão molar e modo de operação do reator contínuo sobre a conversão em ésteres na reação de transesterificação do óleo de soja. **Simpósio Nacional do biodiesel**. Universidade Federal de Sergipe, Aracajú, 2011.

MOREIRA, M. A. Programa de Melhoramento genético da qualidade de óleo e proteína da soja desenvolvido na UFV. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Soja**. Embrapa Soja, Londrina, p. 99-104, 1999.

NAKAGAKI S; BAIL A; DOS SANTOS V. C; DE SOUZA V.H.R; VRUBEL H; NUNES F.S. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**. V. 351, p. 267–274, 2008.

NAKATANI, N; TAKAMORI, H; TAKEDA, K; SAKUGAWA, H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**. V. 100, p. 1510–1513, 2009.

NATIONAL BIODIESEL BOARD. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS, 1998, Curitiba. Instituto de Tecnologia do Paraná; **Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior**. p, 42. 1998.

NAZÁRIO, J, L. Avaliação do efeito da agitação e mistura no processo de produção do biodiesel de Mamoma via transesterificação metílica. 2014. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química: Energia e biocombustíveis) – Universidade Federal de Alagoas. **Centro de Tecnologia**. Maceió, 2014.

NEVES. W. S; PARREIRA, D. F; FERREIRA, P. A; LOPES, E. A. Avaliação Fitossanitária de Sementes de Pinhão-Manso Provenientes dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas** v. 3, p. 17-23, 2009.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C, P; TOTARAT, K; BUNYAKIAT. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A: General**. V.341, p. 77–85, 2008.

NYE, M.J; SOUTHWELL, P.H. Esters from rapessed oil as diesel fuel. In. proc. Vegetable oil as diesel fuel seminar III. **Peoria Nothern Agricultural Energy Center**, 78-83, 1983.

OLIVEIRA, M.R. Obtenção de biodiesel via catálise enzimática e caracterização através de técnicas cromatográficas e espectrometria de infravermelho associada à calibração multivariada. 2009. 110f. Dissertação (Programa de pós graduação em Química) – **Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Hozironte, Minas Gerais**, 2009.

OLIVEIRA, F. P. **Influência do processamento na obtenção de biocerâmicas a base de hidroxipatita**, 2008, 119f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), **Universidade Estadual de Ponta Grossa**, Ponta Grossa, 2008.

OGUNNIYE, D.S. Castor oil: a vital industrial raw material, **Bioresource Technology**. V. 97, p. 1086-1091, 2006.

OKKERSE, C; VAN BEKKUM, H. FROM FOSSIL TO GREEN. **GREEN CHEM**. V.1, P.107-114. 1999.

OLUTOYE, M,A; HAMEED, B,H. Production of bidiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with metanol using Al₂O₃ modified MgZnO catalyst. **Bioresource technology**. v. 132, p. 103-108, 2013.

PAFFENBARGER, J. Oil in Power Generation. **Paris: International Energy Agency/OECD**, 1997.

PARENTE, E.J.S; Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza-CE: **Unigráfica**, p. 66, 2003.

PARK, Y-M; CHUNG, S-H; EOM, H. J; LEE, J-S; LEE, K-Y. Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil). *BioresourceTechnology*. V. 101, p. 6589-6593, 2010.

PASSMAN, F; DOBRANIC, J. Relative biodegradability of B-100 biodiesel and conventional low sulfur diesel fuels. In: **IASH 9th International conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels**, p. 18-22, 2005.

PESSUTI, O. A biomassa paranaense e sustentabilidade de novos sistemas produtivos. In: **SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL**, 2003, Londrina. Anais eletrônicos. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 10 Ago. 2014.

PERKINS, L.A; PETERSON, C.L. Durability testing of transesterified winter rape oil (*Brassica napus* L.) as fuel in small bore, multi-cylinder, **DI, CI engines**. **SAE Paper** - 911764. 1991.

PETERSON, C, L; FELDMAN, M; KORUS, R; AULD, D, L. Batch type transesterification process for winter rape oil. **Applied engineering in agriculture**. V. 7, p. 711–716, 1991.

PETERSON, G. R; SCARRAH, W. P. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. V. 61, p. 1593-1596, 1984.

PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G. Cinética não isotérmica da análise térmica dos sólidos. **Química Nova**. V. 21, p.263-266, 1998.

PINTO, A.C; GUARIEIRO L.L.N; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M; TORRES, E.A; LOPES, W.A; PEREIRA, P.A.P; ANDRADE, J.B. Biodiesel: An overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.16, p. 1313-1330, 2005.

PITOL, C.; Tecnologia e produção: milho safrinha e culturas de inverno: Fundação MS, Maracajú, MS, 2008.

KILIÇ, M; UZUN, B.B; PUTUN, E; PUTUN, A, E. Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. **Fuel Processing Technology**. V. 111, p. 105-110, 2013.

RHAMADAS, A.S; JAYARAJ, S; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, **FUEL**. V. 84, p. 335-340, 2005.

RAMOS, L.P. Conversão de óleos vegetais em biocombustíveis alternativos ao diesel comercial. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA**, 1999, Londrina. Anais. Londrina: Embrapa, soja. p .233-236. 1999.

RAMOS, L.P; KUCEK, K; DOMINGOS, A.K; WILHEM, H.M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, 31, p. 28–37, 2003.

RAMOS, M.J; CARMEN, M.F; ABRAHAM, C; LOURDES, R; ANGEL, P. Influence of Fatty Acid Composition of Raw Materials on Biodiesel properties. **Bioresource Technology**. V. 100, p. 261-268, 2009.

RATHMANN, R; SANTOS, O. I. B; PADULA, A. D; PLÁ, J. J. V.A. Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira. In: II seminário de gestão de negócios, 2005, Curitiba. **II Seminário de gestão de negócios**. Curitiba: UNIFAE, p. 14-27, 2005.

RITCHIE, I, M; XU, B. The Kinetics of lime slaking. **Hydrometallurgy**, V.23, p. 377-396, 1990.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SAAD, E.B. Etanolise de Óleo de Milho Empregando Catálise Alcalina e Enzimática. 2005. 97f. **Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná**. Curitiba, 2005.

SCHEUFELE, F.B. Estudo da remoção do corante reativo azul 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente. 2014. 223f. **Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá**. Maringá, 2014.

SCHLESINGER, S. A soja no Brasil. Brasil sustentável e democrático. 2004. Disponível em: <[http:// uma.terra.free.fr/2 Agrobusiness/soja – Brasil.rtf](http://uma.terra.free.fr/2_Agrobusiness/soja - Brasil.rtf)> Acesso em 13 Ago, 2009.

SCHUCHARDT, U; RIBEIRO, M, L; GONÇALVES, A, R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SCHUCHARDT, U; SERCHELI, R; VARGAS R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V.9, p. 199-210, 1998.

SHAWN, D. J. Introdução à Química de colóides e de superfícies. São Paulo. **Ed. Edgar Blucher**, 1975.

SILVA FILHO, J. B. Produção de biodiesel etílico **de óleos e gorduras residuais (OGR)** em reator químico de baixo custo. 2010. 57f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia)** - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

SILVA, N. L; BATISTELLA, C.B; FILHO, R. M; MACIEL, M, R, W. Biodiesel production from castor oil: Optimization of alkaline Ethanolysis. **Energy Fuels**. V.23, p. 5636-5642, 2009.

SILVA, J.B; RODRIGUES, J.A.J; NONO, M.A. Caracterização de materiais catalíticos. Tese (Qualificação de Doutorado em Engenharia e tecnologia espaciais/ciências e tecnologia de materiais e sensores), 2008. 66f. Ministério de ciência e tecnologia – Instituto nacional de pesquisas espaciais. São José dos campos, São Paulo, 2008.

SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. C; MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. **Ed. 5. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan**, 1994.

SING, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**. V.54, p.2201–2218, 1982.

SIVASAMY, A; CHEAH, K.Y; FORNASIERO, P; KEMAUSUOR, F; ZINOVIEV, S; MIERTUS, S. Catalytic Application in Production of Biodiesel from Vegetable Oils. **Chemistry & Sustainability – Energy & Materials**. V.2. p. 281, 2009.

SOARES, A.B. Síntese, Caracterização e Avaliação Na Obtenção De Biodiesel De Catalisadores de CaO e SnO₂ suportados em cinzas em casca de arroz. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) - **Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro**. Centro de Ciência e Tecnologia. 2009. 143f. system.Trans **ASAE**, vol., 48, pp. 903–908, 2005.

SOARES, B.D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: Caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. 2007. 422f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia química)** – Programa de pós-graduação em Engenharia química. Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2007.

SKOOG, D, A; HOLLER, F, J; NIEMAN, T, A. **Princípios de Análise Instrumental**, ed.5. São Paulo: Bookman, 2002.

TANAKA, Y; OKABE, A; ANDO, S. Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids. **US 4303590 A**. p.303-590, 1981.

TANG Y; XU, J; ZHANG, J; LU, Y. Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts. **Journal of Cleaner Production**. V. 42, p. 198-203, 2013.

TAVARES, M. L. A. Análise Termo-oxidativa do Biodiesel de Girassol (*Helianthus annuus*). Tese de doutorado, programa de pós-graduação em química (área de concentração: Físico-química), 2009. 158f. Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa-PB, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. V. 24, p. 808-818, 2001.

UMDU, E.S; TUNCER, M; SEKER, E; Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. **Bioresource Technology**. V.100, p. 2828–283, 2009.

VACARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**. V.41, p. 53-71, 1998.

VAN GERPEN, J; SHANKS, B; PRUSKO, R; CLEMENTS, D; KNOTHE, G; Biodiesel production technology. **Golden: National Renewable Energy Laboratory**. 2004.

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

VERZIU, M. et al. Sunflower and Rapeseed oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, p. 373-381, 2008.

VISENTAINER, Jesuí. V. Composição de ácidos graxos e quantificação dos ácidos graxos LNA, EPA e DHA no tecido muscular de tilápias (*Oreochromis niloticus*), submetidas a diferentes tratamentos com óleo de linhaça. 2003. 192f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - **Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas**, São Paulo, Campinas, 2003.

VUJICIC, D.J; COMIC, D; ZARUBICA, A; MICIC, R. AND BOSKOVIC, G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**. V. 89, p. 2054-2061, 2010.

VYAS, A; SUBRAHMANYAM, N; PAYAL, P. Production of biodiesel through transesterification of jatropha oil using KNO_3/Al_2O_3 solid catalyst. Production of biodiesel through transesterification of jatropha oil using KNO_3/Al_2O_3 solid catalyst. **Fuel**. V. 88, p. 625-628, 2009.

WANG, H; WANG, M; LIU, S; ZHAO, N; WEI, W; SUN, Y. Influence of preparation methods on the structure and performance of CaO–ZrO₂ catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate via transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 258, p. 308-312, 2006.

WANG, L; YANG, J. Transesterification of soybean oil nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, **FUEL**, 86, 328-333, 2007.

WEBER, C. Influência do processamento via emulsão em compósitos de hidroxiapatita-zircônia, 2007, 59f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), **Universidade Estadual de Ponta Grossa**, Ponta Grossa, 2008.

WEI, Z.; XU, C; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, **Bioresource Technology**. V 100, p. 2883–2885, 2009.

WEN, L; WANG, Y; LU, D; HU, S; HAN, H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. **Fuel**. V. 89, p. 2267-2271, 2010.

WEN, Z; YU, X; TU, S-T. YAN, J; DAHLQUIST, E. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. **Applied Energy**. V. 87, p. 743-748, 2010.

WEST, A.H; POSARAC, D; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS. Plant. **Bioresource Technology**. V. 99, p. 6587–6601, 2008.

WILLARD, H. Instrumental methods of analysis. Ed. 6. California: Wadsworth publishing company Belmont, p. 1030, 1981.

WIHERSAARI, M. Greenhouse gas emissions from final harvest fuel chip production in Finland. **Biomass and Bioenergy**, v.28, p. 435-443, 2005.

XIE, W; YANG, Z. Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification. **Catalysis Letters**. V. 117, p. 159-165, 2007.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**. V. 360, p-163-170, 2009.

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

YANG, F.X; SU, Y.Q; LI, X.H; ZHANG, Q; SUN, R.C. Preparation of biodiesel from *Idesia polycarpa* var. *vestita* fruit oil. **Industrial Crops and Products**. V. 29, p. 622-628, 2009.

YEONG, G; PARK, D. Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. V. 156, p. 431-441, 2009.

YOOSUK, B; UDOMSAP, P; PUTTASAWAT, B; KRASAE, P. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. **Bioresource Technology**. V. 101, p. 3784-3786, 2010.

ZABETI, M; DAUD, W.M.A.W; AROUA, M.K. Activity of solid catalyst for biodiesel production: a review. **Fuel Process Technology**. V. 90, p. 770-777, 2009.

ZAGONEL, G.F; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista Química industrial**. V.717, p.17-26, 2001.

ZHANG, W.BO. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 16, p. 6048-6058, 2012.

ZHANG, D. Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters. Master thesis. **Food Science and Technology - University of Nebraska** (Lincoln), 1994.

ZHANG, Q; FELDMAN, M; PETERSON, C. Diesel engine durability when fueled with methyl ester of winter rapeseed oil. **ASAE Paper**. p. 88-1562, 1988.

ZENG HY, FENG Z; DENG X; LI Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**. V. 87, p. 3071–3076, 2008.

ZHU, H; WU, Z; CHEN, Y; ZHANG, P; DUAN, S; LIU, X; MAO, Z. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. **Chinese Journal Catalysis**. V. 27, p. 391-396, 2006.