

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - DAENQ
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNA APARECIDA SAVAGIN

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS
SUPORTADOS EM ZIRCÔNIA COMO CATALISADORES NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2016

BRUNA APARECIDA SAVAGIN

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS
SUPPORTADOS EM ZIRCÔNIA COMO CATALISADORES NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Juliana M. T. de Abreu Pietrobelli

Co-orientadores: Prof^a. Dr^a. Giane G. Lenzi
Prof. Dr. Simon Ng
Prof. Dr. Manhoe Kim

PONTA GROSSA

2016



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Ponta Grossa
Coordenação de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS SUPORTADOS EM ZIRCÔNIA
COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

por

Bruna Aparecida Savagin

Monografia apresentada no dia 11 de novembro de 2016 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Luciano Fernandes
(UTFPR)

Profa. Dra. Priscilla Dos Santos Gaschi Leite
(UTFPR)

Profa. Dra. Juliana Martins de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)
Orientadora

Profa. Dra. Priscilla Dos Santos Gaschi Leite
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia
Química

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre me dar força e perseverança em minha jornada.

A minha família, pela força, apoio e incentivo no alcance dos meus objetivos.

Aos meus amigos e colegas de curso, pela amizade e companheirismo.

A Prof.^a Dr.^a Juliana M. T. de Abreu Pietrobelli, pela sua orientação, compreensão e incentivo para a realização deste trabalho.

A Prof.^a Dr.^a Giane G. Lenzi, pelas contribuições como co-orientadora e pela dedicação.

Aos Prof. Dr. Manhoe Kim e Prof. Dr. Simon Ng, pela ajuda, apoio e incentivo na realização deste trabalho, e disponibilização para que o trabalho pudesse ser continuado no Brasil.

A Wayne State University e seus professores, pela disponibilização de laboratórios e pelo apoio em todos os momentos no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório na Wayne State University, pela ajuda com as análises de difração de raios-X, termogravimetria e SEM-EDS.

Ao Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná – Campus Palotina, por contribuir com as análises BET dos catalisadores.

A Capes, pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho em meu intercâmbio.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

“O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar com mais inteligência.”

(Henry Ford)

RESUMO

SAVAGIN, B. A. **Síntese, caracterização e aplicação de óxidos metálicos suportados em zircônia como catalisadores na produção de biodiesel**. 2016. 121. Trabalho De Conclusão De Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

O biodiesel é um biocombustível produzido por reações de transesterificação e esterificação. O uso de biomassa de baixo custo aliado à obtenção de altas conversões em reações é um dos maiores objetivos na produção de biodiesel. Catalisadores homogêneos e heterogêneos podem ser empregados na fabricação do biodiesel; porém, um dos maiores obstáculos encontrado no uso de catalisadores homogêneos é a separação do catalisador e produto ao final da reação. Catalisadores heterogêneos de óxidos metálicos suportados em zircônia (ZnO/ZrO_2 , $\text{ZnO-Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{ZnO-SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{ZnO-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) foram sintetizados pelo método sol gel e calcinados em diferentes temperaturas (500°C , 525°C e 550°C). Os catalisadores foram testados em reatores em batelada e contínuos (PBR), e caracterizados usando-se XRD, TGA, SEM-EDS e BET. A atividade catalítica, teor de água, teor de ésteres metálicos de ácidos graxos (FAME) e lixiviação de metais foram analisados por meio de titulação potenciométrica e coulométrica, GC-MS e ICP-OES, respectivamente. Todas as composições apresentaram boa atividade catalítica, contudo, a melhor composição de catalisador foi $\text{ZnO-SiO}_2/\text{ZrO}_2$ calcinado a 550°C .

Palavras-chave: Catalisadores de óxidos metálicos suportados em zircônia. Biodiesel. Catálise heterogênea. Transesterificação. Esterificação.

ABSTRACT

SAVAGIN, B. A. **Synthesis, Characterization, and Application of Zirconia Supported Metal Oxide Catalysts in Biodiesel Production.** 2016. 121. Trabalho De Conclusão De Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Federal Technology University - Parana. Ponta Grossa, 2016.

Biodiesel is a renewable fuel produced by transesterification and esterification reactions. Using inexpensive feedstock and obtaining high conversions are important goals in the biodiesel production. Homogeneous and heterogeneous catalysis can be applied in the biodiesel reaction; nevertheless, one of the most issues encountered using homogeneous catalysis is the separation of the catalyst and product at the end of reaction. Heterogeneous zirconia supported metal oxide catalysts (ZnO/ZrO_2 , $\text{ZnO-Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{ZnO-SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{ZnO-SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) were prepared via sol gel method and calcined at different temperatures (500°C , 525°C and 550°C). The synthesized catalysts were tested in batch and continuous (PBR) reactors and characterized using XRD, TGA, SEM-EDS and BET. The catalytic activity, water content, FAME content and leaching of metals were analyzed by potentiometric titration, coulometric titration, GC-MS and ICP-OES, respectively. All of the compositions showed good catalytic activity; however, the best catalyst composition was $\text{ZnO-SiO}_2/\text{ZrO}_2$ calcined at 550°C .

Keywords: Zirconia supported metal oxide catalysts, Biodiesel, Heterogeneous catalysis, Transesterification, Esterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção Mundial de Biodiesel em 2014.....	9
Figura 2 - Moléculas de (a) triacilglicerol e (b) ácido graxo livre.....	13
Figura 3 - Estrutura química dos ácidos graxos livres mais comuns.....	13
Figura 4 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	16
Figura 5 - Reação de esterificação para a produção de biodiesel.....	17
Figura 6 - Influência de catalisadores na energia de ativação de uma reação.....	18
Figura 7 - Etapas de uma reação catalítica.....	22
Figura 8 – Tipos de isoterma de fisissorção.....	27
Figura 9 – Tipos de histereses.....	29
Figura 10 - Reator em batelada com agitador e jaqueta térmica.....	32
Figura 11 - Reator de leito fixo (PBR).....	33
Figura 12 - Vaso de pressão para reação em batelada.....	37
Figura 13 – (a) Sistema com reator tubular de leito fixo (PBR) dos reatores #1 e #2 para produção de biodiesel e (b) Reator #2.....	38
Figura 14 – Etapas da síntese dos catalisadores pelo método sol-gel. (a) mistura e homogeneização dos óxidos metálicos com água; (b) massa homogeneizada com o suporte, a zircônia; (c) distinção de fases entre o solvente e o gel, após o período de repouso da massa; (d) gel homogeneizado e sem excesso de solvente, pronto para a extrusão; (e) Pellets de catalisadores extrusados na chapa de aquecimento; e (f) remoção de compostos voláteis (impurezas e água) sob aquecimento em mufla à 450°C.....	45
Figura 15 – Catalisadores (a) Z/ZrO ₂ , (b) ZN/ZrO ₂ , (c) ZS/ZrO ₂ e (d) ZSN/ZrO ₂ após a calcinação a 450°C.....	46
Figura 16 – Separação entre fases na amostra coletada após a reação, na qual o excesso de metanol encontra-se na fase superior.....	48
Figura 17 – Amostras de biodiesel catalisadas pelos catalisadores novos (a) Z/ZrO ₂ , (b) ZN/ZrO ₂ , (c) ZS/ZrO ₂ e (d) ZSN/ZrO ₂ , calcinados a 500°C.....	48
Figura 18 – Teor total de acidez das amostras de biodiesel catalisadas pelos catalisadores Z/ZrO ₂ , ZN/ZrO ₂ , ZS/ZrO ₂ e ZSN/ZrO ₂ , (a) novos e (b) reutilizados, calcinados a 500°C, 525°C e 550°C.....	50
Figura 19 – Conversão das reações catalisadas pelos catalisadores Z/ZrO ₂ , ZN/ZrO ₂ , ZS/ZrO ₂ e ZSN/ZrO ₂ , (a) novos e (b) reutilizados, calcinados a 500°C, 525°C e 550°C.....	53
Figura 20 - Cromatogramas das amostras de (a) biodiesel catalisada por Z/ZrO ₂ - 550°C, (b) Branco e (c) b1 (100% biodiesel – padrão para análises em cromatógrafos).....	55

Figura 21 - Teores totais de ésteres metílicos (conversão %) obtidos por reações catalisadas pelos catalisadores Z/ZrO ₂ , ZN/ZrO ₂ , ZS/ZrO ₂ e ZSN/ZrO ₂ , (a) novos e (b) reutilizados, calcinados a 500°C, 525°C e 550°C	56
Figura 22 – Concentração de Zn lixiviado durante a (a) primeira reação e (b) segunda reação dos catalisadores Z/ZrO ₂ , ZN/ZrO ₂ , ZS/ZrO ₂ e ZSN/ZrO ₂ , calcinados a 500°C, 525°C e 550°C	58
Figura 23 – Concentração de Si lixiviada durante a (a) primeira reação e (b) segunda reação dos catalisadores Z/ZrO ₂ , ZN/ZrO ₂ , ZS/ZrO ₂ e ZSN/ZrO ₂ , calcinados a 500°C, 525°C e 550°C	60
Figura 24 – Difratoograma de Raios X dos catalisadores (a) ZS/ZrO ₂ - 450°C, (b) ZS/ZrO ₂ - 500°C, (c) ZS/ZrO ₂ - 525°C e (d) ZS/ZrO ₂ - 550°C	61
Figura 25 – Difratoograma de Raios X dos catalisadores (a) Z/ZrO ₂ , (b) ZN/ZrO ₂ , (c) ZS/ZrO ₂ e (d) ZSN/ZrO ₂	62
Figura 26 – Difratoograma de Raios X do catalisador ZS/ZrO ₂ - 550°C	63
Figura 27 – Pellet de catalisador	65
Figura 28 – (a) Z/ZrO ₂ - 550°C, (b) ZN/ZrO ₂ - 550°C, (c) ZS/ZrO ₂ - 550°C e (d) ZSN/ZrO ₂ - 550°C	65
Figura 29 – (a) ZS/ZrO ₂ - 450°C, (b) ZS/ZrO ₂ - 500°C, (c) ZS/ZrO ₂ - 525°C e (d) ZS/ZrO ₂ - 550°C	66
Figura 30 - ZS/ZrO ₂ - 550°C – após a reação	66
Figura 31 – Curva de análise termogravimétrica do catalisador ZS/ZrO ₂ calcinado a 450°C	67
Figura 32– Isotermas de fisissorção de gases dos catalisadores (a) Z/ZrO ₂ , (b) ZN/ZrO ₂ , (c) ZS/ZrO ₂ e (d) ZSN/ZrO ₂ , catalisados à 550°C. A linha vermelha com círculos corresponde ao processo de adsorção, e a linha azul com quadrados corresponde a dessorção do gás	69
Figura 33 – Influência da temperatura de reação nos teores de acidez das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C no Reator#1 com vazão de 6.0 mL/min ..	74
Figura 34 – Teores de acidez das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C em reator PBR com temperatura de reação fixa em 210°C e variação da vazão e tempo de retenção no sistema.....	76
Figura 35 – Gráfico em escala logarítmica da Equação de Arrhenius.....	79
Figura 36 – Teores de água das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C em reator PBR com (a) vazão de alimentação fixa em 6.0 mL/min e (b) temperatura de reação fixa em 210°C.....	82
Figura 37 - Teores de acidez e conversão das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C no reator #2 com vazão de 2.8 mL/min ao longo de duas semanas.....	84
Figura 38 - Teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C no reator #2 com temperatura de reação de 220°C e vazão de 2.8 mL/min, no período entre os dias 21-7 e 2-8	86

Figura 39 - Teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C no reator #2 com temperatura de reação de 220°C, em vazões de 2.0, 3.6 e 7.0 mL/min..... 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Perfil de ácidos graxos livres em diferentes matérias primas.....	15
Tabela 2 – Classificação de poros em função de seus tamanhos.....	25
Tabela 3 - Composição atômica dos catalisadores	34
Tabela 4 – Peso dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores	44
Tabela 5 - Peso dos catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação) usados na produção de biodiesel.....	47
Tabela 6 – Teores de acidez das amostras de biodiesel catalisadas por catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação)	50
Tabela 7 – Conversão, por meio do teor de acidez, das amostras de biodiesel catalisadas com catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação)	52
Tabela 8 - Teor total de ésteres metílicos (FAME) das amostras de biodiesel catalisadas com catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação)	56
Tabela 9 – Concentração de Zn lixiviado nas amostras de biodiesel catalisadas com catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação).....	58
Tabela 10 - Concentração de Si lixiviada nas amostras de biodiesel catalisadas com catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação).....	59
Tabela 11 – Peso em porcentagem dos elementos presentes em cada catalisador.....	64
Tabela 12 – Área superficial dos catalisadores obtida pelo método BET.....	68
Tabela 13 – Composição e concentração da graxa marrom.....	71
Tabela 14 – Dados da mistura utilizada para a alimentação dos reatores #1 e #2	72
Tabela 15 – Teores de acidez e conversão das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C no reator#1 com vazão de 6.0 mL/min e variação da temperatura de reação	74
Tabela 16 – Teores de acidez e conversão das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C em reator PBR com temperatura de reação fixa em 210°C e variação da vazão e tempo de retenção no sistema	75
Tabela 17 - Variáveis utilizadas para o cálculo da velocidade específica de reação (k)	77
Tabela 18 – Parâmetros cinéticos da reação em função da temperatura	79
Tabela 19 – Teor de água presente na amostra de biodiesel em função da temperatura.....	81
Tabela 20 – Teor de água presente na amostra de biodiesel em função da vazão de alimentação.....	81
Tabela 21 – Teores de acidez e conversão das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C no reator #2 com vazão de 2.8 mL/min ao longo de duas semanas.....	84

Tabela 22 – Teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C no reator #2 com temperatura de reação de 220°C e vazão de 2.8 mL/min, no período entre os dias 21-7 e 2-8	86
Tabela 23 – Teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO ₂ -550°C no reator #2 com temperatura de reação de 220°C, em vazões de 2.0, 3.6 e 7.0 mL/min.....	87

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
GC-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (<i>Gas Chromatography–Mass Spectrometry</i>)
XRD	Difração de Raios-X (<i>X-Ray Powder Diffraction</i>)
Ea	Energia Livre de Ativação
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
FFA	<i>Free Fatty Acids</i>
MM	Massa Molar
BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
SEM-EDS	Microscopia Eletrônica De Varredura e Espectroscopia De Energia Dispersiva (<i>Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
MME	Ministério de Minas e Energia
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PBR	Reator Tubular de Leito Fixo
Z/ZrO ₂	ZnO/ZrO ₂
ZN/ZrO ₂	ZnO–Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂
ZS/ZrO ₂	ZnO–SiO ₂ /ZrO ₂
ZSN/ZrO ₂	ZnO–SiO ₂ –Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂

LISTA DE FÓRMULAS

HCl	Ácido Clorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
SiO ₂	Dióxido De Silício/Sílica
ZrO ₂	Dióxido De Zircônio/Zircônia
KOH	Hidróxido De Potássio
NaOH	Hidróxido De Sódio
Nd(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Nitrato De Neodímio Pentahidratado
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato De Zinco Hexahidratado
N ₂	Nitrogênio
CaO	Óxido De Cálcio
SrO	Óxido De Estrôncio
Yb ₂ O ₃	Óxido De Itérbio
MgO	Óxido De Magnésio
Nd ₂ O ₃	Óxido De Neodímio
ZnO	Óxido De Zinco

LISTA DE ABREVIATURAS

MeOH

Metanol

THF

Tetrahidrofurano

LISTA DE ACRÔNIMOS

FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
TAN	<i>Total Acid Number</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	2
1.1.1	Objetivo geral	2
1.1.2	Objetivos específicos	2
1.2	JUSTIFICATIVA	3
2	REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1	BIODIESEL	4
2.1.1	Cenário atual	7
2.1.2	Vantagens do Biodiesel	9
2.2	PRODUÇÃO DE BIODIESEL	10
2.2.1	Matérias primas	12
2.2.2	Transesterificação e Esterificação	16
2.2.3	Catalisadores	17
2.2.3.1	Catalisadores heterogêneos	21
2.2.3.2	Método sol-gel	30
2.2.3.3	Reatores catalíticos	31
3	METODOLOGIA	34
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES	34
3.1.1.	Ativação dos catalisadores	36
3.2	TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO	36
3.2.1	Reações em reatores de batelada	36
3.2.2	Reações em reatores tubulares de leito fixo (PBR)	38
3.3.	CARACTERIZAÇÕES	39
3.3.1	Caracterizações do produto	39
3.3.1.1	Determinação do teor de acidez	39
3.3.1.2	Determinação do teor total de ésteres metílicos	40
3.3.1.3	Determinação do teor de água	40
3.3.1.4	Determinação de metais lixiviados na reação	41
3.3.2	Caracterizações dos catalisadores	41
3.3.2.1	Determinação da fase e estrutura cristalina	42
3.3.2.2	Análise da superfície e composição	42
3.3.2.3	Análise termogravimétrica	42
3.3.2.4	Determinação da área superficial	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES	44
4.2	REAÇÕES EM REATORES DE BATELADA	46
4.2.1	Caracterizações do produto	49
4.2.1.1	Determinação do teor de acidez	49

4.2.1.2 Determinação da conversão por meio do teor de acidez	52
4.2.1.3 Determinação do teor total de ésteres metílicos	54
4.2.1.4 Determinação de metais lixiviados na reação	57
4.2.2 Caracterizações dos catalisadores.....	61
4.2.2.1 Determinação da fase e estrutura cristalina	61
4.2.2.2 Análise da superfície e composição	63
4.2.2.3 Análise Termogravimétrica do Catalisador ZS/ZrO ₂ - 450°C.....	67
4.2.2.4 Determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros (BET)	68
4.3 REAÇÕES EM REATORES TUBULARES DE LEITO FIXO	70
4.3.1 Reator #1.....	72
4.3.1.1 Influência da temperatura de reação	73
4.3.1.2 Influência da vazão de alimentação	75
4.3.1.3 Cálculo da energia de ativação	76
4.3.1.4 Determinação do teor de água	80
4.3.2 Reator #2.....	82
4.3.2.1 Avaliação da atividade catalítica	83
4.3.2.2 Lixiviação de metais	85
5 CONCLUSÃO	89
6 REFERÊNCIAS.....	90
ANEXO A – Espectros da análise da superfície e composição dos catalisadores	97
ANEXO B – Permissão para uso dos dados adquiridos em outra instituição.....	102

1 INTRODUÇÃO

Na esfera global, a catálise é empregada na produção de diversos bens de consumo, como por exemplo, na produção do biodiesel. O biodiesel é um biocombustível altamente estudado nos dias atuais, e sua produção é baseada na transesterificação e esterificação de uma biomassa com um álcool. Embora diversos avanços já tenham sido gerados no processo produtivo do biodiesel, outras melhorias pertinentes aos tipos de catalisadores e biomassas utilizadas podem proporcionar resultados favoráveis ao processo.

A viabilidade da produção do biodiesel é um dos importantes objetivos buscados por companhias que o produzem. Com isso, a utilização de óleos refinados como matéria-prima faz com que a produção do biodiesel apresente um custo mais elevado, considerando que o custo dos mesmos representa mais de 50% do custo total de produção. Sendo assim, o uso de matérias-primas de baixo valor agregado, como óleo de fritura e graxas amarela e marrom, pode ser uma alternativa promissora para se obter um processo e produto economicamente mais viáveis.

O aumento da velocidade de reação de transesterificação e esterificação utilizando-se catalisadores é uma excelente alternativa para o aumento da conversão da reação, uma vez que o tempo de reação é reduzido. De um modo geral, catalisadores homogêneos básicos são os catalisadores mais frequentemente empregados na produção de biodiesel, visto que elevadas conversões são obtidas em um curto período de reação. Porém, certas limitações, tais como formação de sabões com biomassa ácida e difícil separação do produto ao final da reação, fazem com que esses tipos de catalisadores não sejam demasiadamente vantajosos.

Em decorrência de reações indesejadas paralelas à reação desejada, emulsões estáveis e sabões são formados nessa rota catalítica devido ao alto índice de acidez da biomassa, sendo necessários processos adicionais para a separação dos produtos, subprodutos e catalisadores. Portanto, com o intuito de se produzir biodiesel a partir de matérias primas baratas, com a possibilidade de recuperação dos catalisadores ao final da reação, catalisadores heterogêneos ácidos são uma promissora escolha para esse propósito.

Assim, neste trabalho foram realizadas a síntese, caracterização e aplicação de quatro distintas formulações de catalisadores heterogêneos, compostas por óxidos metálicos suportados em zircônia (Z/ZrO_2 , ZN/ZrO_2 , ZS/ZrO_2 e ZSN/ZrO_2). Cada catalisador foi ativado por meio de calcinação à 500°C, 525°C e 550°C e reagido com graxa marrom e metanol em vasos de pressão durante 3 horas à 180°C. A formulação do catalisador com a melhor atividade catalítica foi testado em reatores tubulares de leito fixo (PBR), para a obtenção da energia de ativação da reação e verificação do desempenho do catalisador ao longo do tempo (desativação).

A atividade catalítica do catalisador foi verificada pela análise do produto (biodiesel) utilizando-se técnicas de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), titulação potenciométrica e coulométrica e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Quanto aos métodos de caracterização dos catalisadores, foram utilizadas análises de difração de raios-X (XRD), termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS) e análise de área superficial (Método de Brunauer, Emmett e Teller – BET).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Definir, por meio de testes experimentais, a formulação de catalisadores heterogêneos, compostos por óxidos metálicos suportados em zircônia, de melhor atividade catalítica na produção do biodiesel a partir da graxa marrom.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar catalisadores heterogêneos de óxidos metálicos suportados em zircônia por meio do método sol-gel.

- Aplicar os catalisadores sintetizados na produção de biodiesel a partir de graxa marrom.
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores por meio de análises do produto.
- Caracterizar fisicamente e quimicamente os catalisadores sintetizados.
- Definir a melhor formulação do catalisador para o problema.

1.2 JUSTIFICATIVA

Diversos tipos de catalisadores são empregados na produção laboratorial e industrial do biodiesel, sendo o mais comum o catalisador homogêneo alcalino. Porém, este tipo de catalisador apresenta certas limitações quando aplicado na produção do biodiesel a partir de biomassas com baixo valor agregado, como a graxa marrom.

A formação de sabões, a dificuldade de separação dos produtos, subprodutos e catalisadores ao final da reação e a inviabilidade de reutilização dos catalisadores homogêneos alcalinos, fazem com que essa classe de catalisadores não seja a mais vantajosa na obtenção do biodiesel de graxa marrom. Como o valor da biomassa utilizada na produção do biodiesel representa uma significativa parcela no custo total de produção, é necessária a investigação de novos meios catalíticos adequados às biomassas com elevados teores de acidez.

Catalisadores heterogêneos ácidos demonstram ser uma promissora alternativa na produção de biodiesel a partir de biomassa de alta acidez. São poucos os estudos referentes à aplicação de catalisadores de óxidos metálicos suportados em zircônia na produção de biodiesel de graxa marrom. Com isso, neste estudo pretende-se obter resultados favoráveis com potencial de aplicação nos setores de biocombustíveis e catálise.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIODIESEL

As crescentes preocupações ambientais devido às emissões de poluentes aliado à possível futura escassez de combustíveis fósseis vêm instigando o ser humano a buscar diferentes fontes de energias renováveis. Dentre estas fontes de energias limpas encontra-se o biodiesel, biocombustível produzido a partir de biomassa.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME), o biodiesel pode ser definido como:

[...] combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução (BRASIL, 2014).

Mundialmente, os estudos sobre a produção de biodiesel já são realizados há mais de um século. A história da produção de biodiesel iniciou-se antes mesmo da invenção do motor a diesel, por meio das reações de transesterificação realizadas por Duffy e Patrick em 1853. Somente em 1893, o alemão Rudolph Diesel apresentou ao público a sua mais nova invenção, um motor que por intermédio de um pistão comprimiria o ar a altas pressões, gerando altas temperaturas e fazendo com que o combustivel entrasse em combustão. Segundo o inventor alemão, o motor a diesel, também conhecido por motor de ignição por compressão, seria capaz de operar utilizando-se óleos vegetais como combustivel.

Já no Brasil, o biodiesel só começou a ser um biocombustível alvo de pesquisas na década de 20. Durante todo esse período de estudos até os dias atuais, a significativa baixa do preço de combustíveis fósseis no século XX levou ao desinteresse de companhias em investir em pesquisas sobre esse biocombustível. Somente com o surgimento de preocupações relacionadas ao meio ambiente e à possível escassez de combustíveis fósseis, foi que o biodiesel voltou a ter destaque no setor de combustíveis (DEMIRBAS, 2008).

Segundo Demirbas (2008), a primeira apresentação do motor a diesel operando com óleo vegetal ocorreu em 1911 na *World's Fair* em Paris, no qual óleo de amendoim foi utilizado como combustível. Porém, durante 1920 houve alterações nos motores à diesel exigindo-se um combustível de baixa viscosidade, descartando-se a utilização de óleos vegetais. Com isso, o diesel proveniente do petróleo ganhou destaque como o principal combustível de motores à diesel, até que na década de 70 surgiu-se a preocupação da possível escassez de combustíveis fósseis. Surgidas essas preocupações, o biodiesel começou a ser uma das energias alternativas de grande interesse, tendo a sua comercialização iniciada somente no final da década de 90.

No Brasil, os primeiros testes envolvendo o biodiesel iniciaram-se no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) na década de 1920. Quarenta anos após (1960), o conde Francisco Matarazzo, proprietário das indústrias Matarazzo, foi o pioneiro a produzir o biodiesel no setor privado. Visando a comercialização de grãos de café limpos e próprios para o consumo, as indústrias Matarazzo realizavam a lavagem dos grãos de café com álcool de cana-de-açúcar. Com isso, a reação entre o álcool e o óleo do grão de café, por meio do processo de transesterificação, resultaram na produção de ésteres etílicos (biodiesel) e glicerol (BIODIESELBR, 2014).

Durante a década de 1970, os incontroláveis aumentos no preço do petróleo levaram a população, principalmente os envolvidos no setor energético, a repensarem sobre a produção e o uso de combustíveis provenientes de fontes não renováveis. Sendo assim, como resultado da crise energética presente no mundo associado à conscientização despertada na população, os biocombustíveis surgiram como uma promissora fonte de energia. Como resultado de árduas pesquisas e testes no setor de biotecnologia, no ano de 1980 em Fortaleza, o mais novo combustível "verde" foi oficialmente apresentado ao público, o PRODIESEL, hoje conhecido como biodiesel (PARENTE, 2003).

Em 1980, Exedito Parente registrou a primeira patente sobre a produção industrial de biodiesel junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Três anos após o requerimento, a patente PI – 8007957 ("Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas") foi oficialmente concedida a seu inventor.

Após a concessão da patente, fatores como a baixa dos preços dos combustíveis fósseis, a falta de interesse do governo e empresas energéticas em investir na nova tecnologia limpa, estagnaram o processo produtivo de biodiesel no Brasil. Com isso, a falta de uso do processo industrial de fabricação do biodiesel, conforme a patente PI – 8007957 fez com que a mesma entrasse em domínio público. E assim, o país volta os seus interesses na produção e consumo de combustíveis provenientes de fontes não renováveis (PARENTE, 2003).

Com o intuito de retomar as atividades de produção de biodiesel no Brasil, no início do século XXI, o governo federal iniciou a verificação da possível utilização do biodiesel como fonte de energia alternativa. Pensando sustentavelmente na produção e utilização do biodiesel em todo o território nacional, foi oficialmente lançado em 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Logo no ano seguinte, o biodiesel foi inserido na matriz energética brasileira por meio da Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005 (MME, 2015).

De acordo com os incisos XXIV e XXV do 4º artigo da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, biocombustível e biodiesel podem ser definidos como:

XXIV - Biocombustível: combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil;

XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005, Lei nº 11.097).

A história do biodiesel provém de um longo caminho de pesquisas e obstáculos devido aos preços de combustíveis de fontes não alternativas. A crescente preocupação sobre aspectos ambientais e as consequências que os combustíveis fósseis podem acarretar ao planeta, fez com que o biodiesel despertasse o interesse da sociedade nesse combustível “verde”.

2.1.1 Cenário atual

As vantagens apresentadas pelo biodiesel em comparação aos combustíveis fósseis foram uns dos relevantes fatores que influenciaram a sua inserção na matriz energética brasileira e de outros países. O crescente aumento da proporção de biodiesel na mistura biodiesel/óleo diesel ao longo dos anos vem proporcionado um crescimento gradual na produção de biodiesel.

Desde a inserção do biodiesel na matriz energética nacional em 2005, por meio da Lei nº 11.097, o governo brasileiro vem gradativamente ampliando a proporção desse biocombustível nas misturas óleo diesel/biodiesel. O início da adição do percentual obrigatório de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel ocorreu no ano de 2005, com uma proporção de 2%, em volume, do biocombustível. Posteriormente, no ano de 2010 o percentual obrigatório foi reajustado para o novo valor de 5%, e por fim, em 2014 o valor indicado para a mistura foi de 7% (BRASIL, 2005, Decreto nº 5.448; BRASIL, 2008; ANP, 2014).

O progressivo aumento da proporção de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel está relacionado não somente a fatores ambientais, mas também econômicos e sociais. Alguns dos motivos que levaram ao crescente uso desse biocombustível foram, a conscientização ambiental quanto à utilização de fontes de energias renováveis, as reduções nos gastos gerados pela importação de óleo diesel e o crescimento econômico regional em função do plantio de plantas oleaginosas (ANP, 2014).

Segundo a Resolução ANP nº 45 (BRASIL, 2014), para que o biodiesel seja comercializado, seja em sua forma pura ou misturado ao óleo diesel, o mesmo precisa seguir as especificações contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014, em anexo na resolução. Ainda mais, esta resolução apresenta importantes definições sobre as nomenclaturas utilizadas para o óleo diesel comum e a mistura óleo diesel/biodiesel, as quais são definidas como:

II - Óleo diesel A: combustível de uso rodoviário e não rodoviário, destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural, sem adição de biodiesel.

III - Óleo diesel B: óleo diesel A que contém biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

IV - Óleo diesel BX: óleo diesel A que contém biodiesel no teor superior ao estabelecido pela legislação vigente em proporção definida (X%) quando autorizado o uso específico ou experimental conforme regulamentação da ANP (BRASIL, 2014).

Nos Estados Unidos, o incentivo à utilização do biodiesel na matriz energética do país iniciou-se mais de uma década antes da inserção do mesmo na matriz energética brasileira. Por meio da lei pública *Energy Policy Act of 1992*, foi estabelecido a importância da utilização de combustíveis alternativos – etanol, biodiesel, hidrogênio, entre outros – no que se condiz à redução da importação de combustíveis fósseis e o melhoramento da qualidade do ar. Desde então, o país comercializa diversas misturas de óleo diesel/biodiesel como, B5 (5% de biodiesel e 95% de óleo diesel), B20 (20% de biodiesel e 80% de óleo diesel) e B100 (biodiesel puro). A mistura B20 é a mais comum nos EUA, e assim como ocorre no Brasil, a mesma deve seguir as especificações presentes na ASTM D7467 (*American Society for Testing and Materials*) para que seja comercializada (ESTADOS UNIDOS, 2015).

A produção mundial de biodiesel vem crescendo a cada ano, principalmente devido à demanda específica de cada país, gerada pelo percentual obrigatório de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel. No ano de 2014, a produção mundial de biodiesel foi estimada em 29,7 milhões de m³. O Brasil foi o segundo maior produtor mundial de biodiesel em 2014 (Figura 1), com uma produção equivalente a 3,4 milhões de m³, ficando atrás somente dos Estados Unidos, com uma produção de 4,7 milhões de m³ (DCR, 2015, p.11).

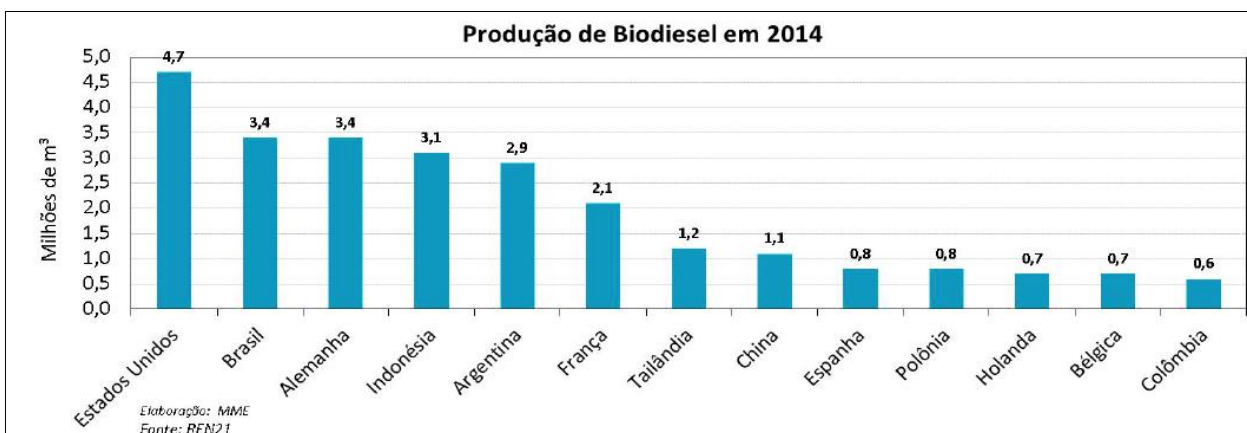


Figura 1 - Produção Mundial de Biodiesel em 2014

Fonte: DCR (2015, p.11).

A estagnação na produção do biodiesel após a concessão da patente PI – 8007957 pode ter colaborado para o retardo da inserção desse biocombustível na matriz energética brasileira. Porém, apesar dos eventuais obstáculos ocorridos, atualmente o Brasil apresenta-se entre os três maiores produtores de biodiesel no mundo.

2.1.2 Vantagens do Biodiesel

A substituição gradual do diesel de petróleo pelo biodiesel, por meio das misturas comercializadas em todo o mundo, encontra-se diretamente relacionada às vantagens apresentadas por este combustível “verde”. As vantagens proporcionadas pelo uso do biodiesel estão relacionadas não somente aos aspectos ambientais, mas também à performance dos motores que os utilizarão como combustível.

Diversas são as características que evidenciam os aspectos positivos da utilização do biodiesel como a não toxicidade, biodegradabilidade, fonte renovável, produção por meio de fontes alternativas, baixa emissão de dióxido de carbono (CO₂) e não contaminação com enxofre e aromáticos no ambiente. Além disso, outro importante aspecto na combinação do diesel comum com o biodiesel é a melhoria na lubrificidade do combustível e da vida do motor (RUSSBUELDT; HOELDERICH, 2009).

A combustão de uma mistura de biodiesel e diesel de petróleo, mesmo com pequenas proporções de biodiesel, proporciona uma reduzida emissão de poluentes atmosféricos (hidrocarbonetos, monóxido/dióxido de carbono, particulados e outras toxinas) quando comparada à combustão do diesel fóssil. Esta redução está diretamente relacionada a proporção de biodiesel presente na mistura a ser utilizada em um motor à diesel inalterado. Sendo assim, para cada adição de 5% de biodiesel à mistura, um decréscimo de 2,5 a 3,75% é observado no ciclo de vida das emissões de CO₂ (SCHRÖDER et al., 2013).

Segundo Lee, Jho e Lee (2014), a utilização de biodiesel produzido com óleo de soja, óleo de canola e suas misturas com diesel de petróleo, como combustíveis em um veículo comum de passageiro, podem gerar resultados relevantes quanto às emissões de particulados. De acordo com o estudo, o aumento na razão de biodiesel na mistura com diesel comum é diretamente proporcional à redução na emissão de fuligem, o que apresenta ser um grande benefício ambiental.

Em função das vantagens apresentadas e de todo o histórico de estudos, o biodiesel apresenta-se como um promissor combustível alternativo, não somente nos aspectos ambientais, mas também sociais e econômicos. A substituição gradual do diesel de petróleo pelo biodiesel mostra-se como uma interessante estratégia na conciliação da capacidade de produção e demanda desse biocombustível.

2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A produção de biodiesel pode ser obtida por meio de uma reação de transesterificação ou esterificação de uma biomassa com um álcool. Catalisadores do tipo heterogêneo (envolve mais de uma fase na reação) ou homogêneo (mesma fase com pelo menos um dos reagentes) podem ser utilizados no processo reativo, sendo essas substâncias capazes de alterarem a energia de ativação da reação e conseqüentemente a velocidade de reação. Portanto, não somente a composição da biomassa utilizada, mas também a escolha da rota de produção e o tipo de catalisador são fatores essenciais na produção do biodiesel.

Óleos vegetais são majoritariamente compostos por moléculas de triacilgliceróis, apresentando também pequenas quantidades de ácidos graxos livres (em inglês, *free fatty acids* – FFA). Como diferentes tipos de biomassas são utilizados na produção de biodiesel, alguns deles podem apresentar altos teores de ácidos graxos livres (>2%), ou até mesmo quantias superiores à porcentagem de triacilglicerol (> 50% de ácidos graxos livres) (VAN GERPEN; KNOTHE, 2005).

Destacando ainda os autores citados, para a produção de biodiesel a partir de biomassa com baixo teor de ácidos graxos livres, a rota de transesterificação é a mais recomendada. Quando a transesterificação é utilizada, a porcentagem de ácidos graxos livres presentes na biomassa não deve ultrapassar um valor de 0,5% e o álcool não deve conter umidade. Caso contrário, a reação inversa acontecerá durante o processo de transesterificação, ocorrendo a hidrólise dos ésteres alquílicos (biodiesel) produzidos e a formação de ácidos graxos livres.

Continuando com os conceitos de Van Gerpen e Knothe, para biomassa com elevado teor de ácidos graxos livres, como gorduras e graxas, o processo indicado é o de esterificação. O processo de esterificação pode ser utilizado como um pré-tratamento para a transesterificação da biomassa, realizando a redução do teor de ácidos graxos livres na matéria prima. Caso a biomassa apresente um elevado teor de ácidos graxos livres, com uma insignificante quantidade de triacilglicerol, a esterificação pode ser empregada como um processo único na obtenção do biodiesel.

A utilização de catalisadores, para modificar as velocidades das reações de transesterificação e esterificação, é um significativo método para a melhoria da conversão final da reação. Na maioria dos casos, a catálise homogênea básica é utilizada na produção de biodiesel por meio da transesterificação, uma vez que a mesma proporciona alta conversão em um curto período de tempo. Porém, quando a biomassa apresenta alto teor de ácidos graxos livres, emulsões estáveis e sabões são formados neste processo reativo, requerendo uma grande quantidade de água para a separação dos produtos, subprodutos e catalisadores (KIM; SALLEY; NG, 2008).

Portanto, com o intuito de evitar custos adicionais com processos especiais de separação ao final da reação, a catálise heterogênea é um método promissor na produção de biodiesel. Catalisadores heterogêneos apresentam diversas vantagens em

comparação aos homogêneos, sendo as de maior relevância, a fácil separação dos produtos e catalisadores e a recuperação dos catalisadores ao final da reação.

2.2.1 Matérias primas

A variedade de fontes de biomassa utilizadas na produção de biodiesel é vasta como, óleos vegetais, gorduras animais e gorduras residuais. Quanto ao tipo de álcool utilizado, etanol e metanol são os que se destacam nesse cenário.

Diferentes tipos de álcoois como, metanol, etanol, propanol e butanol podem ser utilizados na produção do biodiesel, porém características como disponibilidade, ponto de ebulição e densidade são fatores importantes na escolha do mesmo. Os dois tipos de álcoois mais utilizados são o metanol e etanol, sendo a escolha muitas vezes dependente do preço e disponibilidade do reagente (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010). Embora os ésteres metílicos e etílicos (biodiesel) apresentem semelhantes propriedades, como viscosidade e poder calorífico, ésteres metílicos têm demonstrado maior potência e torque em testes com motores (DEMIRBAS, 2008).

As plantas oleaginosas são um dos tipos de biomassa mais empregados na produção do biodiesel, as quais são capazes de fornecer óleos vegetais comestíveis e não-comestíveis como, óleo de canola, soja, coco, palma, pinhão manso, crambe, girassol, colza, amendoim, milho, entre outros. Porém, biomassas de baixo valor agregado, como gordura animal, óleo residual de fritura e graxa, são ótimas fontes lipídicas para a produção deste biocombustível.

O principal constituinte de óleos vegetais é o éster triacilglicerol (Figura 2-a), também conhecido como triglicerídeo, formado pela combinação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa (radicais R's na Figura 2-a). Com relação aos ácidos graxos livres (Figura 2-b), formados por um grupo carboxila ligado à uma cadeia alquílica (radical R na Figura 2-b) saturada ou insaturada, estes se encontram presentes em óleos vegetais em pequenas quantidades (< 2%) (VAN GERPEN et al., 2004). Embora óleos vegetais apresentem um baixo teor de ácidos

graxos livres, fatores como aquecimento – quando utilizados em frituras – e umidade podem elevar esses valores (CAO; DUBÉ; TREMBLAY, 2008).

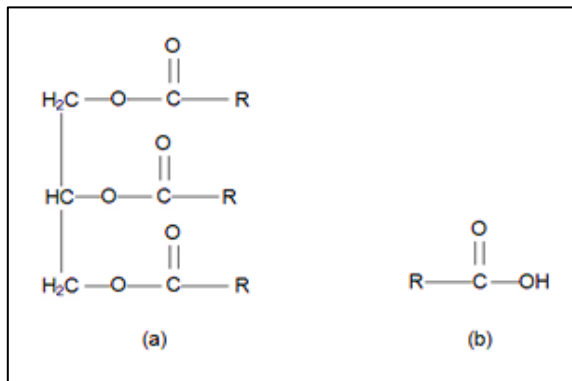


Figura 2 - Moléculas de (a) triacilglicerol e (b) ácido graxo livre

Fonte: Autoria própria.

Cada óleo vegetal ou gordura possui uma específica composição de ácidos graxos, a qual irá lhes conferir as suas características físicas e químicas (VAN GERPEN et al., 2004). A Figura 3 apresenta as estruturas químicas dos ácidos graxos livres mais comumente encontrados em óleos vegetais e gorduras.

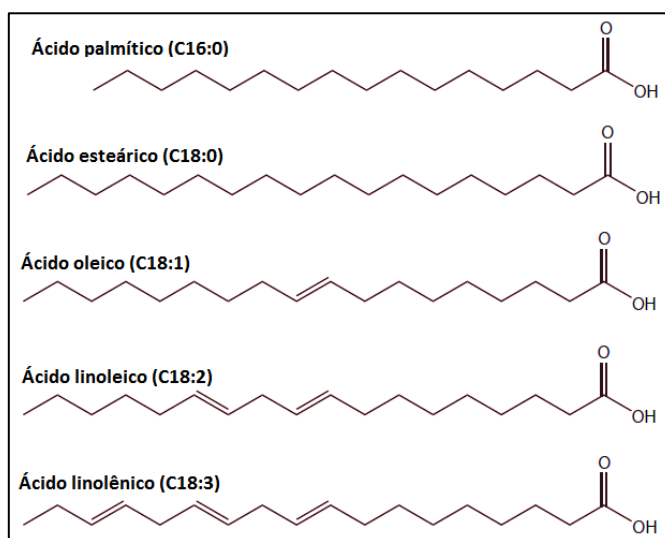


Figura 3 - Estrutura química dos ácidos graxos livres mais comuns

Fonte: Adaptado de WESTBROOK (2013, p.203).

A viabilidade da produção de biodiesel é um dos mais importantes objetivos buscados por companhias que o produzem. Com isso, a utilização de óleos vegetais refinados como matéria-prima faz com que a produção do biodiesel apresente um custo mais elevado, considerando-se que o custo da matéria-prima representa entre 70% a 85% do custo total de produção do biodiesel. Além disso, outro fator que desfavorece a viabilidade do uso de óleos vegetais comestíveis, para produzir biodiesel, é a preocupação com o suprimento de materiais vegetais tanto para a indústria alimentícia quanto energética (MONDALA et al., 2009).

Com o intuito de se reduzir os custos de produção do biodiesel, matérias-primas baratas como óleo de fritura (*yellow grease*, em inglês), gordura animal e graxa marrom (*brown grease*, em inglês) são excelentes alternativas para se obter um processo e produto economicamente viáveis (CAO; DUBÉ; TREMBLAY, 2008). Além disto, a utilização desses resíduos na produção de biocombustíveis apresenta-se não somente como uma ótima iniciativa econômica, mas também ecológica, uma vez que os mesmos muitas vezes recebem uma inadequada destinação.

A graxa marrom é composta por uma mistura de gorduras, óleos e graxas presentes em caixas de gordura residenciais ou industriais, e também em estações de tratamento de esgoto. Como o teor de ácidos graxos livres é um dos fatores empregado na diferenciação dos tipos de óleos, gorduras e graxas, para que o material lipídico seja considerado como graxa marrom, o mesmo deve apresentar um teor de ácidos graxos livres acima de 15%. De um modo geral, a graxa marrom é principalmente composta por $85 \pm 5\%$ de ácidos graxos livres, sendo o percentual restante composto por $15 \pm 5\%$ de macromoléculas, 3,4% de triglicerídeos e compostos de enxofre e organometálicos (KIM et al., 2011).

O perfil de ácidos graxos livres presentes em diversos materiais lipídicos é apresentado na Tabela 1. A notação CX:Y utilizada na Tabela 1 refere-se à composição química do ácido graxo, sendo X o número de carbonos presentes na cadeia e Y o número de duplas ligações da cadeia carbônica. O ácido oleico (C18:1) é o ácido graxo livre presente em maior quantidade na graxa marrom (48,7%), a qual também apresenta consideráveis quantidade de ácidos palmítico (C16:0) e linoleico (C18:2), como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Perfil de ácidos graxos livres em diferentes matérias primas

Matéria prima	Ácidos Graxos Livres						
	C14:0 ⁽¹⁾	C16:0 ⁽²⁾	C16:1 ⁽³⁾	C18:0 ⁽⁴⁾	C18:1 ⁽⁵⁾	C18:2 ⁽⁶⁾	C18:3 ⁽⁷⁾
Graxa marrom	1,5	23,8	1,9	4,1	48,7	17,8	2,3
Graxa amarela	0,84	15,88	-	8,43	48,43	20,11	1,89
Óleo de soja	-	11,3	0,1	3,6	24,9	53,0	6,1
Óleo de canola	-	3,75	-	1,75	59,45	23,55	10,25
Óleo de milho	-	6,5	0,6	1,4	65,6	25,2	0,1
Óleo de palma	0,7	36,7	0,1	6,6	46,1	8,6	0,3
Gordura animal	1,1	21,6	1,5	11,0	40,6	21,2	1,4

Fonte: (KIM et al., 2011).

Notas: Ácido (1) mirístico, (2) palmítico, (3) palmitoléico, (4) esteárico, (5) oleico, (6) linoleico e (7) linolênico.

Apresentando um elevado teor de ácidos graxos livres, a graxa marrom é uma ótima opção de matéria prima para a produção de biodiesel. Devido à alta acidez da biomassa, a reação predominante no processo é a de esterificação dos ácidos graxos livres, ao invés da transesterificação de triglicerídeos, produzindo-se assim ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) (KIM; HILGER; BAE, 2013). De acordo com Kim, Hilger e Bae (2013), a esterificação da graxa marrom pode converter até 99% dos ácidos graxos livres em biodiesel, utilizando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador.

A graxa marrom, além de apresentar grande quantidade de hidrocarbonetos também possui alguns contaminantes, os quais inviabilizam a sua aplicação como fertilizante ou ração animal. O acúmulo deste material nas tubulações, ao longo do tempo, pode ocasionar o entupimento dos mesmos ou o transbordamento deste material nas caixas de gordura (NOSHADI et al., 2014). Sendo assim, um material que é ecologicamente considerado como um rejeito passa a ser caracterizado como um resíduo, podendo assim ser empregado na produção de biocombustíveis.

2.2.2 Transesterificação e Esterificação

A produção de ésteres alquílicos pode ocorrer por intermédio de dois mecanismos de reação, a esterificação e a transesterificação. A escolha do mecanismo a ser empregado está diretamente relacionada ao teor de ácidos graxos livres presentes na biomassa. Para biomassas com baixos teores de ácidos graxos livres (<2%), e uma quantidade majoritária de triacilgliceróis, a reação de transesterificação é a mais adequada. Por outro lado, para biomassas com elevado teor de ácidos graxos livres (>2%), a reação de esterificação deve ser empregada para a redução dos ácidos graxos livres (pré-tratamento) ou a conversão direta da biomassa (> 50% de ácidos graxos livres) em ésteres alquílicos.

A reação de transesterificação consiste na reação entre uma molécula de triacilglicerol e três moléculas de álcool, formando assim três moléculas de ésteres alquílicos e uma molécula de glicerol. Durante a reação, moléculas intermediárias como diacilglicerol e monoacilglicerol também são formadas, as quais ao longo da reação são convertidas no produto final. Como em diversas reações químicas, catalisadores do tipo ácido ou básico podem ser empregados nesse mecanismo. De um modo geral, catalisadores alcalinos homogêneos (hidróxido de sódio ou potássio) são os mais utilizados neste processo, uma vez que proporcionam altas conversões em um menor tempo de reação (VAN GERPEN; KNOTHE, 2005).

A Figura 4 apresenta o mecanismo de transesterificação de uma molécula de triglicerídeo formando biodiesel.

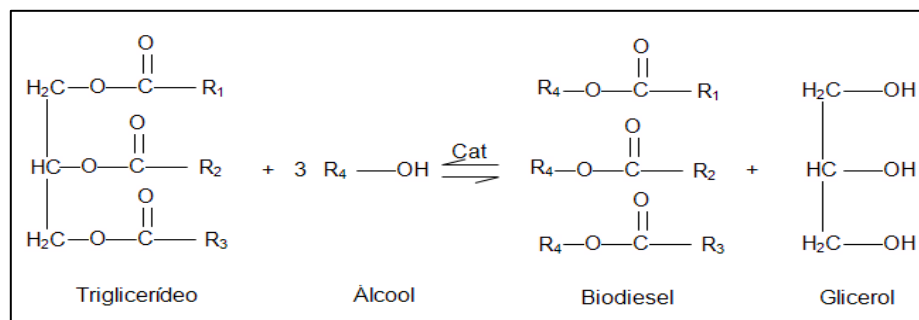


Figura 4 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel

Fonte: Autoria própria.

Outro mecanismo para a produção de biodiesel é a reação de esterificação (Figura 5), a qual se baseia numa reação de condensação entre uma molécula de ácido graxo livre e outra de álcool, formando assim uma molécula de éster e outra de água. Como apresentado na Figura 5, a água é o subproduto da reação de esterificação. Sendo assim, além da utilização da teoria do reagente limitante (utilização em excesso de um dos reagentes) a remoção da água durante o processo também poderá auxiliar no aumento da conversão da reação (SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

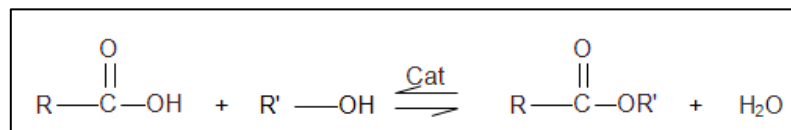


Figura 5 - Reação de esterificação para a produção de biodiesel

Fonte: Autoria própria.

Diferentemente da reação de transesterificação, catalisadores básicos não devem ser utilizados na esterificação de ácidos graxos livres, devido à alta acidez desses lipídeos. Quando a catálise básica é usada nesse processo, ao invés de se obter o biodiesel como produto final, ocorre o processo de saponificação, com a formação de sabão e água. Sendo assim, catalisadores ácidos (ácido sulfúrico ou clorídrico, por exemplo) são os mais indicados para esse processo reativo (SOLOMONS; FRYHLE, 2002, VAN GERPEN; KNOTHE, 2005).

2.2.3 Catalisadores

Catalisadores são substâncias líquidas ou sólidas capazes de alterar a velocidade de uma reação. A escolha do tipo de catalisador é essencial para que uma reação apresente bons rendimentos, uma vez que alterando a sua velocidade, conseqüentemente o tempo de reação e a sua conversão serão alterados. Esses promotores de reações são principalmente classificados como homogêneos e heterogêneos. Uma segunda classificação dos mesmos é realizada quanto à sua basicidade e acidez.

Para que uma reação química ocorra, o processo de conversão dos reagentes em produtos deve vencer uma barreira energética conhecida como energia livre de ativação (E_a). A velocidade da reação encontra-se inversamente relacionada à energia livre de ativação, uma vez que o decréscimo da E_a proporciona um aumento na velocidade de reação, e vice e versa. Com isso, catalisadores apresentam um importante papel no mecanismo de uma reação química, o de modificar a velocidade da reação por meio de uma diferente rota energética, sendo esse processo conhecido como catálise (FOGLER, 2009, BRUICE, 2006).

A Figura 6 apresenta a influência da adição de catalisador sobre a energia de ativação de uma reação genérica $A + B \rightarrow C + D$.

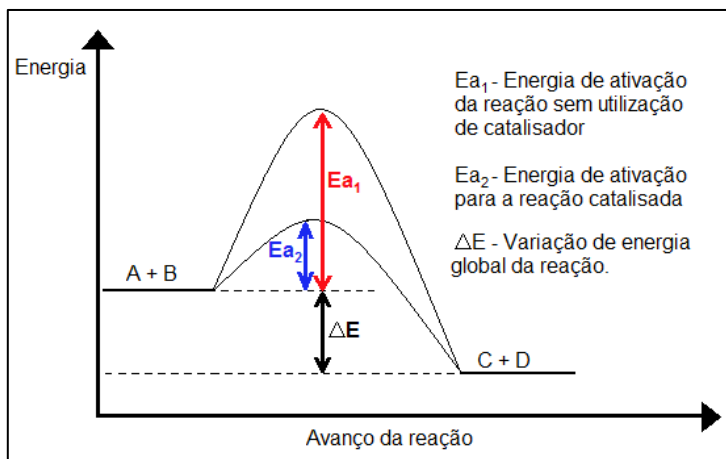


Figura 6 - Influência de catalisadores na energia de ativação de uma reação

Fonte: VIOMAR (2013, p.10).

Durante a reação química, o catalisador não é modificado ou consumido, sendo ao final da mesma recuperado com as mesmas características apresentadas no início da reação. Quando o catalisador é empregado na reação química, a quantidade de produto a ser formado permanece inalterada em comparação a uma reação não catalisada. Sendo assim, a constante de equilíbrio da reação não é alterada, mas sim a velocidade em que os produtos são formados (FOGLER, 2009, BRUICE, 2006).

O mecanismo de catálise de uma reação química acontece por meio da formação de ligações entre o catalisador e as moléculas de reagente, ocorrendo a reação das mesmas, a formação de produtos e posteriormente a separação do

catalisador dos produtos. Para que o processo de catálise ocorra efetivamente, as ligações entre os reagentes e o catalisador não podem ser nem muito fracas ou fortes. Caso contrário, a conversão dos reagentes em produtos poderá ser afetada ou ocorrer o envenenamento do catalisador (elevada interação entre os produtos e o catalisador) (SILVEIRA, 2011).

Outro fator importante para uma catálise efetiva é a miscibilidade dos reagentes. No caso da produção do biodiesel, os óleos e álcoois possuem polaridades bem distintas, ou seja, a mistura entre esses reagentes apresenta baixa miscibilidade (duas fases). Além disso, quando catalisadores heterogêneos são utilizados na reação, uma terceira fase é observada no sistema, podendo acarretar problemas de difusão no meio reacional e redução da velocidade de reação. Portanto, o emprego de co-solventes, como o tetrahidrofurano (THF), apresenta-se como uma adequada alternativa para essa limitação (ZABETI, 2009).

Fogler (2009) classifica os catalisadores em dois grupos: homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos encontram-se presentes na mesma fase de pelo menos um dos reagentes no meio reacional. Quanto aos catalisadores heterogêneos, estes se encontram em uma fase diferente dos reagentes. Neste caso, os catalisadores normalmente encontram-se na fase sólida e os reagentes e produtos nas fases líquidas ou gasosas.

O uso de catalisadores enzimáticos vem sendo gradualmente inserido na produção de biodiesel, podendo estes ser tanto homogêneos como heterogêneos. De natureza proteica, as lipases são enzimas que atuam na catálise de reações que envolvem lipídeos (moléculas de gordura). Uma das lipases mais utilizadas para catalisar a produção de biodiesel é a Novozym-435, proporcionando altas velocidades de reação e sendo de fácil obtenção no mercado (AVHAD; MARCHETTI, 2015). A utilização da lipase Novozym-435 na produção de biodiesel é relatada por Cerveró, Álvarez e Luque (2014), os quais alcançaram conversões de aproximadamente 99% na transesterificação de óleo de soja e etanol, com razão molar de 3:1 de óleo e álcool a uma temperatura de 37°C.

Catalisadores homogêneos básicos, como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), são os mais usualmente empregados em reações de

transesterificação de óleos, devido à sua alta disponibilidade e atividade, e também baixo custo (AVHAD; MARCHETTI, 2015). Ahmed et al. (2015) em seu estudo na produção de biodiesel a partir de pinhão manso relata uma conversão de aproximadamente 96% da biomassa em produto, utilizando-se NaOH como catalisador, razão de 6:1 de óleo e metanol, durante 50 minutos de reação à uma temperatura de 60°C.

Altas taxas de conversão, condições brandas de reação (baixas temperaturas e curtos períodos de tempo) e baixo custo dos catalisadores são alguns dos fatores que favorecem a utilização de catalisadores homogêneos alcalinos na produção de biodiesel. Porém, estes tipos de catalisadores apresentam certas limitações como, a formação de sabões (saponificação) em meios reacionais com altos teores de ácidos graxos livres e a dificuldade de separação dos catalisadores e produtos ao final da reação, requerendo-se uma etapa adicional de separação/purificação no processo (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010).

Pensando em evitar o processo de saponificação na produção de biodiesel, catalisadores homogêneos ácidos, como ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl), têm sido testados na transesterificação/esterificação de biomassas com elevado teor de ácidos graxos livres. Farag, El-Maghraby e Taha (2011) realizaram testes para produzir biodiesel por meio da reação entre metanol e uma mistura de óleos com elevado teor de ácidos graxos livres (mistura composta por óleo de soja, girassol e ácido oleico) com a participação de H_2SO_4 como catalisador. Conversões de até 96,6% foram obtidas no estudo, com a razão molar de 6:1 de óleo e metanol, sob agitação de 300 rpm, durante 60 minutos de reação à uma temperatura de 60°C.

Embora o uso de catalisadores homogêneos ácidos seja adequado na transesterificação/esterificação de biomassas com elevado teor de acidez, algumas propriedades ainda são limitantes nesse cenário. O caráter corrosivo desses catalisadores homogêneos ácidos diminui o interesse de sua aplicação em reações catalíticas, uma vez que equipamentos utilizados no processo devem ser confeccionados com materiais que suportem a acidez do sistema (SILVEIRA, 2011, ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010).

De um modo geral, catalisadores homogêneos são bons promotores na reação catalítica da produção de biodiesel. Porém, os custos adicionais gerados para a separação dos catalisadores e produtos ao final da reação e a impossibilidade de reutilização dos catalisadores fazem com que a aplicação de catalisadores homogêneos seja limitada. Sendo assim, o emprego de catalisadores heterogêneos pode apresentar vantagens capazes de superar as limitações apresentadas por esse sistema. Quanto aos catalisadores enzimáticos, estes ainda não são altamente empregados no setor do biodiesel devido aos seus elevados custos.

2.2.3.1 Catalisadores heterogêneos

Catalisadores heterogêneos são substâncias sólidas utilizadas na catálise de reações químicas. A utilização desta classe de catalisadores na produção do biodiesel vem ganhando destaque ao longo dos últimos anos, principalmente devido às limitações apresentadas pelos catalisadores homogêneos.

As vantagens apresentadas pelos catalisadores heterogêneos em comparação aos homogêneos, como a fácil separação dos produtos e catalisadores e reutilização após a reação, fazem com que esse tipo de catalisador seja uma opção promissora no setor da catálise. Porém, a catálise heterogênea requer algumas condições extras para que se obtenha uma ótima conversão, como elevada temperatura e tempo de operação e quantia de reagentes (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Segundo Fogler (2009), o processo de catálise heterogênea de uma reação genérica $A \rightarrow B$ ocorre de acordo com as seguintes etapas:

- 1 – Difusão do reagente do interior da fase fluida para a superfície externa do catalisador;
- 2 – Difusão do reagente pelos poros do catalisador, alcançando a superfície interna do catalisador;
- 3 – Adsorção do reagente (espécie A) na superfície do catalisador;
- 4 – Reação na superfície do catalisador ($A \rightarrow B$);

- 5 – Dessorção do produto da superfície catalítica (espécie B);
 - 6 – Difusão do produto do interior do catalisador para a superfície externa do mesmo;
- mesmo;
- 7 – Difusão do produto da superfície externa do catalisador para o interior da fase fluida.

Baseando-se nas etapas previamente apresentadas, a Figura 7 apresenta um esquema com as etapas de uma reação catalítica heterogênea.

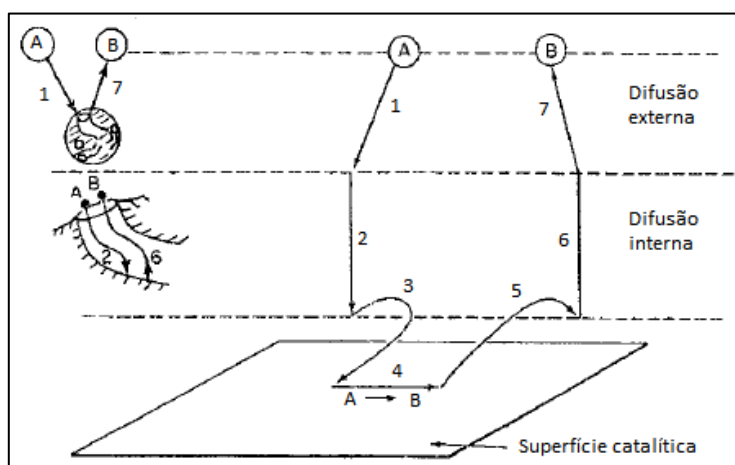


Figura 7 - Etapas de uma reação catalítica

Fonte: FOGLER (2009, p. 529).

Uma das limitações presentes na catálise heterogênea é a desativação – perda de eficiência - dos catalisadores ao longo do tempo de reação. A desativação de um catalisador pode ocorrer pelo processo de sinterização (envelhecimento), bloqueio (formação de coque) ou envenenamento. A desativação por sinterização ocorre quando o catalisador perde a sua área superficial ativa devido à exposição prolongada aos reagentes e a altas temperaturas. A desativação por bloqueio acontece devido à deposição de hidrocarbonetos (coque) na superfície do catalisador. E por fim, a desativação por envenenamento ocorre quando há a quimissorção de moléculas de envenenamento nos sítios ativos do catalisador (FOGLER, 2009).

Como o processo de catálise ocorre na superfície do catalisador, a sua área superficial possui grande importância no processo catalítico. Fogler (2009) classifica os

catalisadores heterogêneos de acordo com as suas propriedades como porosos, peneiras moleculares, monolíticos, suportados e não-suportados. Catalisadores suportados vêm ganhando considerável destaque na produção de biodiesel, uma vez que estes possuem substâncias ativas, para a catálise da biomassa, dispersas em sua superfície.

Assim como os catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos também são classificados como básicos e ácidos. Os catalisadores heterogêneos básicos são geralmente compostos por óxidos de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos, como óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de estrôncio (SrO), entre outros. Estes óxidos metálicos vêm apresentando resultados positivos em reações de transesterificação, porém o óxido de cálcio é o que apresenta um maior destaque entre eles. O óxido de cálcio destaca-se dos outros óxidos metálicos na catálise heterogênea pela sua alta alcalinidade, baixa solubilidade e custo (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Proveniente de fontes naturais, o óxido de cálcio pode ser encontrado em cascas de ovos e crustáceos. Correia et al. (2014) analisou a atividade catalítica de cascas de ovos e caranguejos, tratados termicamente, na reação de transesterificação de óleo de girassol. Para a transesterificação utilizando-se cascas de ovos como catalisadores (razão molar de metanol e óleo de 1:9, 60°C, 3 horas, 1000 rpm), obteve-se uma conversão de aproximadamente 98%. Quanto às reações utilizando-se as cascas de caranguejos como catalisadores (razão molar de metanol e óleo de 1:6, 60°C, 4 horas, 1000 rpm), a conversão obtida foi cerca de 83%.

Diferentemente dos catalisadores heterogêneos básicos, os catalisadores heterogêneos ácidos são tolerantes às biomassas com alto teor de ácidos graxos livres e água, sendo um candidato promissor às reações de transesterificação e esterificação. Porém, estes tipos de catalisadores devem apresentar alta estabilidade térmica, uma vez que são necessárias elevadas temperaturas de reação. A maioria dos catalisadores desta classe são compostos por misturas de óxidos metálicos, como sílica (SiO₂), zircônia (ZrO₂), zeólitas, superácidos, entre outros (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

O óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de zircônio (zircônia) são óxidos metálicos de transição com caráter anfotérico, ou seja, apresentam tanto propriedades ácidas como básicas, fator este que chama a atenção no setor produtivo de biodiesel. Além

disso, a zircônia é um material com alta estabilidade mecânica e térmica, apresentando-se como uma boa opção para suporte de catalisadores. Em catalisadores de ZnO suportados em zircônia (ZnO/ZrO₂), a adição de óxidos metálicos ácidos como óxidos de titânio (TiO₂), silício (SiO₂), neodímio (Nd₂O₃) e itérbio (Yb₂O₃) tem a capacidade de estabilizar o composto Zn/ZrO₂ e diminuir a lixiviação de metais (Zn) no meio reacional (KIM et al., 2012; YAN et al., 2010).

Kim et al. (2012) apresenta a possibilidade de obtenção de altos valores de conversão de ésteres metílicos utilizando-se catalisadores heterogêneos ácidos. Catalisadores de ZnO–TiO₂–Nd₂O₃/ZrO₂ e ZnO–Yb₂O₃–SiO₂/ZrO₂ proporcionaram atividades catalíticas de aproximadamente 95% (200°C) e 93% (230°C), respectivamente. As reações simultâneas de esterificação e transesterificação (razão de metanol para óleo de 9,4 e tempo de residência de 69 minutos) de uma mistura lipídica (67% de óleo de soja e 33% de ácidos graxos livres) foram realizadas em reatores tubulares de leito fixo (PBR) em um único estágio. Para reatores de dois estágios, conversões de até 99% foram obtidas.

Sendo assim, catalisadores heterogêneos tanto ácidos como básicos podem apresentar bons rendimentos na produção do biodiesel. Uma atenção especial é dada aos catalisadores com propriedades ácidas, visto que esses são tolerantes às reações em que a biomassa com elevado teor de acidez é empregada. Com isso, esses catalisadores podem ser alternativas ótimas para a produção de biodiesel a partir de biomassa de baixo valor agregado.

2.2.3.1.1 Caracterização de Catalisadores Heterogêneos Por Meio da Adsorção de Gases

As caracterizações de catalisadores heterogêneos são fundamentais no estudo de suas propriedades físicas e químicas, contribuindo para o desenvolvimento de catalisadores mais efetivos e com maior qualidade. Um dos métodos amplamente empregado na análise das propriedades físicas de catalisadores é a adsorção de gases.

Adsorção de Gases

Utilizadas na determinação de área superficial e distribuição do tamanho de poros de diversos materiais sólidos, as técnicas de caracterizações por meio de adsorção de gases são aplicadas não somente no estudo de catalisadores, como também adsorventes industriais, cerâmicas, entre outros.

O termo adsorção pode ser entendido como a aglomeração de um ou mais componentes na interface de uma camada, ou seja, moléculas, capazes de serem adsorvidas, são transferidas e acumuladas na interface da camada. Como processo contrário ocorre a dessorção, na qual os componentes adsorvidos deixam a interface da camada para o meio. Quanto ao processo de fisissorção, este ocorre quando um gás, capaz de ser adsorvido (adsorbato), entra em contato com a superfície de um sólido (adsorvente). Assim, de acordo com o fenômeno de fisissorção é possível realizar a classificação de poros de acordo com os seus tamanhos, como apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação de poros em função de seus tamanhos

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$D < 20$
Mesoporo	$20 < D < 500$
Macroporo	$D > 500$

Fonte: Adaptada de Sing et al. (2008).

Os mecanismos de enchimento dos poros encontram-se diretamente relacionados ao formato dos poros, propriedades do material a ser adsorvido e a interação entre o adsorvente e o adsorbato.

O processo de preenchimento de poros em materiais microporosos ocorre em uma única etapa de fisissorção, a qual preenche completamente os espaços vazios dos poros. Diferentemente do que ocorre em materiais microporosos, para os materiais

mesoporosos e macroporosos a fisissorção pode ocorrer em mais ou menos duas etapas distintas (adsorção de monocamada-multicamada e condensação capilar). A adsorção em monocamada ocorre quando todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do adsorvente; já na multicamada, ocorre a sobreposição de camadas de moléculas adsorvidas, fazendo com que nem todas as moléculas entrem em contato com o adsorvente. Comumente acompanhada por uma histerese, na condensação capilar o espaço restante do poro, após a adsorção multicamada, é preenchido com o condensado, o qual se encontra separado do gás por meio de um menisco (SING et al., 2008).

Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são representações gráficas amplamente utilizadas na caracterização de materiais sólidos, sendo estas obtidas por meio do processo de adsorção de um gás inerte no sólido a ser estudado. As isotermas são representadas graficamente pela quantidade de gás adsorvido (n em mmol/g) em função da pressão relativa (p/p^0), na qual p^0 é a pressão de saturação do adsorbato na temperatura do experimento (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Uma das características de materiais sólidos observados por meio de isotermas de adsorção é o formato de seus poros, sendo esta análise de grande importância na caracterização de um material sólido. De acordo com a IUPAC, as isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis grupos distintos, como na Figura 8.

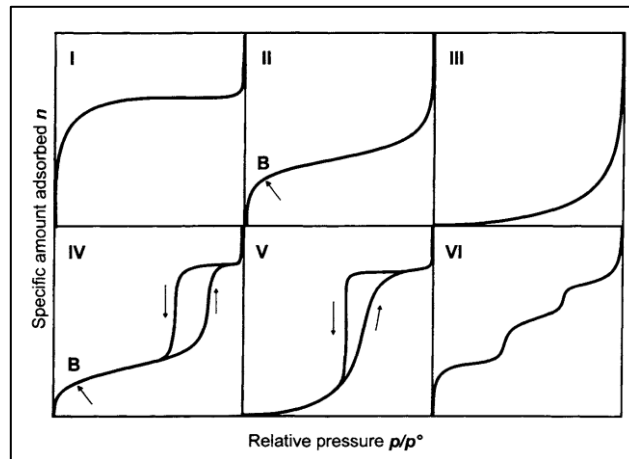


Figura 8 – Tipos de isothermas de fisissorção

Fonte: Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999, pg. 19).

- Tipo I: apresenta uma concavidade voltada ao eixo da pressão relativa e a quantidade de adsorbato atinge o seu valor máximo à medida que a pressão relativa tende a 1. Este tipo de isothermas é geralmente apresentado por materiais com microporos e pequenas áreas superficiais, como carvões ativados, zeólitas e alguns óxidos porosos. Como a parcela de quantidade de pressão relativa necessária para alcançar a estabilidade da curva é muito pequena, os tamanhos dos poros do material não apresentam muita variabilidade. Além disso, a presença de uma região de estabilidade quase horizontal indica um material com pequena área superficial externa.
- Tipo II: apresenta uma concavidade voltada ao eixo da pressão relativa no início da isoterma, uma região quase linear no meio e ao fim uma convexidade em relação ao eixo da pressão relativa. Típico de adsorventes sem ou com macroporos, este tipo de isoterma apresenta a adsorção na região de monocamada e multicamada do material. O ponto B indicado na isoterma indica o momento em que a região de monocamada é completa e o início da cobertura da região de multicamada. Quando $p/p^0=1$, a camada adsorvida transforma-se em um bulk líquido ou sólido.

- Tipo III: com uma convexidade em relação ao eixo da pressão relativa e sem ponto B, isothermas desse tipo são obtidas de sistemas com pouca interação gás-sólido, como por exemplo, nitrogênio em polietileno.
- Tipo IV: inicialmente parecido com as isothermas do tipo II, o tipo IV apresenta histereses e estabiliza-se em altas pressões relativas. As histereses são geralmente associadas ao processo de enchimento e esvaziamento dos mesoporos devido à condensação capilar. Este tipo de isoterma de adsorção é apresentado por diversos adsorventes mesoporos industriais, podendo exibir diferentes formas de histereses de um sistema para o outro.
- Tipo V: apresenta uma convexidade em relação ao eixo da pressão relativa e estabiliza-se em altas pressões relativas. Este tipo de isoterma é observado em poucos adsorventes porosos e apresenta características semelhantes às do Tipo III, na qual a interação sólido-gás é muito fraca. Como no Tipo IV, a histerese está relacionada ao processo de enchimento e esvaziamento dos poros.
- Tipo VI: característico de materiais não porosos e com superfície uniforme, isothermas do Tipo VI são pouco comuns e ocorrem por intermédio de uma adsorção camada por camada, representada pelos degraus. Os formatos dos degraus variam de acordo com o sistema e a temperatura, e a altura dos degraus representa a quantia adsorvida em cada monocamada (SING et al., 2008; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Histereses de adsorção

Decorrentes do processo de condensação capilar em estruturas mesoporosas, as histereses são observadas na região de multicamadas em isothermas de fisissorção, podendo estas apresentarem diferentes formatos (SING et al., 2008).

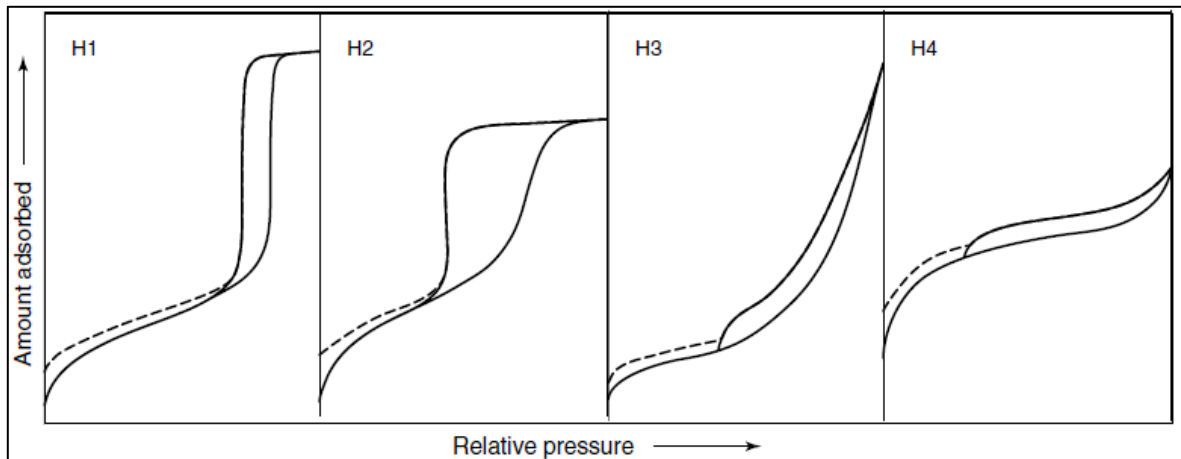


Figura 9 – Tipos de histereses

Fonte: Adaptada de Sing et al. (2008).

Os formatos apresentados pelas histereses vêm sendo associados às estruturas apresentadas pelos poros, podendo ser classificadas de acordo com a IUPAC em:

- Tipo H1: materiais porosos compostos por esferas aglomeradas ou compactadas, apresentando um arranjo regular e uma distribuição de tamanho de poros uniforme.
- Tipo H2: apresentado por diversos adsorventes porosos com uma distribuição de tamanho de poros e formato pouco definida. Neste tipo de histerese os mecanismos de condensação e evaporação diferem entre si e o formato dos poros assemelha-se a uma garrafa (formato cilíndrico com pescoço fino e alongado e corpo mais largo).
- Tipo H3: este tipo de histerese é observado em materiais com aglomerados de partículas em formato de placas e poros em forma de fendas.
- Tipo H4: associado a materiais com poros em formato de fenda, quando este tipo de histerese ocorre em uma isoterma do Tipo I, pode-se inferir a presença de microporosidade (SING et al., 2008).

2.2.3.2 Método sol-gel

Um dos métodos utilizados para a síntese de catalisadores heterogêneos é o sol-gel, o qual se baseia na hidrólise e condensação dos reagentes. Dadas as condições necessárias ao sistema, inicialmente ocorre a formação de uma dispersão coloidal (sol) a partir da mistura dos reagentes, e posteriormente, polímeros (gel) de estrutura rígida são formados devido as reações entre os coloides. Os polímeros formados no processo, apesar de apresentarem uma estrutura rígida, contém certa quantia de líquido intersticial, o qual é removido por intermédio de um processo de secagem (VIOMAR, 2013).

Comparado aos outros métodos de síntese de catalisadores, como impregnação e precipitação, o método sol-gel possui algumas vantagens características. Dentre as principais vantagens destacam-se: a síntese de materiais com alta estabilidade térmica, a possibilidade de controle da área superficial, do tamanho da partícula e sua porosidade, resistência à desativação, a obtenção de um material com pureza utilizando-se temperaturas brandas, a resistências mecânicas por meio do controle das condições de repouso e secagem, entre outros (LENZI et al., 2008, WRIGHT; SOMMERDIJK, 2001). Catalisadores sintetizados por meio do método sol-gel também se destacam por suas aplicações em diversas sínteses orgânicas como, alquilação, transesterificação, esterificação, isomerização, condensação e craqueamento (SHAO et al., 2013).

O método sol-gel é composto por três principais etapas: hidrólise e condensação, gelatinização e secagem. Na primeira etapa, a hidrólise do sal inorgânico gera três espécies distintas – aquo ($M-OH_2$), hidroxio ($M-OH$) e oxo ($M=O$) – e a hidroxilação do alcóxido gera uma espécie hidroxio. Em seguida, as espécies geradas pela hidrólise são condensadas com as geradas pela hidroxilação, formando-se espécies do tipo $M-O-M$. Na segunda etapa, devido às ligações entre partículas ou moléculas, ocorre a formação de uma rede tridimensional elástica, também conhecida como gelatinização. E por fim, o processo de secagem é empregado para a remoção do líquido presente nos interstícios do gel, conferindo um caráter mais viscoso ao material (VIOMAR, 2013).

2.2.3.3 Reatores catalíticos

Reatores químicos são recipientes utilizados para conter as reações químicas, as quais ocorrem devido à conversão dos reagentes em produtos. Quando catalisadores são empregados na reação, reatores químicos também são denominados como reatores catalíticos, podendo estes serem do tipo descontínuo ou contínuo. Para reações heterogêneas, a massa de catalisador sólido é fundamental na velocidade de formação dos produtos, uma vez que a reação química ocorre na superfície do catalisador.

Reatores descontínuos, também conhecidos como batelada, são utilizados para reações em pequena escala, testes laboratoriais, síntese de produtos de alto custo e processos em que não é possível a utilização de reações contínuas. Este tipo de reator é um vaso de pressão fechado, no qual não há a entrada e saída de reagentes e produtos, respectivamente, durante a reação. Com isso, o processo reativo ocorre por meio do carregamento do reator com os reagentes e catalisadores, período de reação (sob condições específicas de temperatura e pressão) e descarregamento do reator para a obtenção dos produtos, subprodutos e catalisadores (FOGLER, 2009).

De acordo com o autor previamente citado, reatores em batelada podem ser equipados com agitadores e jaquetas térmicas, garantindo as condições necessárias à reação. A principal vantagem apresentada por reatores em batelada é a obtenção de altas conversões ao longo do tempo de reação. Porém, caso esta configuração de reator não seja a mais adequada ao processo, a variabilidade de produtos em cada batelada, a dificuldade de produção em larga escala e os elevados custos de operação podem ser obstáculos na utilização destes tipos de reatores. A Figura 10 apresenta um modelo de reator em batelada com jaqueta térmica e agitador.

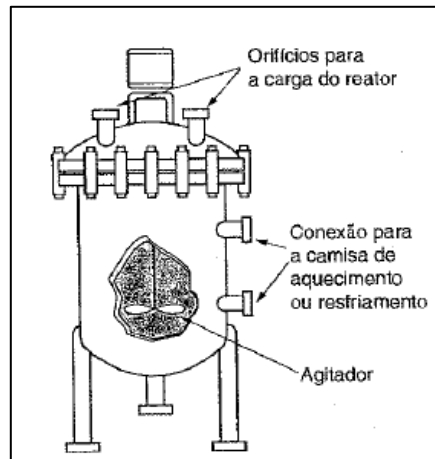


Figura 10 - Reator em batelada com agitador e jaqueta térmica

Fonte: FOGLER (2009, p. 8).

Reatores contínuos operam com a constante entrada e saída de reagentes e produtos, respectivamente, durante a reação. Estes tipos de reatores são geralmente utilizados para produção em alta escala, a qual necessita curto tempo de reação e controle de temperatura ao longo da reação, e também quando a operação apresenta elevados custos de mão de obra (WALAS, 1999). Reatores contínuos são geralmente operados em estado estacionário, podendo estes serem do tipo reator contínuo de tanque agitado (CSTR), reator com escoamento empistonado (PFR) e reator de leito fixo (PBR) (FOGLER, 2009).

Reatores de leito fixo (PBR) são os reatores catalíticos mais empregados industrialmente. Este tipo de reator consiste em um tubo recheado com Pellets de catalisadores (sólidos) com alimentação de reagentes em uma extremidade do tubo e a coleta dos produtos em outra extremidade. Dentro do reator, os reagentes fluem através dos espaços entre os catalisadores, sendo consumidos ao longo do reator e convertidos em produtos. A Figura 11 apresenta um modelo de reator de leito fixo com a entrada dos reagentes na parte inferior e saída dos produtos na parte superior (SCHMIDT, 1998; FOGLER, 2009).

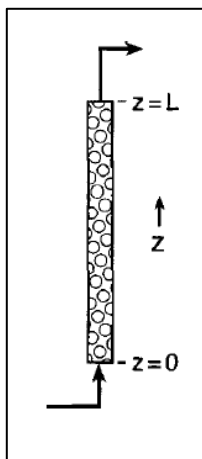


Figura 11 - Reator de leito fixo (PBR)

Fonte: SCHMIDT (1998, p.271).

A seleção do tipo de reator a ser utilizado para um determinado processo é fundamental, pois dependendo das condições necessárias à reação (temperatura, pressão e tempo), fatores como custos, eficiência e conversão da reação podem ser afetados. Para o estudo de uma reação química ou eficiência de um catalisador é preferível iniciá-lo utilizando-se reatores em batelada, uma vez que são necessários testes em pequena escala. Porém, quando as condições necessárias ao processo já são conhecidas e é necessária uma demanda maior de produção em um curto período de tempo, reatores contínuos são os mais adequados ao processo.

3 METODOLOGIA

Este trabalho foi inicialmente desenvolvido durante o meu intercâmbio pelo programa Ciência Sem Fronteiras na Wayne State University (Detroit, Michigan – Estados Unidos). Posteriormente, a análise da área superficial do catalisador, utilizando-se o método Brunauer, Emmettand e Teller (BET), foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Palotina para a conclusão do estudo.

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Quatro diferentes formulações de catalisadores de óxidos metálicos suportados em zircônia (óxido de zircônio) foram sintetizadas pelo método sol-gel. Os reagentes utilizados para a síntese dos catalisadores foram nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dióxido de silício (SiO_2), solução 25% de nitrato de neodímio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), dióxido de zircônio (ZrO_2) e água destilada. As formulações dos catalisadores sintetizados são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição atômica dos catalisadores

Catalisador	Abreviação	Composição (proporção molar)
ZnO/ZrO ₂	Z/ZrO ₂	Zr(100): Zn (5)
ZnO–Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	ZN/ZrO ₂	Zr(100): Zn (5): Nd(2)
ZnO–SiO ₂ /ZrO ₂	ZS/ZrO ₂	Zr(100): Zn (5): Si(2)
ZnO–SiO ₂ –Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	ZSN/ZrO ₂	Zr(100): Zn (5): Si(2): Nd(2)

Fonte: Autoria própria.

De acordo com as composições apresentadas na Tabela 3, o cálculo para a síntese do catalisador é realizado com base na proporção molar em função do suporte, o qual nesse caso seria a zircônia (ZrO_2). Para a síntese do primeiro catalisador Z/ZrO₂, por exemplo, com a proporção molar de Zr (100): Zn (5), verifica-se que para 1 mol de

ZrO₂ será necessário 0,05 mol de ZnO. Utilizando-se as massas molares dos compostos, MMZrO₂=123,218 g/mol e MM Zn(NO₃)₂.6H₂O=14,875 g/mol, e tomando-se como base a utilização de 100 g de ZrO₂ (suporte), conclui-se que são necessários 12,072 g de Zn(NO₃)₂.6H₂O para a síntese do catalisador. O mesmo procedimento foi aplicado para a obtenção dos outros catalisadores, baseados em suas proporções molares (Tabela 3).

A síntese dos catalisadores foi realizada por meio do método sol-gel, o qual basicamente consiste na mistura dos óxidos metálicos, suporte e água. Como neste estudo visou-se a seleção inicial da melhor formulação de catalisador, por intermédio de reações em vasos de pressão (reação em batelada), e a posterior aplicação do catalisador selecionado em reatores tubulares de leito fixo (PBR), foram realizadas duas sínteses dos catalisadores. Primeiramente, a base para o cálculo dos reagentes para as reações em batelada foi fundamentada em 100 g de suporte. Entretanto, para as reações em reatores tubulares de leito fixo (PBR), a base utilizada foi 300 g de suporte.

Inicialmente, uma solução aquosa de Zn(NO₃)₂.6H₂O foi preparada, por meio da mistura de 12,072 g Zn(NO₃)₂.6H₂O (0,05 mol) e 100 g de água destilada, e agitada (300 rpm) em uma chapa de aquecimento com agitação à 80°C durante 10 minutos. Após isso, a solução aquosa foi adicionada a 100 g de ZrO₂ e agitada vigorosamente (iniciando-se em 350 rpm e aumentando a agitação conforme a mistura adquiriu consistência) em uma chapa de aquecimento com agitação à 80°C durante 1 hora, para a obtenção de uma mistura homogênea.

Uma das etapas do processo sol-gel é a precipitação de partículas uniformes, as quais farão parte do catalisador, uma vez que a água da mistura é removida ao longo do processo. Após a agitação, a mistura foi deixada em repouso, em um béquer parcialmente tampado, em uma estufa à 80°C durante 72 horas. Para garantir que a mistura apresentasse uma consistência homogênea adequada, durante esse período de descanso foi realizada a homogeneização da mesma com o auxílio de uma espátula, diariamente. Após um período de 48 horas do início do descanso, foi realizada a agitação da mistura em uma chapa de aquecimento com agitação à 80°C durante 30 minutos.

Posterior ao período de repouso, a mistura passou por uma etapa de secagem em uma chapa de aquecimento à 200°C até que a água da mistura fosse removida e a massa adquirisse uma textura de gel. Após isso, a massa foi extrusada com uma seringa sobre uma chapa de aquecimento (120 - 140°C), para que os catalisadores apresentassem o formato de Pellets cilíndricos. Já previamente secos, os catalisadores foram submetidos a mais um processo de secagem, para a remoção completa de umidade e compostos voláteis, em uma mufla à 450°C durante 12 horas. Estes processos de mistura dos reagentes, repouso da mistura, extrusão da massa e secagem dos catalisadores foram realizados para todas as formulações de catalisadores apresentados na Tabela 3.

3.1.1. Ativação dos catalisadores

Além da secagem à 450°C durante 12 horas, anteriormente ao processo reativo, os catalisadores passaram por um processo de ativação. Esse processo de ativação consistiu-se na calcinação dos mesmos em uma mufla em diferentes temperaturas, 500°C, 525°C e 550°C, durante 2 horas. Sendo assim, foi avaliada a influência da temperatura de calcinação nas atividades catalíticas dos catalisadores.

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO

3.2.1 Reações em reatores de batelada

As reações em batelada foram realizadas em duplicata e em vasos de pressão (45 ml, Parr Instrument Company), representado na Figura 12, sem agitação em um forno à 180°C durante 3 horas. A biomassa utilizada foi a graxa marrom, proveniente de uma indústria local de Detroit – MI, EUA, a qual foi destilada à vácuo no laboratório para a sua aplicação no processo reativo.



Figura 12 - Vaso de pressão para reação em batelada

Fonte: A autoria própria.

A mistura reacional consistiu-se em 15 ml de metanol (MeOH), 10 ml de graxa marrom destilada e 4 ml de tetrahidrofurano (THF). Aproximadamente 3 g de catalisador foram adicionadas à mistura reacional presente no vaso de pressão, deixando-o durante 30 minutos em repouso à temperatura ambiente para que houvesse a ativação do catalisador no meio reacional. Após o período de ativação, o vaso de pressão foi colocado no forno sob as devidas condições de temperatura.

Após a reação, o produto foi removido dos vasos de pressão com o auxílio de uma pipeta volumétrica e transferidos a um béquer. Posteriormente, o produto foi aquecido ($\pm 70^{\circ}\text{C}$) em uma chapa de aquecimento durante 24 horas, dentro de uma capela de segurança, para a evaporação completa do metanol e água presentes na amostra.

Os catalisadores utilizados na reação foram submetidos à um processo de lavagem com diferentes solventes puros como, acetona, metanol e água, nesta sequência. Após a lavagem, os mesmos foram previamente secos em uma chapa de aquecimento e posteriormente secos em uma mufla à 400°C durante 30 minutos. Com isso, os catalisadores usados foram submetidos a uma segunda reação, com as mesmas condições previamente apresentadas, para a verificação de sua estabilidade e lixiviação dos metais zinco (Zn) e silício (Si).

3.2.2 Reações em reatores tubulares de leito fixo (PBR)

O catalisador (formulação e temperatura de ativação) que apresentou o melhor resultado, em reatores em batelada, quanto à sua atividade catalítica, foi analisado em reações contínuas por meio de reatores tubulares de leito fixo (PBR). O Reator #1 (*Swagelok*, 1,9 cm diâmetro, 15,2 cm comprimento) foi utilizado para a realização de testes cinéticos, como obtenção da constante de equilíbrio e energia de ativação da reação. O Reator #2 (*Swagelok*, 1,9 cm diâmetro, 76,2 cm comprimento) foi empregado na avaliação da atividade catalítica do catalisador ao longo do tempo e a lixiviação de metais. A Figura 13 representa o sistema de reação utilizado para os Reatores #1 e #2, apresentando como única diferença o comprimento dos reatores.

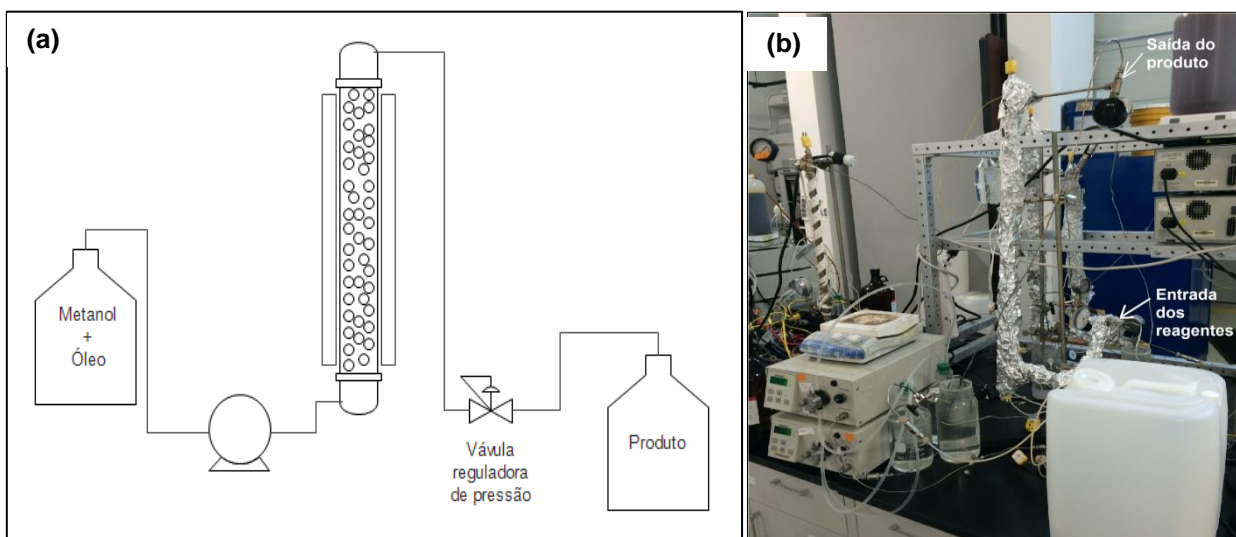


Figura 13 – (a) Sistema com reator tubular de leito fixo (PBR) dos reatores #1 e #2 para produção de biodiesel e (b) Reator #2

Fonte: Autoria própria.

O empacotamento do reator foi realizado com a máxima quantidade de catalisadores que pudessem ser inseridos no mesmo. A alimentação do reator deu-se por uma mistura de 2:3 (razão volumétrica) de graxa marrom e metanol por meio de uma bomba de deslocamento positivo (Series II pump, Chrom Tech Inc.). O fluxo do reator foi ascendente, ou seja, a alimentação ocorreu na parte inferior do reator e a saída na parte superior do mesmo.

Válvulas de pressão de 750 psi foram utilizadas para controlar a pressão de saída do produto e jaquetas térmicas (fitas térmicas e papel alumínio) foram colocadas ao redor do reator para a manutenção da temperatura. O Reator #1 teve a sua temperatura de entrada e saída controlada e o Reator #2 a entrada, meio e saída, sendo este controle realizado por controladores de temperatura (CN79000 *controller*, OMEGA).

Nas reações em reatores tubulares de leito fixo, variáveis como vazão de alimentação e temperatura foram analisadas com base na atividade catalítica do catalisador. Assim como nas reações em batelada, após a coleta da amostra em um béquer, a mesma permaneceu sob aquecimento ($\pm 70^{\circ}\text{C}$), durante 24 horas, para a evaporação do metanol residual e água formada durante a reação.

3.3. CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Caracterizações do produto

As análises utilizadas para a verificação da atividade catalítica dos catalisadores foram: determinação do teor de acidez por meio de titulação potenciométrica, determinação do teor total de ésteres metílicos por cromatografia gasosa, determinação do teor de água por meio de titulação coulométrica Karl Fischer e determinação do teor de metais por espectrometria de emissão atômica.

3.3.1.1 Determinação do teor de acidez

A determinação do teor de acidez do biodiesel (*Total Acid Number* – TAN, em inglês) foi medida utilizando-se um titulador potenciométrico (809 Titrand, Metrohm). O procedimento desta análise consistiu na medida de 1 ml do produto em uma balança de precisão analítica e a sua diluição em 75 mL de uma solução composta por 1300 g de tolueno, 1167 g de isopropanol e 15 g de água destilada. Posteriormente, o peso da amostra foi inserido no equipamento e a solução foi titulada com uma solução de

hidróxido de potássio 0,1 N em isopropanol para a obtenção do teor de acidez da amostra.

3.3.1.2 Determinação do teor total de ésteres metílicos

A determinação do teor total de ésteres metílicos de ácidos graxos no biodiesel (*Fatty Acid Methyl Esters* – FAME, em inglês) foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa (Claurus 500 GC-MS, Perkin-Elmer) com uma coluna capilar de sílica do tipo Rtx-WAX (comprimento: 60 m, diâmetro: 0,25 mm, espessura da fase estacionária: 0,25 μm) ideal para a separação de ésteres alquílicos. O gás portador utilizado foi o Hélio e a temperatura do injetor e detector foi de 240°C, iniciando-se à 120°C, com rampa de 20°C/min até 240°C, permanecendo durante 15 minutos.

Em um frasco pequeno, uma gota do produto (± 10 mg) foi pesada em uma balança de precisão analítica e misturada com 200 μl da solução interna padrão (ésteres metílicos e etílicos do ácido araquídico diluídos em heptano) e 5 ml de heptano, sendo a mistura agitada vigorosamente. Depois de homogeneizada, 0,5 μl da amostra foi injetada na coluna de cromatografia gasosa para a detecção dos teores de ésteres metílicos.

O teor total de ésteres metílicos de ácidos graxos (conversão do biodiesel) foi definido como a porcentagem em peso dos ésteres metílicos recuperados, dividido pelo peso teórico dos ésteres que deveriam ser obtidos a partir dos monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e ácidos graxos livres da biomassa. Os cálculos de conversão foram realizados com o auxílio do *software Excel*[®].

3.3.1.3 Determinação do teor de água

A determinação do teor de água foi realizada em um titulador coulométrico Karl Fischer (831 KF Coulometer, Metrohm), utilizando-se como agente titulante a solução de HYDRANAL[®] - Coloumat AG. Para esta análise, a amostra do produto coletado do

reator foi armazenada em um tubo para centrífuga do tipo Falcon, evitando-se a evaporação da água até o momento da análise.

Aproximadamente 0,2 g da amostra foi pesada em uma balança de precisão analítica e injetada no equipamento para a análise. O valor da massa da amostra foi inserido no equipamento, obtendo-se o teor de água da amostra.

3.3.1.4 Determinação de metais lixiviados na reação

A determinação de metais lixiviados durante o processo reativo foi obtida por meio de um espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, Optima TM 2100 DV ICP-OES system, Perkin-Elmer). Solução de multi-elementos misturada em óleo (75 cSt) do tipo S-21 (Conostan) foi utilizada como padrão para a análise dos metais Zn e Si.

O método baseou-se na adição de 1 ml do produto em um tubo de centrifugação do tipo Falcon, seguido pela adição de 9 ml de solvente para ICP. Após a adição, a mistura foi agitada vigorosamente e colocada no equipamento para a detecção dos metais.

3.3.2 Caracterizações dos catalisadores

As análises realizadas para a verificação das propriedades dos catalisadores foram: determinação da fase e estrutura cristalina por meio de difração de raios-X (XRD), análise da superfície e composição utilizando-se microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS), análise termogravimétrica (TGA) e análise da área superficial utilizando-se o método Brunauer, Emmettand e Teller (BET).

3.3.2.1 Determinação da fase e estrutura cristalina

A fase e estrutura cristalina do catalisador foram determinadas por meio de um difratômetro de raios-X (XRD, Rigaku SmartLab) com radiação $\text{CuK}\alpha$, método Quick Theta/2-Theta Measurement (BB) de 10° a 70° , com degrau de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $4^\circ/\text{min}$. Para a análise, uma pequena porção do catalisador (um Pellet) foi triturada para se obter um pó fino, colocada sobre uma placa de vidro e analisada pelo equipamento.

3.3.2.2 Análise da superfície e composição

A análise da superfície e composição do catalisador foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura-espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS, JEOL, JSM-7600F). Uma amostra contendo dois Pellets de catalisador recebeu inicialmente uma cobertura de ouro e então foi inserida dentro da câmara do equipamento para a análise. A máxima voltagem de operação utilizada foi 25kV.

3.3.2.3 Análise termogravimétrica

Para determinar a decomposição térmica do catalisador utilizado no reator contínuo, a amostra de catalisador foi analisada em um equipamento *TA Instruments - Q600 SDT* – Analisador Termogravimétrico (TGA) acoplado Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC). Aproximadamente 4.5 mg da amostra calcinada a 450°C foi submetida a um aumento programado de temperatura, com velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até 700°C . Ao mesmo tempo, um gás inerte (argônio) passou sobre a amostra de catalisador a uma vazão de 100 mL/min.

3.3.2.4 Determinação da área superficial

A determinação da área superficial do catalisador foi realizada por meio do método Brunauer, Emmettand e Teller (BET), utilizando-se um analisador de área superficial (QUANTACHROME, NOVA-1200). O gás de adsorção utilizado na análise será N_2 à $-196^\circ C$. Inicialmente, o catalisador deverá ser desgaseificado para a remoção de umidade e outros componentes voláteis presentes na superfície do mesmo. Após isso, a verificação de sua área superficial será realizada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Com base na produção de duas duplicatas de catalisadores, na Tabela 4 são apresentados os pesos médios dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores Z/ZrO₂, ZN/ZrO₂, ZS/ZrO₂ e ZSN/ZrO₂.

Tabela 4 – Peso dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores

Catalisador	Elementos	Peso (g)
Z/ZrO ₂	Zn (ZnO)	12.07 ± 0.00
	H ₂ O	100.09 ± 0.10
	Zr (ZrO ₂)	100.03 ± 0.01
ZN/ZrO ₂	Zn (ZnO)	12.07 ± 0.00
	H ₂ O	100.17 ± 0.21
	Zr (ZrO ₂)	100.02 ± 0.01
	Nd (Nd ₂ O ₃)	27.39 ± 0.09
ZS/ZrO ₂	Zn (ZnO)	12.07 ± 0.00
	H ₂ O	100.07 ± 0.02
	Zr (ZrO ₂)	100.03 ± 0.02
	Si (SiO ₂)	0.98 ± 0.00
ZSN/ZrO ₂	Zn (ZnO)	12.07 ± 0.00
	H ₂ O	100.09 ± 0.01
	Zr (ZrO ₂)	100.05 ± 0.04
	Si (SiO ₂)	0.98 ± 0.00
	Nd (Nd ₂ O ₃)	27.32 ± 0.02

Fonte: Autoria Própria.

O método sol-gel de síntese dos catalisadores suportados em zircônia apresentou-se eficiente, uma vez que os catalisadores exibiram a habilidade para converter ácidos graxos livres presentes na biomassa, por meio de reações de transesterificação e esterificação. O formato exibido pelos catalisadores foi o cilíndrico, decorrente do formato escolhido para a extrusão utilizando-se uma seringa.

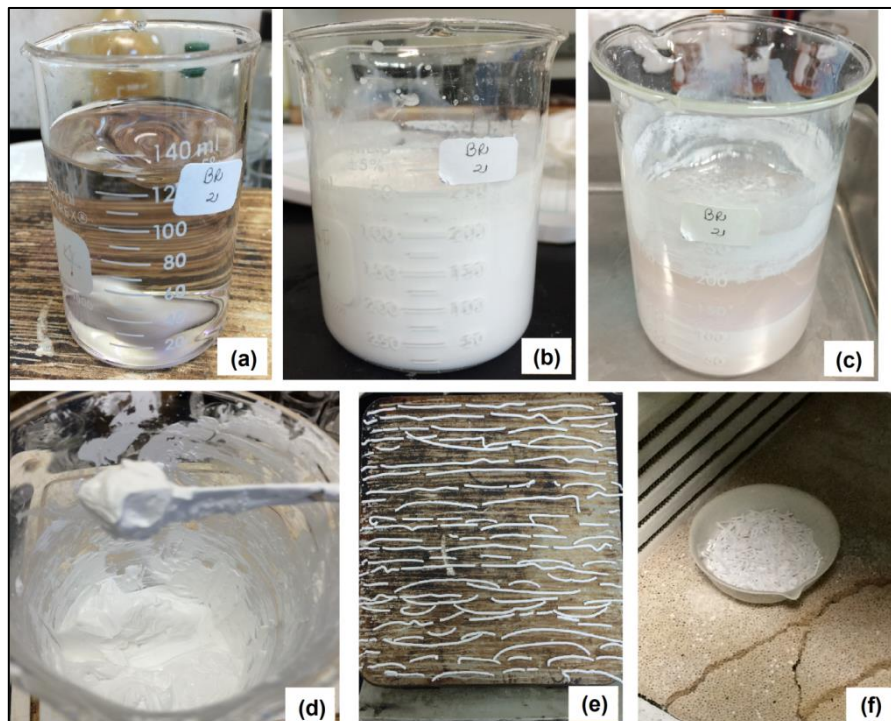


Figura 14 – Etapas da síntese dos catalisadores pelo método sol-gel. (a) mistura e homogeneização dos óxidos metálicos com água; (b) massa homogeneizada com o suporte, a zircônia; (c) distinção de fases entre o solvente e o gel, após o período de repouso da massa; (d) gel homogeneizado e sem excesso de solvente, pronto para a extrusão; (e) Pellets de catalisadores extrusados na chapa de aquecimento; e (f) remoção de compostos voláteis (impurezas e água) sob aquecimento em mufla à 450°C.

Fonte: Autoria Própria.

Durante a etapa de repouso da mistura dos óxidos metálicos e água, no processo de síntese sol-gel, foi observada uma distinta separação de fases (Figura 14 – c), requerendo um aumento na temperatura para auxiliar a evaporação do solvente antes da extrusão. Quando ZrO_2 é misturada com água, pontes de hidrogênio e interações iônicas são criadas, fazendo com que a remoção da água da mistura seja dificultada, em decorrência das fortes forças adesivas (Kim et al., 2012).



Figura 15 – Catalisadores (a) Z/ZrO₂, (b) ZN/ZrO₂, (c) ZS/ZrO₂ e (d) ZSN/ZrO₂ após a calcinação a 450°C

Fonte: Autoria Própria.

Além das diferentes composições sintetizadas, temperaturas de calcinação (500, 525 e 550°C) dos catalisadores foram analisadas neste estudo, verificando a sua influência no desempenho dos mesmos. Comparando os catalisadores de mesma composição e calcinados a diferentes temperaturas, observou-se um aumento em sua dureza com o aumento da temperatura de calcinação, possivelmente devido às reações de condensação entre os grupos hidroxilas durante o aquecimento (Kim et al., 2012).

Com relação aos catalisadores com diferentes composições e mesma temperatura de calcinação, visualmente pode-se observar que os catalisadores contendo Nd₂O₃ apresentaram uma coloração azulada, em comparação aos outros sem este óxido, os quais se mostraram mais brancos. Além disso, os catalisadores Z/ZrO₂ apresentaram-se mais quebradiços e frágeis.

4.2 REAÇÕES EM REATORES DE BATELADA

Em cada reação em batelada conduzida em vasos de pressão (sem agitação, à 180°C durante 3 horas), uma quantia de aproximadamente 3 g de catalisadores foi adicionada a cada meio reacional, composto por 10 mL de graxa marrom, 15 mL de metanol e 4 mL de THF. Na Tabela 5 é apresentada a quantidade média de catalisadores utilizada em cada reação com base nas duplicatas das reações.

Tabela 5 - Peso dos catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação) usados na produção de biodiesel

Peso dos Catalisadores (g)						
Catalisador	Primeira Reação			Segunda Reação		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	500	525	550	500	525	550
Z/ZrO ₂	3.029 ± 0.002	3.020 ± 0.006	3.031 ± 0.001	2.972 ± 0.003	2.964 ± 0.007	2.978 ± 0.000
ZN/ZrO ₂	3.027 ± 0.009	3.019 ± 0.011	3.030 ± 0.026	2.950 ± 0.008	2.942 ± 0.004	2.967 ± 0.031
ZS/ZrO ₂	3.022 ± 0.004	3.028 ± 0.009	3.029 ± 0.022	2.951 ± 0.006	2.953 ± 0.020	2.966 ± 0.031
ZSN/ZrO ₂	3.022 ± 0.010	3.034 ± 0.002	3.025 ± 0.000	2.953 ± 0.013	2.965 ± 0.001	2.962 ± 0.001

Fonte: Autoria Própria.

Na Tabela 5 observa-se entre a primeira e segunda reação uma pequena perda de massa do catalisador. Essa perda está atribuída a uma pequena porcentagem de lixiviação no meio reacional e desintegração dos péletes tanto no meio reacional quanto durante a lavagem, para a sua posterior utilização.

Para que se obtenha uma reação com alta conversão na produção de biodiesel, levando em consideração as possíveis perdas no processo como a evaporação do metanol, por exemplo, é comum a utilização em excesso de metanol. Com isso, após a separação do produto, subproduto e catalisadores, foi necessária a completa remoção do excesso de metanol presente no meio (Figura 16), a qual foi realizada por meio da evaporação do solvente em uma chapa de aquecimento em baixa temperatura.



Figura 16 – Separação entre fases na amostra coletada após a reação, na qual o excesso de metanol encontra-se na fase superior

Fonte: Autoria Própria.

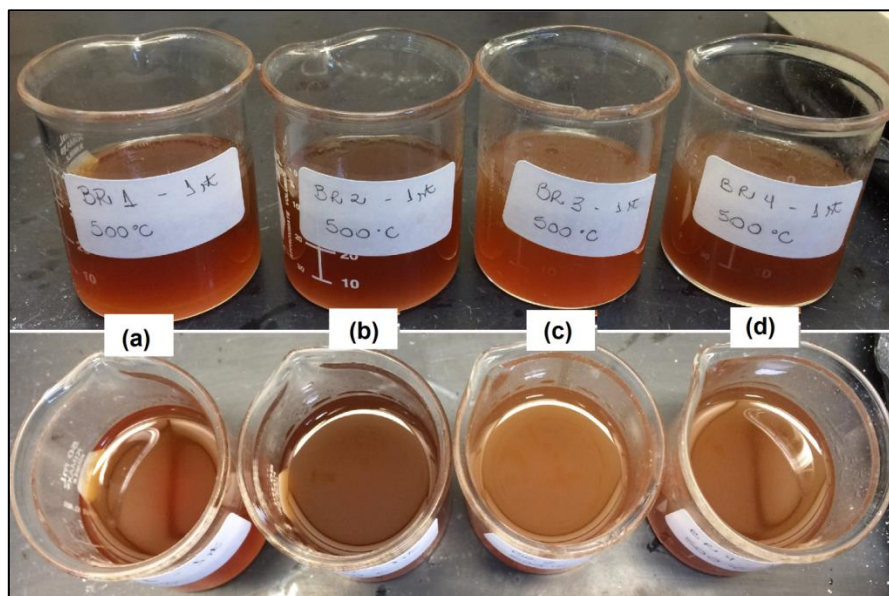


Figura 17 – Amostras de biodiesel catalisadas pelos catalisadores novos (a) Z/ZrO_2 , (b) ZN/ZrO_2 , (c) ZS/ZrO_2 e (d) ZSN/ZrO_2 , calcinados a $500^\circ C$

Fonte: Autoria Própria.

Após a separação das amostras de biodiesel dos catalisadores não foi observado visualmente diferenças relevantes entre as amostras, como coloração ou viscosidade, por exemplo. A Figura 17 apresenta as amostras de biodiesel obtidas utilizando-se os catalisadores novos Z/ZrO_2 , ZN/ZrO_2 , ZS/ZrO_2 e ZSN/ZrO_2 , calcinados a $500^\circ C$.

4.2.1 Caracterizações do produto

4.2.1.1 Determinação do teor de acidez

O teor de acidez do biodiesel (TAN) foi determinado por meio da titulação potenciométrica de uma amostra do produto com solução de KOH 0.1 N em isopropanol. Para o produto, uma amostra de 1 mL com aproximadamente 0.865 ± 0.005 g foi utilizada na análise. Já para as amostras de Branco, produtos obtidos sem a utilização de catalisadores no meio reacional, e graxa marrom as quantidades utilizadas foram de 300 μ L (0.258 ± 0.001 g) e 200 μ L (0.167 g), respectivamente, uma vez que os mesmos apresentam altos teores de acidez requerendo uma alta quantidade de titulante para a análise.

De acordo com os experimentos, a amostra de Branco apresentou um teor de acidez de 44.284 ± 1.625 mg KOH/g. Com relação à análise da graxa marrom, a mesma apresentou um teor de acidez de 184.683 mg KOH/g.

Após a utilização dos catalisadores novos na produção das amostras de biodiesel, os mesmos foram reutilizados para a observação de seu desempenho em uma segunda reação. Na Tabela 6 são apresentados os teores de acidez dos produtos, obtidos das reações com diferentes formulações de catalisadores heterogêneos novos e reutilizados.

Tabela 6 – Teores de acidez das amostras de biodiesel catalisadas por catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação)

Catalisador	Teor de Acidez do Produto (mg KOH/g)					
	Primeira Reação			Segunda Reação		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	500	525	550	500	525	550
Z/ZrO ₂	3.227 ± 0.068	3.588 ± 0.310	2.852 ± 0.537	4.475 ± 0.218	4.402 ± 0.058	4.302 ± 0.382
ZN/ZrO ₂	3.530 ± 0.482	3.788 ± 0.238	3.138 ± 0.116	3.378 ± 0.017	3.382 ± 0.110	3.240 ± 0.301
ZS/ZrO ₂	3.091 ± 0.135	2.921 ± 0.379	2.205 ± 0.093	3.575 ± 0.019	3.663 ± 0.381	3.523 ± 0.344
ZSN/ZrO ₂	3.250 ± 0.459	3.145 ± 0.056	2.966 ± 0.244	3.528 ± 0.120	3.302 ± 0.198	3.425 ± 0.226

Fonte: Autoria Própria.

Os dados apresentados na Tabela 6 estão exibidos graficamente na Figura 18, demonstrando a comparação entre os teores de acidez das amostras de biodiesel utilizando catalisadores novos e reutilizados.

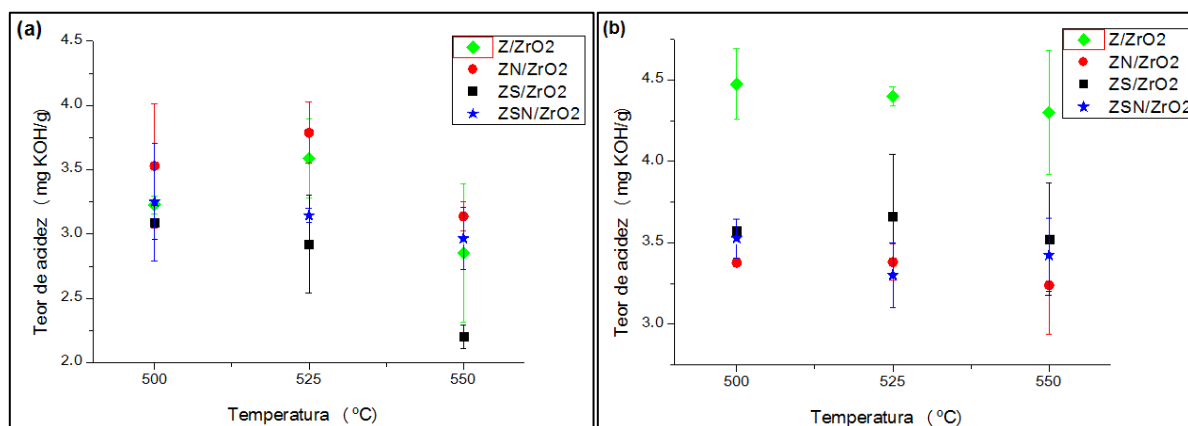


Figura 18 – Teor total de acidez das amostras de biodiesel catalisadas pelos catalisadores Z/ZrO₂, ZN/ZrO₂, ZS/ZrO₂ e ZSN/ZrO₂, (a) novos e (b) reutilizados, calcinados a 500°C, 525°C e 550°C.

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com a Figura 18 (a), nas reações utilizando-se catalisadores novos, o catalisador ZS/ZrO₂ apresentou os menores teores de acidez para todas as temperaturas de calcinação (2.205 – 3.091 mg KOH/g). Por outro lado, o catalisador ZN/ZrO₂ apresentou o pior desempenho entre os catalisadores na primeira reação, com teores de acidez mais altos em todas as temperaturas de calcinação.

Durante a segunda reação, Figura 18 (b), o catalisador ZS/ZrO₂ continuou apresentando baixos teores de acidez, se comparado ao Branco (amostra de biodiesel não catalisada), porém os catalisadores ZN/ZrO₂ e ZSN/ZrO₂ apresentaram melhores desempenhos em comparação as outras composições. Entretanto, diversos fatores podem influenciar a variação do desempenho dos catalisadores quando eles são reutilizados em reações em batelada, como a lixiviação de metais no meio reacional, degradação dos catalisadores no processo de lavagem, envenenamento, entre outros.

Avaliando a influência da temperatura de calcinação dos catalisadores nos teores de acidez das amostras de biodiesel, de um modo geral, os catalisadores calcinados a 550°C apresentaram melhor desempenho em comparação aos outros calcinados em 500°C e 525°C. Um dos fatores que podem influenciar esse aumento de performance do catalisador calcinado em elevadas temperaturas seria o aumento da disponibilidade de seus sítios ácidos e cristalização (SANI; DAUD; AZIZ, 2014).

Kim et al. (2011) comparou a performance do catalisador heterogêneo ZnO/ZrO₂ (9% Zn, calcinado a 750°C) com o catalisador homogêneo H₂SO₄ na produção de biodiesel a partir de graxa marrom. Em vasos de pressão, a reação foi realizada com 15 mL de graxa marrom, 10.5 mL de metanol, 4 mL de THF e 0.8 g de catalisadores durante 2 horas a 200°C. Para a reação catalisada pelo ZnO₂/ZrO₂, o produto final apresentou um teor de acidez de 12 mg KOH/g, diferentemente da reação catalisada por H₂SO₄, com 38 mg KOH/g.

Confrontando as condições utilizadas neste trabalho com o de Kim et al. (2011), as temperaturas de calcinação dos catalisadores e reação foram mais brandas, e a porcentagem de Zn presente no catalisador foi menor. Embora o tempo de reação do presente estudo tenha sido maior comparado ao de Kim et al. (2011), foram obtidas amostras de biodiesel com menores teores de acidez, entre 3.227 e 2.852 mg KOH/g, e consequentemente melhores resultados se comparados à literatura.

4.2.1.2 Determinação da conversão por meio do teor de acidez

Dentre as diversas maneiras de determinar a conversão dos reagentes em produto, o teor de acidez do produto pode ser utilizado para a obtenção do rendimento total da reação. O cálculo da conversão é realizado com o auxílio da seguinte fórmula:

$$\% \text{ Conversão} = \frac{\text{TAN}_{\text{gm}} - \text{TAN}_{\text{pro}}}{\text{TAN}_{\text{gm}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde,

TAN_{gm} : teor de acidez da graxa marrom (mg KOH/g);

TAN_{pro} : teor de acidez do produto (mg KOH/g).

Para a graxa marrom utilizada no estudo, o teor de acidez obtido foi de 184.68 mgKOH/g. Com isso, com base nos teores de acidez dos produtos previamente apresentados (Tabela 6), pode-se obter as conversões de cada produto por intermédio da Eq. 1. Na Tabela 7 e Figura 19 são exibidas as conversões das amostras de biodiesel, obtidas por meio do teor de acidez do produto.

Tabela 7 – Conversão, por meio do teor de acidez, das amostras de biodiesel catalisadas com catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação)

Conversão (%) Por Meio do Teor de Acidez do Produto						
Catalisador	Primeira Reação			Segunda Reação		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	500	525	550	500	525	550
Z/ZrO ₂	98.25	98.06	98.46	97.58	97.62	97.67
ZN/ZrO ₂	98.09	97.95	98.30	98.17	98.17	98.25
ZS/ZrO ₂	98.33	98.42	98.81	98.06	98.02	98.09
ZSN/ZrO ₂	98.24	98.30	98.39	98.09	98.21	98.15

Fonte: Autoria Própria.

Os dados apresentados na Tabela 7 estão exibidos graficamente na Figura 19, demonstrando a comparação entre as conversões, por meio do teor de acidez, das amostras de biodiesel utilizando catalisadores novos e reutilizados.

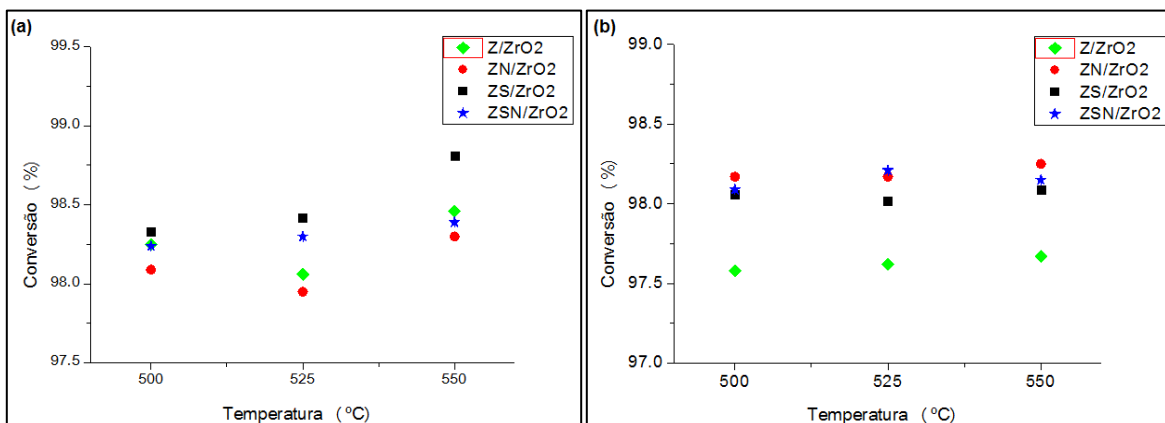


Figura 19 – Conversão das reações catalisadas pelos catalisadores Z/ZrO₂, ZN/ZrO₂, ZS/ZrO₂ e ZSN/ZrO₂, (a) novos e (b) reutilizados, calcinados a 500°C, 525°C e 550°C.

Fonte: Autoria Própria.

Observa-se nos dados apresentados na Tabela 7 e Figura 19 que todas as formulações de catalisadores apresentaram elevadas conversões de reação, com valores semelhantes, sendo o catalisador ZS/ZrO₂ de melhor desempenho (98.33%-500°C, 98.42%-525°C e 98.81%-550°C). Com relação à amostra de biodiesel obtida sem catálise (Branco), esta apresentou uma conversão de 76.02%, pouco abaixo de 78%, conversão apresentada pelo catalisador ZnO₂/ZrO₂ - semelhante ao Z/ZrO₂ - calcinado a 750°C (Kim et al., 2011). Quanto à temperatura de calcinação, os catalisadores calcinados a 550°C apresentaram as maiores conversões neste estudo.

A zircônia é conhecida por suas propriedades ácidas e empregada como um catalisador ácido em reações de transesterificação e esterificação (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). A adição de óxidos metálicos no preparo de um catalisador suportado por zircônia pode aumentar, diminuir ou amenizar o caráter ácido da mesma, fazendo com que se modele um catalisador de acordo com as necessidades do sistema, como por exemplo, o teor de acidez da biomassa. Com isso, a atividade catalítica apresentada por catalisadores suportados em zircônia ocorre em função não somente

de seu caráter ácido, mas também devido às características eletrônicas dos metais adicionados ao suporte (Kim et al., 2011).

Um dos óxidos suportados em zircônia que tem sido utilizado na produção de biodiesel é o óxido tungstíco (WO_3). Guldhe et al. (2017) verificou a eficiência do catalisador WO_3/ZrO_2 calcinado a 800°C na produção de biodiesel a partir de lipídeos de micro algas. Após 3 horas de reação a 100°C (12:1 razão metanol/óleo), o autor obteve produtos com conversões de aproximadamente 95%, sendo o catalisador reutilizado e mantendo a sua eficiência em até três bateladas consecutivas.

Utilizando-se não somente a zircônia como suporte, mas uma mistura de Ce, Zr e Ti, Kaur e Ali (2015) verificaram a performance do catalisador $\text{Ce}/\text{ZrO}_2 - \text{TiO}/\text{SO}_4^{2-}$ sulfatado na produção de biodiesel utilizando-se ácido oleico como fonte lipídica. Teores de alquil ésteres maiores que 98% foram obtidos neste estudo, sendo os catalisadores reutilizados em até cinco vezes no processo reacional, de 1 h a 65°C , com metanol (6:1 razão metanol/óleo).

Comparando as conversões médias obtidas neste estudo (aproximadamente 98.3%) com as conversões apresentadas pelos catalisadores WO_3/ZrO_2 (Guldhe et al., 2017) e $\text{Ce}/\text{ZrO}_2 - \text{TiO}/\text{SO}_4^{2-}$ (Ti, Kaur e Ali, 2015), verificam-se melhores resultados de performance do catalisador ZS/ZrO_2 , embora este demande condições de temperatura e tempo de reação maiores do que nos outros estudos.

4.2.1.3 Determinação do teor total de ésteres metílicos

A determinação do teor total de ésteres metílicos de ácidos graxos no biodiesel (FAME) apresenta-se como uma maneira alternativa na verificação da conversão da reação. Nesta análise, a conversão dos ácidos graxos em biodiesel foi analisada com o auxílio de um cromatógrafo gasoso, e os dados obtidos pelo equipamento foram manipulados com o software *Excel*[®]. Em cada cromatograma (Figura 20), picos específicos (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0, EEC20:0, C22:1, entre outros) são analisados para a quantificação dos teores totais de ésteres metílicos de ácidos graxos presentes nas amostras de biodiesel.

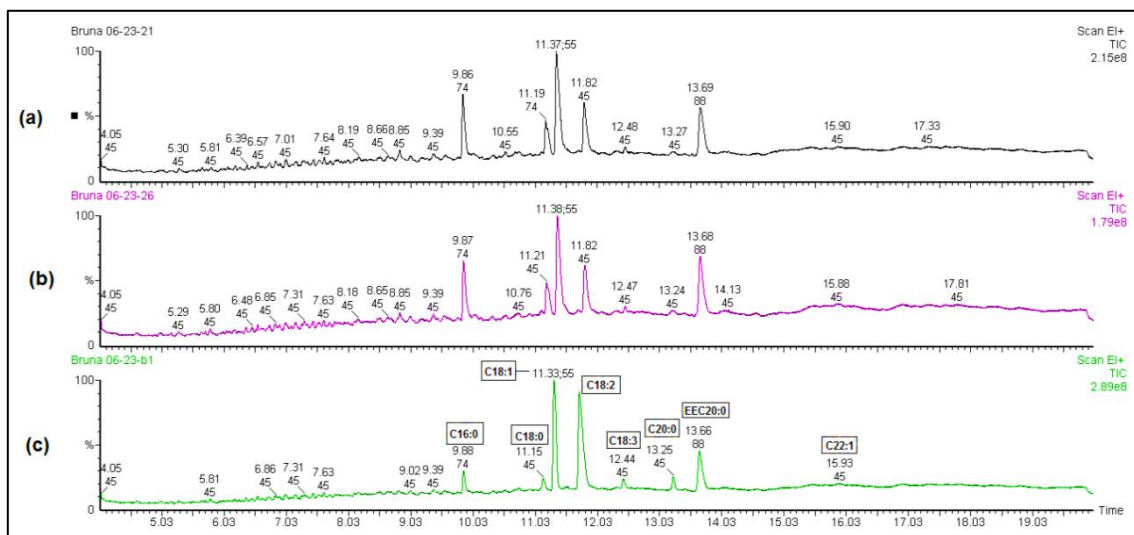


Figura 20 - Cromatogramas das amostras de (a) biodiesel catalisada por Z/ZrO₂ - 550°C, (b) Branco e (c) b1 (100% biodiesel – padrão para análises em cromatógrafos)

Fonte: Autoria Própria.

Para as amostras de biodiesel e Branco, gotas de aproximadamente 9.2 mg ± 0.7 foram utilizadas nas análises. De acordo com os experimentos, a amostra de Branco apresentou um teor total de ésteres metílicos de 60.75%. Na Tabela 8 são apresentados os teores totais de ésteres metílicos de ácidos graxos no biodiesel, obtidos por meio das reações com diferentes formulações de catalisadores heterogêneos.

Tabela 8 - Teor total de ésteres metílicos (FAME) das amostras de biodiesel catalisadas com catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação)

Teor Total de Ésteres Metílicos (%)						
Catalisador	Primeira Reação			Segunda Reação		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	500	525	550	500	525	550
Z/ZrO ₂	78.40 ± 5.25	80.10 ± 2.77	83.39 ± 4.57	79.78 ± 3.63	81.56 ± 2.87	82.15 ± 3.53
ZN/ZrO ₂	79.58 ± 5.03	81.89 ± 0.09	81.66 ± 7.20	80.69 ± 3.55	82.90 ± 2.19	81.65 ± 6.94
ZS/ZrO ₂	81.30 ± 2.55	80.94 ± 1.05	83.64 ± 4.38	82.43 ± 2.90	80.90 ± 4.77	83.14 ± 6.42
ZSN/ZrO ₂	81.92 ± 3.16	83.89 ± 2.22	83.41 ± 3.49	82.88 ± 2.14	81.52 ± 4.45	80.36 ± 5.64

Fonte: Autoria Própria.

Os dados da Tabela 8 estão exibidos graficamente na Figura 21, apresentando a confrontação entre os teores totais de ésteres metílicos de ácidos graxos das amostras de biodiesel, utilizando catalisadores novos e reutilizados.

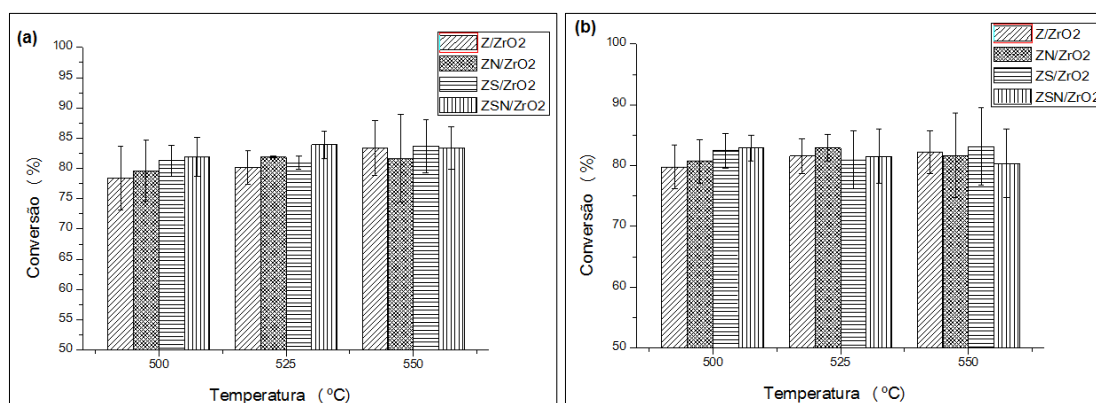


Figura 21 - Teores totais de ésteres metílicos (conversão %) obtidos por reações catalisadas pelos catalisadores Z/ZrO₂, ZN/ZrO₂, ZS/ZrO₂ e ZSN/ZrO₂, (a) novos e (b) reutilizados, calcinados a 500°C, 525°C e 550°C

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com os teores totais de ésteres metílicos obtidos pelas reações catalisadas, pode-se concluir que os catalisadores novos e reutilizados apresentaram boa eficiência na produção de biodiesel, assim como nas análises de teor de acidez e conversão da reação. Porém, não foi possível a observação de uma tendência nos teores totais de ésteres metílicos em função das composições dos catalisadores e temperaturas de calcinação.

Uma situação observada nos resultados apresentados na Tabela 8 é o aumento dos teores totais de ésteres metílicos na maioria das reações catalisadas com catalisadores reutilizados (segunda reação), em comparação as catalisadas por catalisadores novos (primeira reação). Assume-se que esse aumento nas conversões das reações está relacionado à análise dos cromatogramas obtidos na análise. Como a análise dos picos é feita manualmente, a escolha da *baseline* dos picos pode influenciar diretamente nos resultados da análise, aumentando os valores de conversão para picos com *baseline* mais amplas. Com isso, acredita-se que os picos dos cromatogramas das amostras de biodiesel catalisadas por catalisadores reutilizados foram considerados com *baselines* mais amplas do que as catalisadas por catalisadores novos, caracterizando-se como um erro grosseiro.

4.2.1.4 Determinação de metais lixiviados na reação

Utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foi possível a determinação dos metais Zn e Si lixiviados dos catalisadores para o meio reacional. A determinação desses metais no produto é de grande importância, pois determina a estabilidade dos catalisadores durante a reação e a sua vida útil, uma vez que a lixiviação dos metais faz com o que ocorra a desativação do catalisador ao longo do tempo.

As concentrações de Zn lixiviado nas amostras de biodiesel encontram-se apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentração de Zn lixiviado nas amostras de biodiesel catalisadas com catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação)

Concentração de Zn (mg/L)						
Catalisador	Primeira Reação			Segunda Reação		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	500	525	550	500	525	550
Z/ZrO ₂	335.83 ± 11.84	345.13 ± 45.50	219.48 ± 83.69	136.26 ± 67.45	126.78 ± 14.17	110.44 ± 111.74
ZN/ZrO ₂	379.48 ± 27.83	467.13 ± 136.09	265.83 ± 63.40	365.43 ± 23.86	416.98 ± 4.64	330.18 ± 162.18
ZS/ZrO ₂	201.78 ± 63.75	426.23 ± 322.62	601.28 ± 243.36	177.18 ± 151.42	251.73 ± 81.64	88.32 ± 61.28
ZSN/ZrO ₂	466.83 ± 51.30	444.73 ± 13.25	281.93 ± 55.34	355.53 ± 119.40	284.58 ± 25.14	266.28 ± 69.27

Fonte: Autoria Própria.

Os dados da Tabela 9 estão exibidos graficamente na Figura 22, apresentando a comparação entre as concentrações de Zn lixiviado nas amostras de biodiesel, utilizando catalisadores novos e reutilizados.

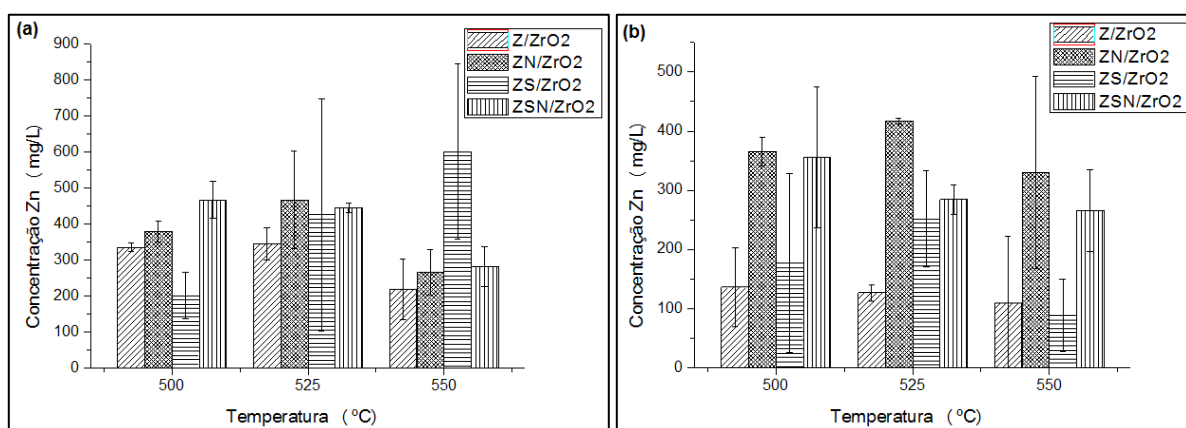


Figura 22 – Concentração de Zn lixiviado durante a (a) primeira reação e (b) segunda reação dos catalisadores Z/ZrO₂, ZN/ZrO₂, ZS/ZrO₂ e ZSN/ZrO₂, calcinados a 500°C, 525°C e 550°C

Fonte: Autoria Própria.

Assim como na detecção de Zn presente no produto, na Tabela 10 podem-se observar as concentrações de Si lixiviada nas amostras de biodiesel.

Tabela 10 - Concentração de Si lixiviada nas amostras de biodiesel catalisadas com catalisadores novos (primeira reação) e reutilizados (segunda reação)

Concentração de Si (mg/L)						
Catalisador	Primeira Reação			Segunda Reação		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	500	525	550	500	525	550
Z/ZrO ₂	4.05 ± 0.01	2.65 ± 1.84	27.27 ± 32.99	3.02 ± 1.04	68.20 ± 90.53	12.29 ± 11.51
ZN/ZrO ₂	3.36 ± 0.18	1.66 ± 2.34	20.96 ± 24.36	2.34 ± 1.45	51.96 ± 68.16	10.03 ± 8.73
ZS/ZrO ₂	6.76 ± 0.81	12.73 ± 6.67	45.80 ± 25.03	10.94 ± 6.06	60.06 ± 62.02	20.30 ± 9.99
ZSN/ZrO ₂	21.52 ± 1.16	88.07 ± 97.78	36.30 ± 22.94	26.13 ± 1.75	58.29 ± 43.66	39.07 ± 7.65

Fonte: Autoria Própria.

Os dados da Tabela 10 estão exibidos graficamente na Figura 23, apresentando a comparação entre as concentrações de Si lixiviada nas amostras de biodiesel, utilizando catalisadores novos e reutilizados.

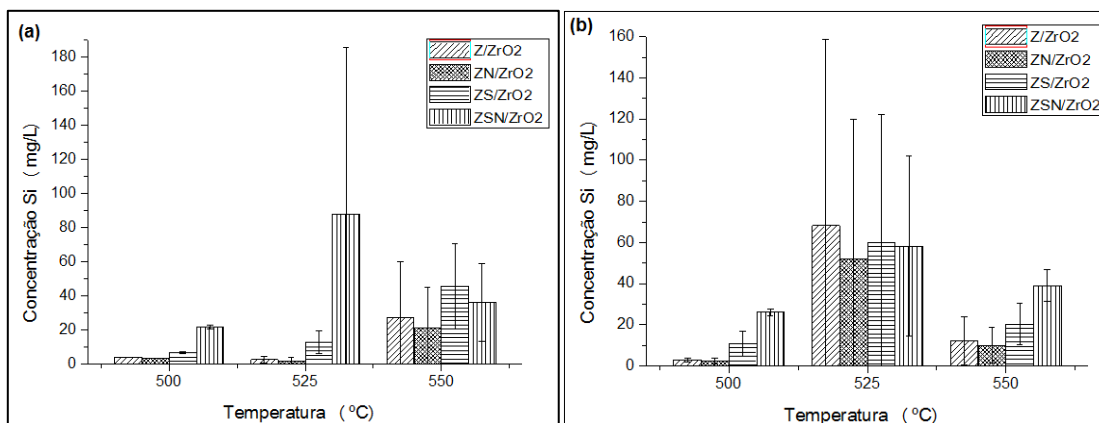


Figura 23 – Concentração de Si lixiviada durante a (a) primeira reação e (b) segunda reação dos catalisadores Z/ZrO₂, ZN/ZrO₂, ZS/ZrO₂ e ZSN/ZrO₂, calcinados a 500°C, 525°C e 550°C

Fonte: Autoria Própria.

Analisando a quantidade de Zn e Si lixiviados durante a reação, não foi possível observar uma distinta relação entre as composições, temperatura de calcinação e concentração de metais lixiviados. Uma das funções da adição de óxidos metálicos, como ZnO e SiO₂, ao catalisador Z/ZrO₂ é o aumento de sua estabilização, diminuindo a lixiviação de metais no meio reacional. Porém, de acordo com os valores apresentados na Tabela 9 e Figura 22, esse comportamento não foi observado, mostrando que na maioria das amostras de biodiesel catalisadas por ZN/ZrO₂, ZS/ZrO₂ e ZSN/ZrO₂, uma maior concentração de metais Zn foram detectadas em comparação as amostras catalisadas por Z/ZrO₂.

Na análise de concentração de Si lixiviada no meio reacional, Tabela 10 e Figura 23, verifica-se a presença de Si em amostras que foram catalisadas por Z/ZrO₂, ZN/ZrO₂. Esta situação foi algo inesperado no estudo, uma vez que amostras que foram catalisadas por catalisadores sem Si na composição apresentaram traços de Si no produto. Acredita-se que esta ocorrência deu-se devido à presença de Si na graxa marrom, contaminação das amostras por pipetas ou mesmo no equipamento de medição, caracterizando-se estes últimos como erros grosseiros.

4.2.2 Caracterizações dos catalisadores

4.2.2.1 Determinação da fase e estrutura cristalina

Para a determinação da fase e estrutura cristalina dos catalisadores foi realizada uma seleção dos catalisadores, focando-se em dois grupos, o primeiro composto pelos catalisadores ZS/ZrO₂ em todas as temperaturas de calcinação (Figura 24), e o segundo composto por todas as composições de catalisadores calcinados à 550°C (Figura 25). O catalisador ZS/ZrO₂ foi escolhido para ser avaliado em diferentes temperaturas de calcinação devido a sua alta performance nas análises de teor de acidez e conversão por meio do teor de acidez, métodos escolhidos como principais na escolha da melhor formulação de catalisador e melhor temperatura de calcinação.

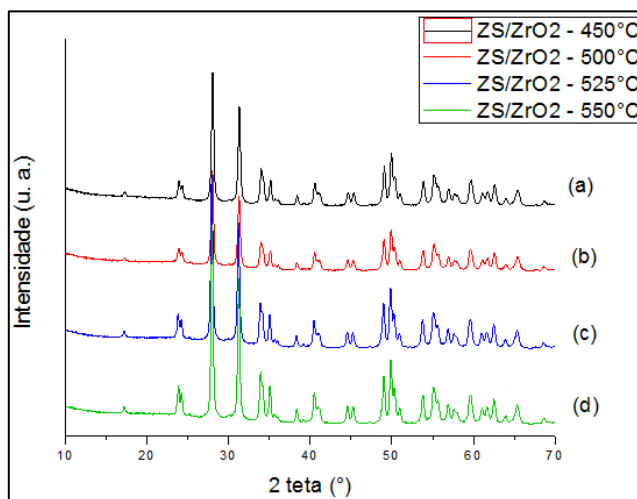


Figura 24 – Difratoograma de Raios X dos catalisadores (a) ZS/ZrO₂ - 450°C, (b) ZS/ZrO₂ - 500°C, (c) ZS/ZrO₂ - 525°C e (d) ZS/ZrO₂ - 550°C

Fonte: Autoria Própria.

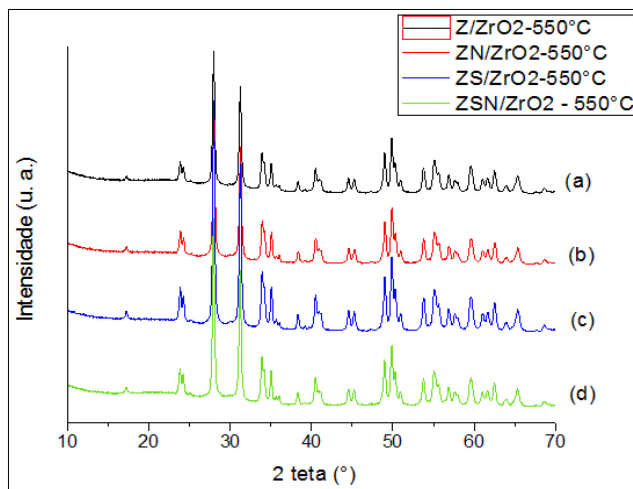


Figura 25 – Difratoograma de Raios X dos catalisadores (a) Z/ZrO₂, (b) ZN/ZrO₂, (c) ZS/ZrO₂ e (d) ZSN/ZrO₂

Fonte: Autoria Própria.

Ao que tudo indica, todos os difratogramas (Figura 24 e Figura 25) obtidos de todos os catalisadores apresentaram perfis com picos característicos de amostras cristalinas. Na Figura 24 pode-se observar que com o aumento da temperatura de calcinação do catalisador ZS/ZrO₂, seus picos tornam-se mais estreitos, caracterizando o aumento de cristalinidade do material. Já na Figura 25, não foram observadas grandes diferenças entre os difratogramas das diferentes composições de catalisadores, predominando os picos característicos do ZnO e ZrO₂.

Como o catalisador ZS/ZrO₂ calcinado a 550°C apresentou os melhores resultados nas análises de teor de acidez e conversão, a Figura 26 apresenta mais detalhadamente o difratograma do catalisador.

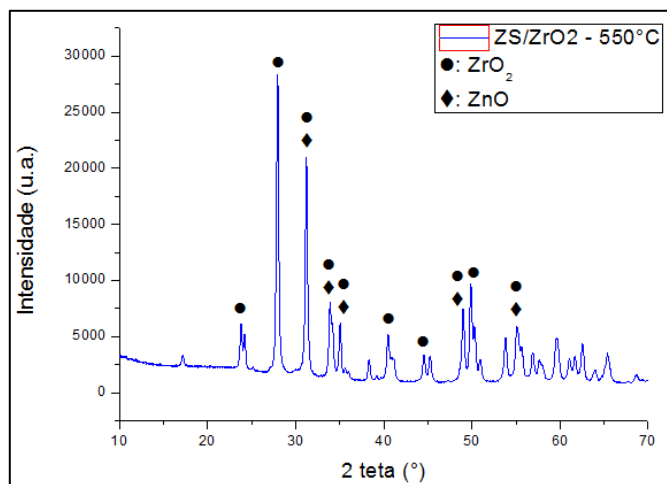


Figura 26 – Difratoograma de Raios X do catalisador ZS/ZrO₂ - 550°C

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com o difratograma do ZS/ZrO₂-550°C na Figura 26, os principais picos observados referem-se a fase monoclinica do ZrO₂ (CARVALHO et al., 2012) e hexagonal do ZnO (NASCIMENTO et al., 2014).

Um dos picos esperados em um difratograma contendo SiO₂ pode ocorrer em $2\theta = 21.7^\circ$, referente a sílica na fase α -cristobalita (COLPINI et al., 2013). Porém, de acordo com a Figura 26 não foram observados picos neste ângulo, inferindo-se a possibilidade da sílica estar amorfa na temperatura de 550°C. Quanto ao Nd₂O₃, um de seus picos característico de sua forma cúbica ocorre em $2\theta = 27.8^\circ$ (DUHAN; AGHAMKAR; SINGH, 2008), o qual não foi observado claramente no difratograma do catalisador ZS/ZrO₂, possivelmente pela sobreposição de outros picos ou característica amorfa do material a 550°C.

4.2.2.2 Análise da superfície e composição

As superfícies e composições dos catalisadores foram analisadas utilizando-se a técnica SEM-EDS, apresentando imagens microscópicas e os elementos presentes nos catalisadores. Na Tabela 11 são apresentadas as composições em peso dos elementos presentes em cada catalisador, em anexo encontram-se os espectros de cada amostra. Para esta análise foi necessária uma seleção dos catalisadores,

focando-se em dois grupos, o primeiro composto pelos catalisadores ZS/ZrO₂ em todas as temperaturas de calcinação, e o segundo composto pelos catalisadores calcinados à 550°C em todas as composições.

Tabela 11 – Peso em porcentagem dos elementos presentes em cada catalisador

Peso % dos Elementos (Espectros em Erro! Fonte de referência não encontrada.)							
Catalisador	CK	NK	OK	ZnL	SiK	ZrL	NdL
Z/ZrO ₂ - 550°C	10.61 ± 0.5	5.40 ± 1.12	14.46 ± 0.16	3.13 ± 1.64	0.40 ± 0.11	66.02 ± 0.27	-
ZN/ZrO ₂ - 550°C	9.47 ± 0.82	4.54 ± 0.79	13.96 ± 5.07	3.49 ± 0.44	0.21 ± 0.04	64.21 ± 2.65	4.13 ± 1.20
ZS/ZrO ₂ - 450°C	9.14 ± 0.49	4.21 ± 0.35	20.48 ± 1.78	3.38 ± 0.95	0.78 ± 0.02	62.02 ± 2.62	-
ZS/ZrO ₂ - 500°C	9.21 ± 0.74	5.30 ± 0.24	17.49 ± 0.69	2.61 ± 0.13	0.58 ± 0.01	64.83 ± 0.14	-
ZS/ZrO ₂ - 525°C	9.89 ± 0.66	4.16 ± 0.31	18.44 ± 2.13	2.72 ± 0.30	0.65 ± 0.05	64.15 ± 2.12	-
ZS/ZrO ₂ - 550°C	10.86 ± 0.61	4.89 ± 0.59	18.37 ± 2.91	3.02 ± 0.25	0.68 ± 0.12	62.19 ± 3.07	-
ZS/ZrO ₂ - 550°C – após a reação	11.65 ± 2.20	5.20 ± 0.50	13.10 ± 0.26	2.36 ± 0.36	0.70 ± 0.01	67.01 ± 1.07	-
ZSN/ZrO ₂ - 550°C	12.33 ± 5.03	5.15 ± 0.05	11.17 ± 0.28	3.92 ± 0.22	0.68 ± 0.01	61.48 ± 4.73	5.29 ± 0.75

Fonte: Autoria Própria.

A técnica SEM-EDS além de proporcionar dados quantitativos, também fornece espectros (**ANEXO A** – Espectros da análise da superfície e composição dos catalisadores) e imagens das amostras analisadas, como apresentados na Figura 27.

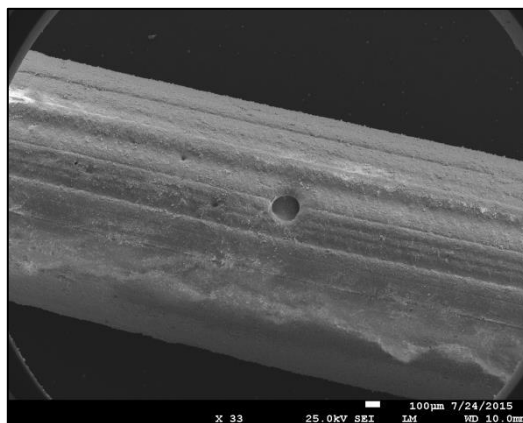


Figura 27 – Pellet de catalisador

Fonte: Autoria Própria.

Para um dos grupos analisados, composto por catalisadores de diferentes composições e mesma temperatura de calcinação, as imagens da Figura 28 foram obtidas.

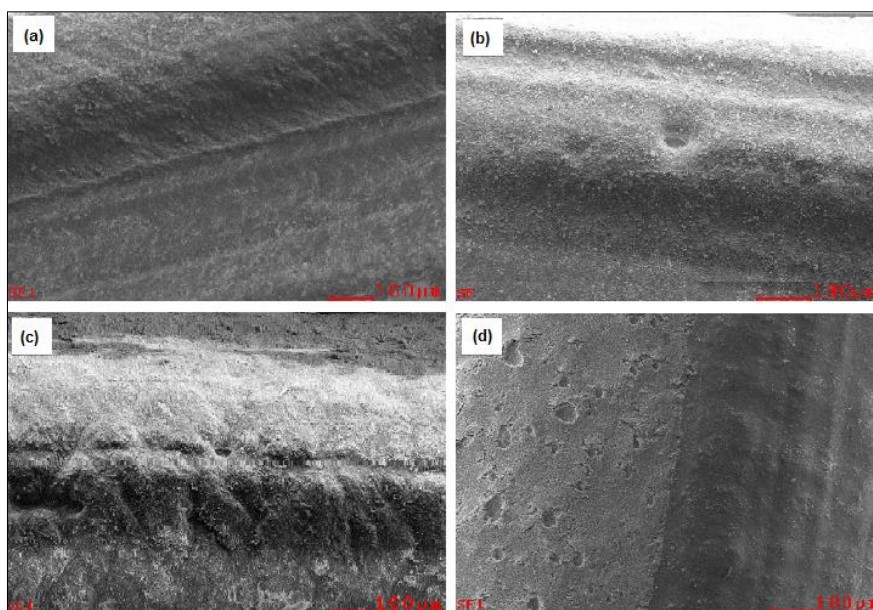


Figura 28 – (a) Z/ZrO_2 - 550°C, (b) ZN/ZrO_2 - 550°C, (c) ZS/ZrO_2 - 550°C e (d) ZSN/ZrO_2 - 550°C

Fonte: Autoria Própria.

Quanto ao segundo grupo, formado pelo catalisador ZS/ZrO_2 calcinado em diferentes temperaturas, tem-se as imagens da Figura 29.

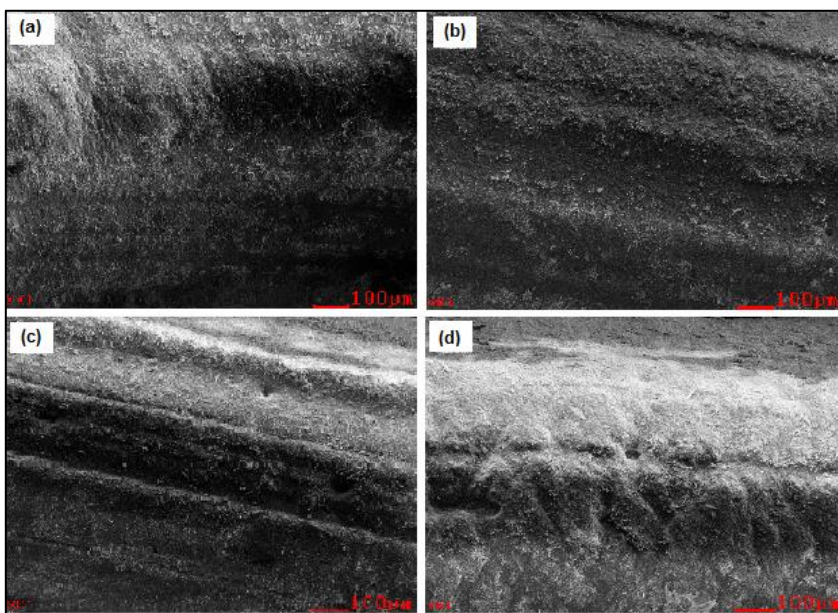


Figura 29 – (a) ZS/ZrO₂ - 450°C, (b) ZS/ZrO₂ - 500°C, (c) ZS/ZrO₂ - 525°C e (d) ZS/ZrO₂ - 550°C

Fonte: Autoria Própria.

Após a sua utilização na reação, o catalisador ZS/ZrO₂ calcinado a 550°C foi analisado através da técnica SEM-EDS, representado pela imagem na Figura 30.

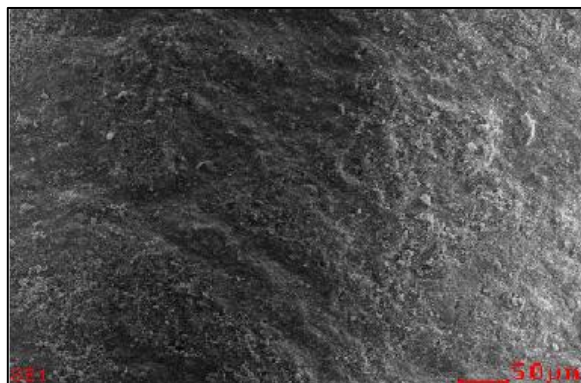


Figura 30 - ZS/ZrO₂ - 550°C – após a reação

Fonte: Autoria Própria.

Segundo as imagens dos catalisadores obtidas pela análise SEM (Figura 28, Figura 29 e Figura 30) observa-se que os catalisadores apresentam superfícies irregulares e porosas. Com referência à análise feita com o catalisador ZS/ZrO₂ após a sua utilização na reação (Figura 30) em comparação ao mesmo catalisador, porém

novo (Figura 29-d), não observa-se nenhuma diferença relevante entre as suas superfícies.

4.2.2.3 Análise Termogravimétrica do Catalisador ZS/ZrO₂ - 450°C

Com a função de determinar a decomposição térmica do catalisador ZS/ZrO₂, calcinado a 450°C, foi empregada a técnica de análise termogravimétrica (TGA), na qual o catalisador foi submetido à um aumento gradual de temperatura em um ambiente com gás inerte (argônio). Como resultado dos bons resultados apresentados pelo catalisador ZS/ZrO₂ calcinado a 550°C nas análises de teor de acidez e conversão, o mesmo foi selecionado para a análise termogravimétrica, apresentada pela curva na Figura 31.

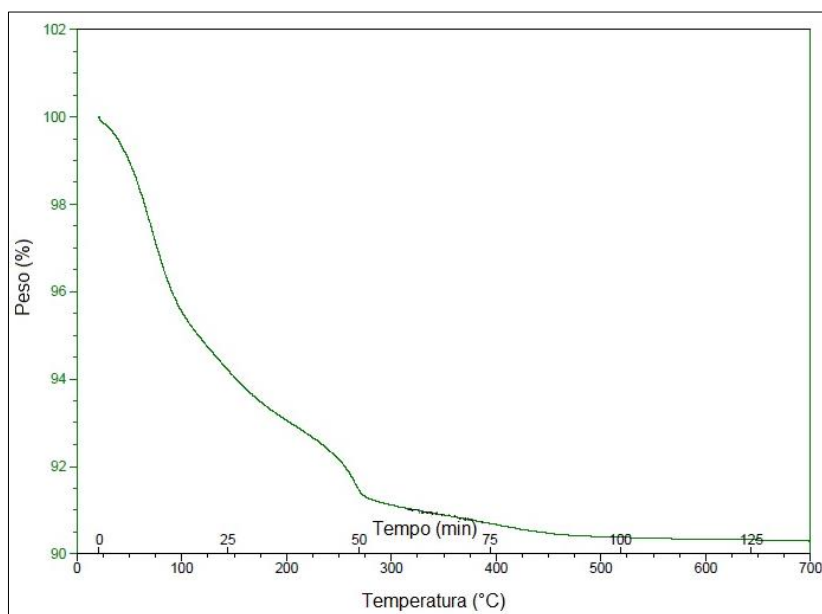


Figura 31 – Curva de análise termogravimétrica do catalisador ZS/ZrO₂ calcinado a 450°C

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com a curva de análise termogravimétrica do catalisador ZS/ZrO₂ (Figura 31), pode-se observar perdas de massa no intervalo de temperaturas entre 25°C e 475°C. Essas perdas de massa podem ser provenientes da evaporação da água

e decomposição de nitratos e outros componentes voláteis presentes no catalisador (FLORES-CARRASCO et al., 2014). Ainda mais, pode-se observar que a perda de massa do catalisador em temperaturas acima de 475°C é insignificante, inferindo que não haverá a liberação de resíduos do mesmo, quando calcinado em temperaturas superiores a 475°C, no produto.

4.2.2.4 Determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros (BET)

Levando em consideração a temperatura de 550°C como a melhor para a calcinação dos catalisadores, a análise da área superficial do catalisador por meio do método BET foi realizada somente com os catalisadores calcinados a 550°C. Na Tabela 12 são apresentados os valores de área superficial, volume dos poros e tamanho dos poros (diâmetro).

Tabela 12 – Área superficial dos catalisadores obtida pelo método BET

Catalisador	Área (m ² /g)	Volume (cm ³ /g)	Diâmetro (Å)
Z/ZrO ₂	13.834	0.079	228.0
ZN/ZrO ₂	13.828	0.093	269.4
ZS/ZrO ₂	14.860	0.123	331.4
ZSN/ZrO ₂	13.723	0.101	293.6

Fonte: Autoria Própria.

Analisando os dados da Tabela 12, observa-se que embora as dimensões dos catalisadores não apresentem grandes variações entre eles, o catalisador ZS/ZrO₂ apresentou uma maior área superficial, volume e tamanho dos poros. Fundamentado nessa análise, suporta-se a teoria de que o catalisador ZS/ZrO₂ calcinado à 550°C é o mais adequado na utilização da esterificação e transesterificação da graxa marrom. Além disso, o catalisador ZS/ZrO₂ - 550°C apresentou previamente os melhores resultados nas análises de teor de acidez e conversão da reação, caracterizando-se como sendo o catalisador de melhor performance no estudo.

De acordo com a classificação estabelecida por Sing et al. (2008) na Tabela 2, os catalisadores estudados nesse trabalho podem ser classificados como mesoporos, uma vez que os mesmos apresentam diâmetros entre 20-500 Å.

A partir da técnica BET foram obtidas as isotermas de fisissorção de gases dos catalisadores calcinados a 550°C, sendo as mesmas apresentadas na Figura 32.

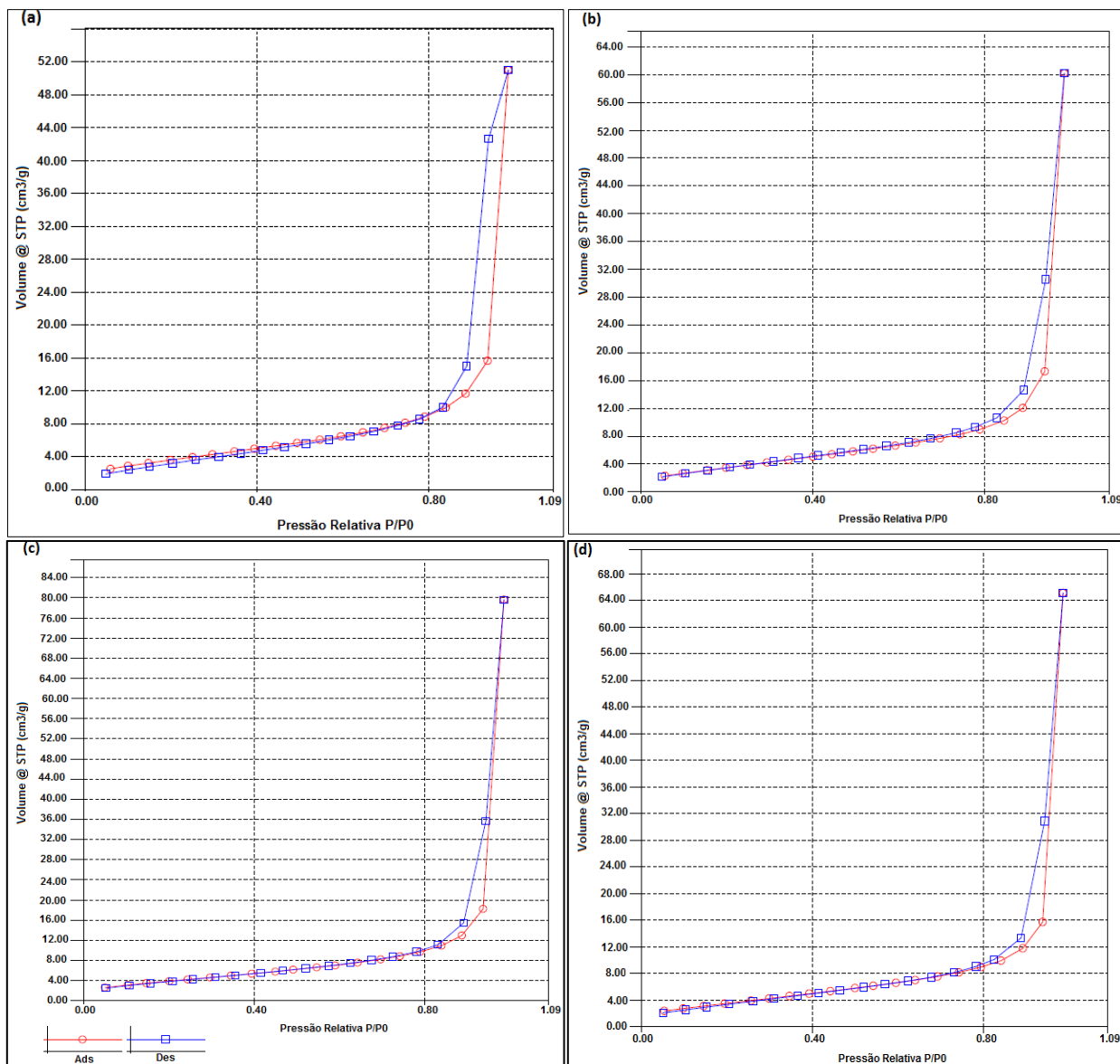


Figura 32– Isotermas de fisissorção de gases dos catalisadores (a) Z/ZrO₂, (b) ZN/ZrO₂, (c) ZS/ZrO₂ e (d) ZSN/ZrO₂, catalisados à 550°C. A linha vermelha com círculos corresponde ao processo de adsorção, e a linha azul com quadrados corresponde a dessorção do gás

Fonte: Autoria Própria.

Comparando os resultados obtidos por meio da técnica BET e a classificação estabelecida pela IUPAC, infere-se que os catalisadores sintetizados apresentam um perfil do Tipo III (Figura 8). Este tipo de isoterma apresenta uma convexidade em seu início e estabiliza-se em altas pressões relativas, configurando uma baixa interação entre o adsorvente e o adsorbato. Outra característica observada nas isotermas da Figura 32 é a presença de histereses, a qual se encontra associada ao processo de enchimento e esvaziamento dos poros (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

De acordo com a classificação das histereses segundo a IUPAC, as histereses apresentadas pelas isotermas na Figura 32 assemelham-se as histereses do tipo H3 (Figura 9). Com isso, conclui-se que os catalisadores sintetizados nesse trabalho apresentam partículas em formato de placas e poros em forma de fendas.

4.3 REAÇÕES EM REATORES TUBULARES DE LEITO FIXO

Uma vez que o catalisador ZS/ZrO₂ calcinado a 550°C apresentou o melhor desempenho nas análises de teor de acidez, conversão da reação com base no teor de acidez e maior área superficial na análise BET, o mesmo foi escolhido para o estudo em reatores contínuos, neste caso o PBR. Durante este estudo, algumas condições como temperatura, vazão e proporção metanol/graxa marrom foram estabelecidas com base em prévios estudos realizados por pesquisadores que atuavam no laboratório em que o estudo foi realizado.

Assim como mencionado na revisão bibliográfica, a biomassa empregada na produção de biodiesel é composta por uma variedade de ácidos graxos livres (AGL). Para a análise da composição lipídica (Tabela 13) da graxa marrom empregada no estudo foi utilizada a técnica GC-MS, verificando-se a concentração de ácidos graxos livres presentes na amostra.

Tabela 13 – Composição e concentração da graxa marrom

Ácidos Graxos Livres (AGL)	Proporção	MM(g/mol)	Concentração (g/mol) - [AGL]
C14:0 ⁽¹⁾	0.009	228.378	2.165
C16:0 ⁽²⁾	0.201	256.432	51.559
C16:1 ⁽³⁾	0.047	254.432	12.007
C18:0 ⁽⁴⁾	0.123	284.486	34.912
C18:1 ⁽⁵⁾	0.430	282.486	121.599
C18:2 ⁽⁶⁾	0.166	280.486	46.636
C18:3 ⁽⁷⁾	0.009	278.486	2.437
C20:0 ⁽⁸⁾	0.014	312.540	4.396
Total	1		275.711

Fonte: Autoria Própria.

Notas: Ácido (1) mirístico, (2) palmítico, (3) palmitoléico, (4) esteárico, (5) oleico, (6) linoleico, (7) linolênico e (8) araquidônico. MM=massa molar.

Com referência a síntese dos catalisadores, para o estudo em reatores contínuos foi utilizada a mesma proporção de reagentes (Tabela 3), com base em 300g de ZrO₂, e o mesmo método empregado na síntese dos catalisadores para reações em batelada. O reator utilizado na análise cinética foi o Reator #1 (*Swagelok*, 1,9 cm diâmetro, 15,2 cm comprimento), proporcionando a obtenção da constante de equilíbrio e energia de ativação da reação. Quanto ao Reator #2 (*Swagelok*, 1,9 cm diâmetro, 76,2 cm comprimento), o mesmo foi empregado na avaliação da atividade catalítica do catalisador ao longo do tempo e a lixiviação de metais.

Após o empacotamento dos reatores com o catalisador, a alimentação deles ocorreu de forma ascendente com uma mistura de 2:3 de graxa marrom destilada e metanol (razão volumétrica) – Tabela 14. Assim como nas reações em batelada, após a coleta da amostra de biodiesel a mesma foi deixada sob aquecimento ($\pm 70^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas, para a evaporação do metanol residual e água formada durante a reação. Para a ativação dos catalisadores nos reatores #1 e #2, inicialmente foi escolhida uma

vazão de 0.5 mL/min e temperatura de 200 °C durante 24 horas, com base em estudos previamente realizados pelos integrantes do grupo de laboratório.

Tabela 14 – Dados da mistura utilizada para a alimentação dos reatores #1 e #2

	Reator #1	Reator #2
Peso da graxa marrom (g)	2804.400	2747.900
Volume da graxa marrom (mL)	3227.158	3162.140
Peso do metanol (g)	4840.736	3755.674
Volume do metanol (mL)	3833.100	4743.211
Volume da mistura (mL)	8067.894	7905.351

Fonte: Autoria Própria.

4.3.1 Reator #1

Dentre as técnicas de caracterização do produto, a análise de teor de acidez foi utilizada como base para a obtenção da conversão da reação, por meio da titulação da amostra de biodiesel com KOH. O teor de acidez da graxa marrom utilizada na reação foi de 184.568 mg KOH/g e a mistura metanol + graxa marrom (alimentação do reator) apresentou um teor de acidez de 172.152 mg KOH/g.

Como apresentado na Tabela 13, a graxa marrom possui uma grande variedade de ácidos graxos livres, sendo o de maior predominância o ácido oleico. Para o cálculo da energia de ativação da reação, uma das variáveis necessárias é a concentração inicial de ácidos graxos livres na mistura (MeOH + graxa marrom), obtida pela Eq. 1.

$$I[AGL] = \frac{PGM}{(C[AGL]) \cdot (VM)} \cdot 1000 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,

I[AGL]: concentração inicial de ácidos graxos livres na mistura (mol/L);

PGM: peso da graxa marrom (g) (Tabela 14);

C[AGL]: concentração de ácidos graxos livres na graxa marrom (g/mol) (Tabela 13);

VM: volume da mistura (mL) (Tabela 14).

Além da concentração de ácidos graxos livres na mistura, o volume de vazios no reator, pelos quais a mistura de alimentação irá fluir, é de grande importância para o cálculo da energia de ativação. Para a obtenção do volume de vazios foi realizado um teste de proveta, no qual uma proveta de 95 mL foi preenchida com catalisadores, apresentando um peso 95.370 g. Posteriormente, a proveta foi completada com metanol, esperaram-se aproximadamente 5 minutos para que o metanol fosse absorvido nos poros do catalisador, e após isso completada até 95 mL. Logo após, a proveta foi pesada totalizando uma massa de 155.90 g, sendo 60.530 g correspondente ao metanol.

Aplicando a proporção de peso metanol/graxa marrom obtida pelo teste da proveta, para uma massa de 33.180 g de catalisador (capacidade total do reator), uma quantidade de 21.059 g de metanol foi necessária para completar o reator. Com isso, pode-se definir o volume de vazios com base na massa de metanol presente no reator, o qual apresentou um valor de 26.596 mL. Sabendo-se que o tempo de retenção no corpo do reator corresponde a uma razão entre o volume de vazios e a vazão de alimentação, para uma vazão em 6.0 mL/min, o tempo de retenção é de 4.43 min.

4.3.1.1 Influência da temperatura de reação

Posteriormente ao período de ativação dos catalisadores no reator, os testes cinéticos foram conduzidos com vazão de 6.0 mL/min em diferentes temperaturas, como mostrado na Tabela 15. Para a vazão de 6.0 mL/min o tempo de retenção foi de 4.43 min, sendo a temperatura alterada durante o teste a cada 4 vezes o tempo de retenção, garantindo que o sistema estivesse estabilizado após a variação da temperatura.

Tabela 15 – Teores de acidez e conversão das amostras de biodiesel catalisadas por $ZS/ZrO_2-550^\circ C$ no reator#1 com vazão de 6.0 mL/min e variação da temperatura de reação

Temperatura ($^\circ C$)	Teor de acidez (mg KOH/g)	Conversão (%)
130	173.403	6.05
150	169.226	8.31
170	151.095	18.14
190	131.141	28.95
200	119.777	35.10
210	110.527	40.12
220	94.861	48.60

Fonte: Autoria Própria.

Os dados apresentados na Tabela 15 estão exibidos graficamente na Figura 33, exibindo a influência da temperatura de reação no teor de acidez da amostra de biodiesel, catalisada por $ZS/ZrO_2-550^\circ C$.

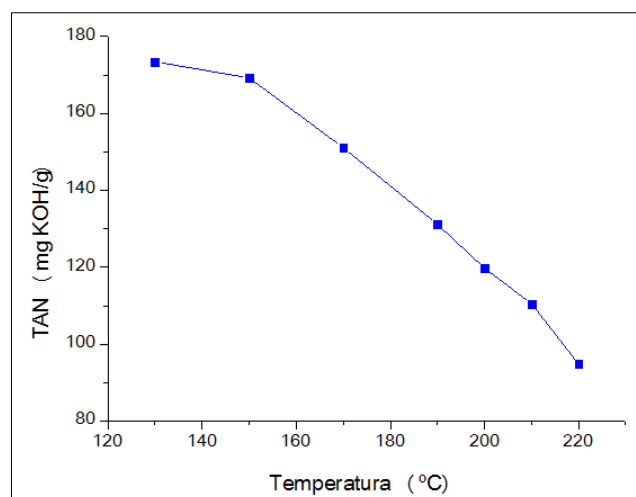


Figura 33 – Influência da temperatura de reação nos teores de acidez das amostras de biodiesel catalisadas por $ZS/ZrO_2-550^\circ C$ no Reator#1 com vazão de 6.0 mL/min

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com a Figura 33, pode-se observar a influência da temperatura de reação na conversão dos reagentes em produtos, com base no teor de acidez das amostras de biodiesel. Verifica-se também que, o aumento da temperatura, a uma vazão constante, atua proporcionalmente no aumento da conversão da reação, podendo-se obter, por exemplo, uma conversão de 48.60% a uma vazão de 6.0 mL/min a 220°C. Visto que o aumento da temperatura aumenta o movimento das moléculas e solubilidade dos reagentes, espera-se que o aumento da temperatura da reação proporcione reações com maiores conversões (Soltani et al., 2016).

4.3.1.2 Influência da vazão de alimentação

Posteriormente a avaliação da influência da temperatura de reação, foi realizada a verificação da influência da vazão de alimentação na conversão da reação. Fixando-se uma temperatura de reação de 210°C - com base em prévios estudos do grupo de laboratório - e variando-se a vazão de alimentação, conseqüentemente o tempo de retenção, os seguintes valores de teor de acidez e conversão foram adquiridos, como mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 – Teores de acidez e conversão das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C em reator PBR com temperatura de reação fixa em 210°C e variação da vazão e tempo de retenção no sistema

Vazão (mL/min)	Tempo de retenção (min)	TAN (mg KOH/min)	Conversão (%)
6.0	4.43	109.601	40.62
5.0	5.32	98.991	46.37
4.0	6.65	90.260	51.10
3.0	8.87	72.362	60.79
2.0	13.30	51.967	71.84
1.0	26.60	20.429	88.93

Fonte: Autoria Própria.

Os dados apresentados na Tabela 16 estão exibidos graficamente na Figura 34, demonstrando a influência da vazão de alimentação no teor de acidez da amostra de biodiesel, catalisada por ZS/ZrO₂-550°C.

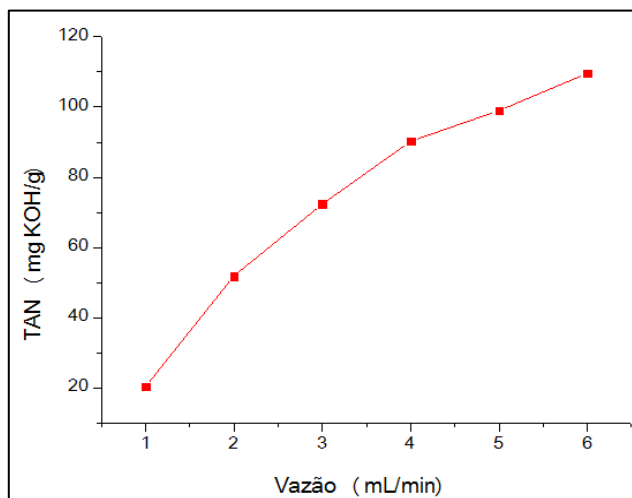


Figura 34 – Teores de acidez das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C em reator PBR com temperatura de reação fixa em 210°C e variação da vazão e tempo de retenção no sistema

Fonte: Autoria Própria.

Analisando a Figura 34, pode-se inferir que o aumento da vazão no sistema é inversamente proporcional a conversão da reação. Como em altas vazões de alimentação o tempo de retenção é menor, os reagentes ficam menos tempo reagindo no sistema e em contato com os catalisadores, fazendo que não sejam completamente convertidos em produto.

4.3.1.3 Cálculo da energia de ativação

Sabendo-se que uma das principais funções dos catalisadores é a alteração da energia de ativação da reação, preferencialmente a sua diminuição, o cálculo da energia de ativação foi fundamentado nos dados das Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15, e também na Eq. 2. Com base nos dados previamente mencionados, as seguintes variáveis apresentadas na Tabela 17 foram obtidas para posteriormente serem empregadas no cálculo da velocidade específica de reação (k).

Tabela 17 - Variáveis utilizadas para o cálculo da velocidade específica de reação (k)

Temp ⁽¹⁾ (K)	Conv ⁽²⁾	I ⁽³⁾ [AGL]	F ⁽⁴⁾ [AGL]	Média ⁽⁵⁾ [AGL]	Dif ⁽⁶⁾ [AGL]	I ⁽⁷⁾ [MeOH]	F ⁽⁸⁾ [MeOH]	Média ⁽⁹⁾ [MeOH]	[AGL][MeOH] ⁽¹⁰⁾
403.15	0.060	1.261	1.184	1.223	0.076	14.828	14.752	14.790	18.083
423.15	0.083	1.261	1.156	1.208	0.105	14.828	14.724	14.776	17.855
443.15	0.181	1.261	1.032	1.146	0.229	14.828	14.600	14.714	16.869
463.15	0.289	1.261	0.896	1.078	0.365	14.828	14.464	14.646	15.792
473.15	0.351	1.261	0.818	1.039	0.443	14.828	14.386	14.607	15.183
483.15	0.401	1.261	0.755	1.008	0.506	14.828	14.323	14.576	14.690
493.15	0.486	1.261	0.648	0.954	0.613	14.828	14.216	14.522	13.859

Fonte: Autoria Própria.

Notas: (1) Temperatura (K), (2) Conversão apresentada pelas amostras de biodiesel com base no teor de acidez (Tabela 15), (3) Concentração inicial de ácidos graxos livres na mistura (mol/L) (Eq. 2), (4) Concentração final de ácidos graxos livres na mistura (mol/L), (5) Média entre I[AGL] e F[AGL] (mol/L), (6) Diferença entre I[AGL] e F[AGL] (mol/L), (7) Concentração inicial de metanol na mistura (mol/L), (8) Concentração final de metanol na mistura (mol/L), (9) Média entre I[MeOH] e F[MeOH] (mol/L) e (10) Produto das médias de [AGL] e [MeOH] (mol/L).

Também conhecida como constante de velocidade, a velocidade específica da reação (k) é na maioria das vezes fortemente dependente da temperatura, podendo também depender de outras variáveis, porém em menor quantidade. A equação de Arrhenius (Eq. 3) é altamente empregada experimentalmente na caracterização da dependência da constante de velocidade com a temperatura de reação.

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde,

A: Fator pré-exponencial ou fator de frequência;

E_a: Energia de ativação (J/mol);

R: Constante universal dos gases (8.314 J/mol.K);

T: Temperatura absoluta (K).

Aplicando o logaritmo natural à Eq. 3, tem-se:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Desse modo, observa-se que a energia de ativação (E_a) pode ser obtida por meio de um gráfico $\ln k$ *versus* $1/T$ (FOGLER, 2009).

Como as velocidades específicas da reação foram obtidas a partir de dados experimentais, a seguinte relação com base na lei da velocidade foi utilizada no cálculo de k neste estudo.

$$r = - \frac{d[\text{AGL}]}{dt} = k[\text{AGL}][\text{MeOH}] = A e^{-E_a/RT} [\text{AGL}][\text{MeOH}] \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde,

$d[\text{AGL}]$: Variação entre a concentração final e inicial de ácidos graxos livres na mistura (mol/L) (Dif [AGL] – Tabela 17);

dt : Tempo de residência (min);

k : velocidade específica da reação (min^{-1}).

A partir da Eq. 5, foi possível o cálculo dos parâmetros cinéticos – velocidade (r) e velocidade específica (k) – da reação, apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros cinéticos da reação em função da temperatura

Temp (K)	Velocidade (mol/min)	k (min ⁻¹)	ln k	1/T (K ⁻¹)
403.15	0.0172	0.0010	-6.9575	0.0025
423.15	0.0236	0.0013	-6.6270	0.0024
443.15	0.0516	0.0031	-5.7900	0.0023
463.15	0.0823	0.0052	-5.2565	0.0022
473.15	0.0998	0.0066	-5.0244	0.0021
483.15	0.1141	0.0078	-4.8579	0.0021
493.15	0.1382	0.0100	-4.6077	0.0020

Fonte: Autoria Própria.

Baseado nos dados apresentados na Tabela 18 e na Eq. 4 (Equação de Arrhenius), plotou-se um gráfico de ln k versus 1/T para a obtenção da equação da reta, exibida na Figura 35.

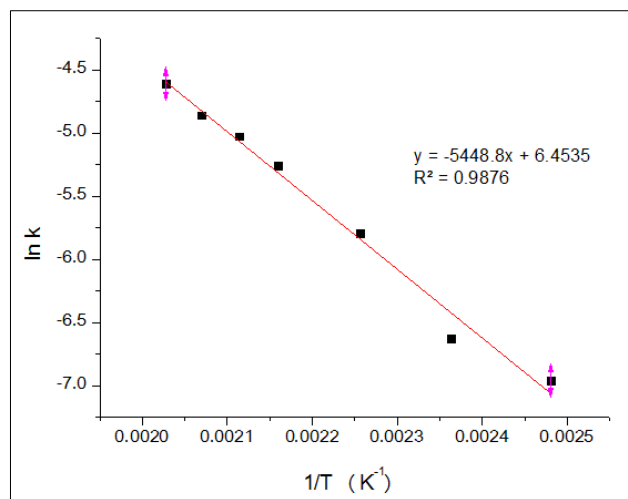


Figura 35 – Gráfico em escala logarítmica da Equação de Arrhenius

Fonte: Autoria Própria.

Analisando o gráfico na Figura 35, tem-se a equação da reta com um coeficiente angular de -5448.8 K. De acordo com a Eq. 4, sabe-se que o coeficiente angular da reta de uma equação de Arrhenius em escala logarítmica é $-E_a/R$. Visto

que a constante universal dos gases é 8.314 J/mol.K, tem-se que a energia de ativação da reação é 45.303 kJ/mol.

Kaur e Ali (2015) reportaram em seu trabalho o uso do catalisador Li/ZrO_2 na produção de biodiesel a partir de óleo de algodão usado e metanol, em uma reação com proporção molar metanol:óleo de 12:1, temperatura de reação de 65°C durante 6 horas. A partir do estudo foi possível verificar a capacidade do catalisador em atuar nas reações de transesterificação e esterificação, obtendo conversão de 99% e energia de ativação de 40.8 kJ/mol.

4.3.1.4 Determinação do teor de água

Um dos subprodutos da reação de esterificação é a água, conhecida por causar a diminuição da conversão da reação causando o envenenamento do catalisador (YAN; SALLEY; NG, 2009). Esse envenenamento ocorre devido à hidrólise dos ésteres metílicos, formando ácidos graxos livres. Com isso, altos teores de água no meio não são favoráveis ao sistema reacional, sendo necessárias maiores proporções de metanol, tempos de reação e concentrações de catalisadores, para que se alcancem as conversões desejadas a reação (KIM et al., 2012).

No reator #1, foram analisados os teores de água presentes nas amostras de biodiesel, sob influência da temperatura de reação (Tabela 19) e vazão de alimentação (Tabela 20). Para verificar a influência dos fatores mencionados nos teores de água, foi realizada a verificação da quantidade de água presente na mistura metanol/óleo, utilizada na alimentação do reator, a qual apresentou um valor de 0.1473%.

Tabela 19 – Teor de água presente na amostra de biodiesel em função da temperatura

Temperatura (°C)	Teor de água (%)
130	0.2810
150	0.3609
170	0.5206
190	0.7667
200	0.9400
210	1.1252
220	1.3420

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 20 – Teor de água presente na amostra de biodiesel em função da vazão de alimentação

Vazão (mL/min)	Tempo de retenção (min)	Teor de água (%)
6.0	4.43	1.0988
5.0	5.32	1.1851
4.0	6.65	1.3459
3.0	8.87	1.5764
2.0	13.30	1.8522
1.0	26.60	2.3753

Fonte: Autoria Própria.

Graficamente, os dados das Tabela 19 e Tabela 20 estão apresentados na Figura 36, demonstrando a influência da temperatura de reação e vazão de alimentação no teor de água presente na amostra de biodiesel.

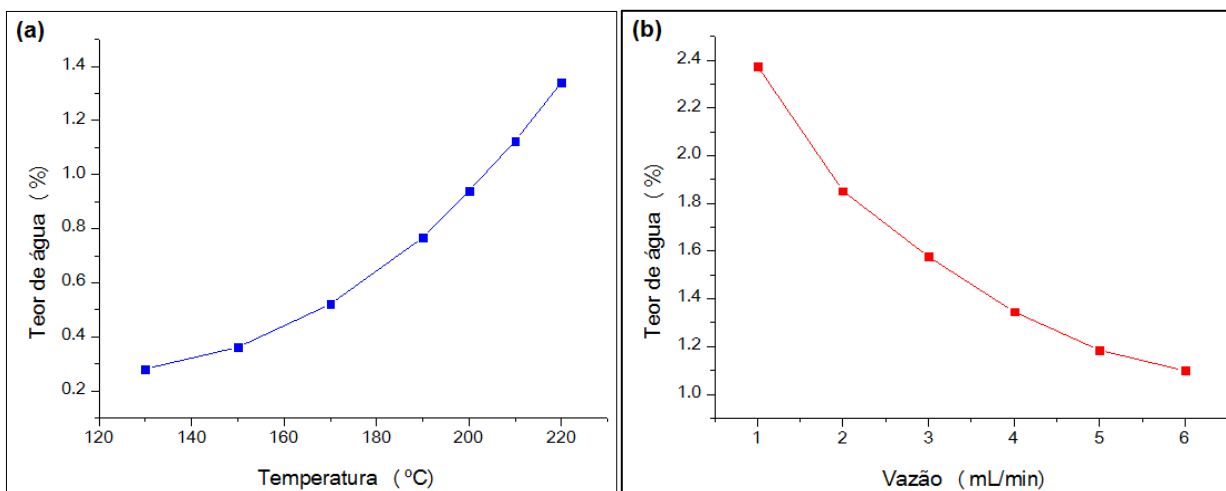


Figura 36 – Teores de água das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C em reator PBR com (a) vazão de alimentação fixa em 6.0 mL/min e (b) temperatura de reação fixa em 210°C

Fonte: Autoria Própria.

Com base nos dados apresentados nas Tabela 19 e Tabela 20 e Figura 36, pode-se verificar claramente a influência da temperatura e vazão de reação na quantidade de água gerada no processo de esterificação. De acordo com a Figura 36 (a), o aumento na temperatura de reação faz com que haja um aumento na geração de água no sistema. Porém, quando a vazão do sistema é aumentada (Figura 36-b), uma menor quantidade de água é gerada na reação. Embora altas temperaturas (Tabela 15) e baixas vazões (Tabela 16) de reação proporcionem maiores conversões, reações paralelas, como a geração de água, são favorecidas nessas condições, levando ao envenenamento e desativação dos catalisadores ao longo do tempo.

4.3.2 Reator #2

Assim como nos testes cinéticos realizados no Reator #1, para a avaliação da atividade catalítica no Reator #2 a análise de teor de acidez foi utilizada como base para a obtenção da conversão da reação. Com isso, para o cálculo das conversões das amostras de biodiesel utilizou-se uma graxa marrom com teor de acidez de 186.568 mg KOH/g.

Com referência ao volume de vazios do Reator #2, utilizou-se o mesmo procedimento do teste de proveta do Reator #1, baseado na proporção de 95.370 g de catalisadores e 60.530 g de metanol. Para o Reator #2, aplicando a proporção de peso metanol/graxa marrom obtida pelo teste da proveta, para uma massa de 141.730 g de catalisador (capacidade total do reator), uma quantia de 89.954 g de metanol foi necessária para completar o reator. Com isso, pode-se definir o volume de vazios a partir da massa de metanol presente no reator, o qual apresentou um valor de 113.607 mL. Sabendo-se que o tempo de retenção no corpo do reator corresponde a uma razão entre o volume de vazios e a vazão de alimentação, para uma vazão em 2.8 mL/min, o tempo de retenção é de 40.6 min.

4.3.2.1 Avaliação da atividade catalítica

A avaliação da atividade catalítica do catalisador ZS/ZrO₂-550°C no Reator #2 foi realizada ao longo de duas semanas, verificando a influência do tempo de reação de vazão de alimentação do reator. Com base em prévios estudos realizados pelo grupo de pesquisadores do laboratório em que este trabalho foi realizado, foi fixada uma temperatura de reação de 220°C, e em análises com vazão fixa, o valor de 2.8 mL/min foi escolhido para a avaliação.

A conversão da reação ao longo do tempo foi analisada de acordo com os teores de acidez das amostras de biodiesel coletadas em dias variados, em um período de duas semanas. Na Tabela 21 e Figura 37 pode-se observar o comportamento da reação catalisada por ZS/ZrO₂-550°C.

Tabela 21 – Teores de acidez e conversão das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C no reator #2 com vazão de 2.8 mL/min ao longo de duas semanas

Data (Dia-Mês)	Teor de acidez (mg KOH/g)	Conversão (%)
21-Jul	3.071	98.35%
23-Jul	5.311	97.15%
31-Jul	8.239	95.58%
1-Ago	9.543	94.88%
2-Ago	10.065	94.61%
3-Ago	10.581	94.33%
4-Ago	10.599	94.32%

Fonte: Autoria Própria.

Os dados apresentados na Tabela 21 estão exibidos graficamente na Figura 37, exibindo os teores de acidez e conversões das amostras de biodiesel obtidas no Reator #2 ao longo de duas semanas.

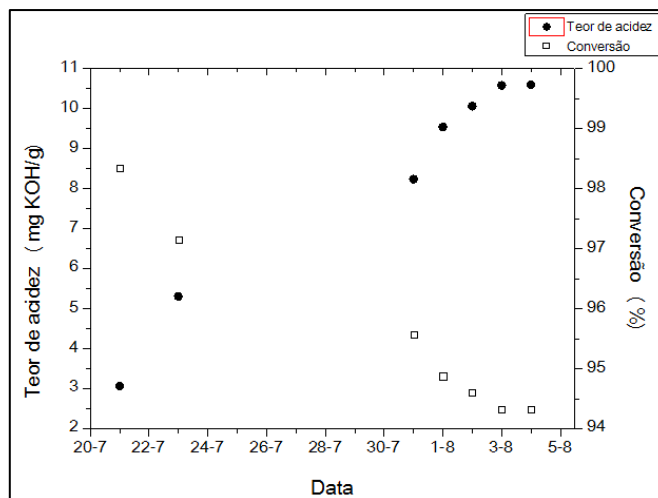


Figura 37 - Teores de acidez e conversão das amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C no reator #2 com vazão de 2.8 mL/min ao longo de duas semanas

Fonte: Autoria Própria.

Na verificação da atividade catalítica do catalisador ZS/ZrO₂-550°C ao longo do tempo (Tabela 21 e Figura 37), pode-se observar que foram obtidas altas conversões de AGL em ésteres metílicos no primeiro dia de teste (98.35%). Porém, nos dias seguintes a conversão da reação diminuiu, atingindo valores de conversão de aproximadamente 94%. Valores de conversão de aproximadamente 90% foram obtidos em reatores contínuos de leito fixo, com razão metanol:óleo de 9.4, temperatura de reação de 190°C, tempo de residência de 69 min, durante um período de 120 dias (KIM et al., 2012). Embora o produto tenha apresentado conversões de aproximadamente 94% nos últimos dias de teste, o catalisador ZS/ZrO₂-550°C, sintetizado neste estudo, apresentou uma melhor performance se comparado aos resultados obtidos por Kim et al. (2012).

Analisando os dados da Figura 37, observam-se nos últimos dois dias de testes (3-Ago e 4-Ago) uma possível tendência de estabilização da conversão, uma vez que a variação da conversão entre os dois últimos dias de teste foi de 0.01%. Entretanto, mais dias de testes seriam necessários para uma conclusão mais precisa desse comportamento.

4.3.2.2 Lixiviação de metais

A estabilidade de um catalisador ao longo do tempo pode ser medida a partir da concentração de metais lixiviados no produto. Assim como foram analisadas as concentrações de Zn e Si nos produtos das reações em batelada, foi realizada a verificação das concentrações desses metais no biodiesel obtido no Reator #2, com o catalisador ZS/ZrO₂-550°C. Variáveis como tempo de reação e vazão foram utilizadas para o estudo da lixiviação de metais no sistema. Na Tabela 22 são apresentados os dados de concentração de Zn e Si em comparação aos teores de acidez das amostras durante um período de 12 dias.

Tabela 22 – Teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C no reator #2 com temperatura de reação de 220°C e vazão de 2.8 mL/min, no período entre os dias 21-7 e 2-8

Data	Teor de acidez (mg KOH/g)	Concentração (mg/L)	
		Zn	Si
21-7	3.071	131.8	22.5
23-7	5.311	95.78	9.578
31-7	8.239	332.4	8.798
1-8	9.543	263.6	8.335
2-8	10.065	269.9	8.711

Fonte: Autoria Própria.

Os dados mostrados na Tabela 22 estão exibidos graficamente na Figura 38, apresentando os teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel, obtidas no Reator #2 ao longo de duas semanas.

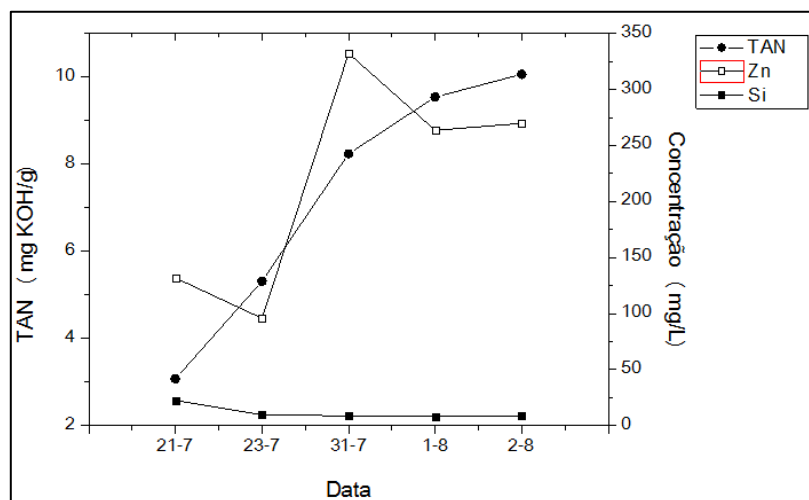


Figura 38 - Teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C no reator #2 com temperatura de reação de 220°C e vazão de 2.8 mL/min, no período entre os dias 21-7 e 2-8

Fonte: Autoria Própria.

Verifica-se que os teores de acidez das amostras aumentam com o decorrer dos dias, porém não se observa nenhuma relação linear entre eles e a concentração de metais lixiviados. Embora as concentrações de Zn e Si tenham oscilado nos primeiros dias do teste, verifica-se uma estabilização da quantidade de metais lixiviados na reação nos últimos dois dias do teste (1-8 e 2-8).

O metal Zn possui elevada solubilidade em meio ácido, fazendo com que a concentração do metal seja alta no início da reação e diminua ao longo da reação. Porém, esse comportamento não é observado nos dados apresentados na Tabela 23. Embora o sistema apresente uma possível tendência de estabilidade, os valores de concentração de Zn presentes nas amostras ainda continuam elevados.

Tabela 23 – Teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C no reator #2 com temperatura de reação de 220°C, em vazões de 2.0, 3.6 e 7.0 mL/min

Vazão (mL/min)	Teor de acidez (mg KOH/g)	Concentração (mg/L)	
		Zn	Si
2.0	10.065	269.9	8.711
3.6	18.948	145.1	14.51
7.0	37.802	66.75	7.402

Fonte: Autoria Própria.

Os dados mostrados na Tabela 23 estão apresentados graficamente na Figura 39, exibindo os teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel, obtidas no Reator #2 em diferentes vazões de alimentação.

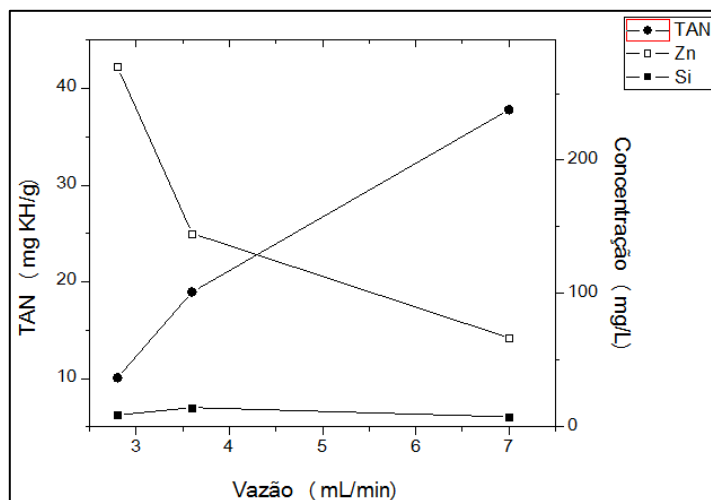


Figura 39 - Teores de acidez e concentrações de Zn e Si presentes nas amostras de biodiesel catalisadas por ZS/ZrO₂-550°C no reator #2 com temperatura de reação de 220°C, em vazões de 2.0, 3.6 e 7.0 mL/min

Fonte: Autoria Própria.

Com referência a lixiviação de metais em função da vazão de alimentação, de acordo com a Tabela 23 e Figura 39, maiores vazões da mistura metanol/graxa marrom no reator ocasionaram uma menor lixiviação de metais do catalisador para o meio reacional. Ao mesmo tempo em que uma diminuição na concentração dos metais Zn e Si foi observada, um aumento no teor de acidez da amostra de biodiesel foi detectada.

Kim et al. (2012) verificou em seu estudo a influência da adição de Si no catalisador ZnO/ZrO₂ calcinado a 750°C. Como o Zn apresenta elevada solubilidade em meio ácido, altas concentrações de Zn encontravam-se presentes nas amostras de biodiesel no primeiro dia (800 mg/L), decrescendo consideravelmente no terceiro dia (200 mg/L) e nos dias posteriores. Com a adição de Si ao catalisador, ZnO-SiO₂/ZrO₂, verificou-se um aumento na estabilidade do catalisador, apresentando uma menor lixiviação de Zn no início da reação (~ 80 mg/L) e uma redução drástica na concentração de Zn ao longo do tempo (~ 5 mg/L no quinto dia do teste).

5 CONCLUSÃO

Em função das diversas vantagens apresentadas pelo biodiesel, este se apresenta como um promissor combustível alternativo. A substituição gradual do diesel de petróleo pelo biodiesel mostra-se como uma interessante estratégia na conciliação da capacidade de produção e demanda desse biocombustível.

Altamente empregados na produção do biodiesel, catalisadores são ótimos promotores na reação de produção deste combustível verde, alterando a energia de ativação da reação e conseqüentemente a velocidade da reação. Dentre os diversos tipos de catalisadores empregados na obtenção do biodiesel encontram-se os catalisadores heterogêneos. Reutilização e facilidade de separação ao final da reação são algumas das vantagens apresentadas por estes catalisadores, em comparação aos outros catalisadores presentes no mercado.

Este trabalho mostrou-se como de grande importância, uma vez que poucos estudos sobre catalisadores compostos por óxidos de zinco, silício e neodímio suportados em óxido de zircônio são apresentados na literatura. Além disso, a influência da temperatura de calcinação dos catalisadores apresenta-se como uma importante variável na seleção da melhor composição de um catalisador.

De um modo geral, todos os catalisadores sintetizados neste estudo apresentaram altos valores de conversão (~ 98%) de biodiesel a partir de graxa marrom e metanol, tanto em reatores em batelada quanto contínuos. Porém, os melhores valores de conversão e área superficial foram apresentados pelo catalisador ZS/ZrO₂ calcinado a 550°C.

Embora o catalisador escolhido para o estudo em reatores contínuos tenha apresentado altos valores de conversão e baixa desativação ao longo de duas semanas, seria interessante para futuros estudos um maior período de estudo do desempenho do catalisador. Além disso, maiores temperaturas de calcinação e diferentes proporções dos óxidos metálicos no catalisador seriam variáveis importantes a serem investigadas.

6 REFERÊNCIAS

ABREU, Yolanda Vieira de; OLIVEIRA, Marco Aurélio Gonçalves de; GUERRA, Sinclair Mallet-guy (Org.). **Energia, Economia, Rotas Tecnológicas**: Textos Seleccionados. Málaga, Espanha: Eumed.net, 2010. 330 p.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **BIODIESEL - INTRODUÇÃO**. 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1;=&t2;=&t3;=&t4;=&ar;=&ps;=&1444908928127;>>. Acesso em: 25 out. 2015.

AHMED, Waqas et al. Detailed investigation of optimized alkali catalyzed transesterification of Jatropha oil for biodiesel production. **Journal of Energy Chemistry**, [S. l.], v. 24, n. 3, p.331-336, maio 2015.

AVHAD, M.R.; MARCHETTI, J.M.. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 50, p.696-718, out. 2015.

BIODIESELBR. **Brasil**. 2014. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 17 out. 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). Decreto nº 5.448, de 20 de maio de 2005. Regulamenta o § 1º do art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, e dá outras providências. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 24 mai. 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5448.htm>. Acesso em: 25 out. 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 14 jan. 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 19 out. 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 20 mar. 2008. Disponível em:
<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=8430](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=8430)>.
Acesso em: 25 out. 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 26 ago. 2014. Disponível em:
<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 25 out. 2015.

BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**: Volume 2. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 641 p.

CAO, Peigang; DUBÉ, Marc A.; TREMBLAY, André Y.. High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. **Biomass And Bioenergy**, [S. l.], v. 32, n. 11, p.1028-1036, nov. 2008.

CARVALHO, José M. et al. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO₂. **Optical Materials Express**, [s.l.], v. 2, n. 3, p.331-340, 24 fev. 2012.

CERVERÓ, J.M.; ÁLVAREZ, J.r.; LUQUE, S.. Novozym 435-catalyzed synthesis of fatty acid ethyl esters from soybean oil for biodiesel production. **Biomass And Bioenergy**, [S. l.], v. 61, p.131-137, fev. 2014.

COLPINI, Leda Maria Saragiotto et al. Elective catalytic reduction of NO with propane on V₂O₅/SiO₂, V₂O₅/TiO₂, and V₂O₅/Al₂O₃ catalysts obtained through the sol-gel method. **Acta Scientiarum. Technology**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.139-145, 30 jan. 2013.

CORREIA, Leandro Marques et al. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 151, p.207-213, jan. 2014.

DEMIRBAS, Ayhan. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Turquia: Springer-verlag London, 2008. 208 p.

DEPARTAMENTO DE COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS (DCR). **BOLETIM MENSAL DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS**. Ministério De Minas E Energia (MME), Brasília, ed. 91, p. 1-19, ago. 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DCR+n%C2%BA+91+-+agosto+de+2015.pdf/3b3477c4-b1a7-40eb-9c9e-c9acfb334eb5>>. Acesso em: 29 nov. 2015.

DUHAN, Surender; AGHAMKAR, Paveen; SINGH, M.. Synthesis and Characterization of Neodymium Oxide in Silica Matrix by Solgel Protocol Method. **Research Letters In Physics**, [s.l.], v. 2008, p.1-4, 2008.

ESTADOS UNIDOS. Alternative Fuels Data Center. U.S. Department Of Energy (Comp.). **Biodiesel Blends**. 2015. Disponível em: <http://www.afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_blends.html>. Acesso em: 25 out. 2015.

FARAG, H.A.; EL-MAGHRABY, Azza; TAHA, Nahla A.. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 92, n. 3, p.507-510, mar. 2011.

FLORES-CARRASCO, G. et al. Structural and Morphological Properties of Nanostructured ZnO Particles Grown by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method with Horizontal Furnace. **Advances in Materials Science and Engineering**, p.1-6, 10 ago. 2014.

FOGLER, H. Scott. **Elementos da Engenharia de Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2009. 853 p.

GIL, Antônio Carlos. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Editora Atlas S.A., 2002. 175 p.

GULDHE, Abhishek et al. Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. **Fuel**, [s.l.], v. 187, p.180-188, jan. 2017.

KAUARK, Fabiana da Silva; MANHÃES, Fernanda Castro; MEDEIROS, Carlos Henrique. **Metodologia da pesquisa: um guia prático**. Bahia: Via Litterarum, 2010. 88 p.

KAUR, Navjot; ALI, Amjad. Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides. **Applied Catalysis: A General**, [s.l.], v. 489, p.193-202, jan. 2015.

KAUR, Navjot; ALI, Amjad. Preparation and application of Ce/ZrO₂-TiO₂/SO₂ as solid catalyst for the esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 81, p.421-431, set. 2015.

KIM, Hye Jin; HILGER, Helene; BAE, Sunyoung. NiSO₄/SiO₂ Catalyst for Biodiesel Production from Free Fatty Acids in Brown Grease. **Journal Of Energy Engineering**, [S. l.], v. 139, n. 1, p.35-40, mar. 2013.

KIM, Manhoe et al. A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 118, p.37-42, ago. 2012.

KIM, Manhoe et al. Performance of heterogeneous ZrO₂ supported metaloxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 102, n. 3, p.2380-2386, fev. 2011.

KIM, Manhoe; SALLEY, Steven O.; NG, K.Y. Simon. Transesterification of Glycerides Using a Heterogeneous Resin Catalyst Combined with a Homogeneous Catalyst. **Energy & Fuels**, [S. l.], v. 22, n. 6, p.3594-3599, 16 out. 2008.

LEE, Donggon; JHO, Yongwoo; LEE, Chang Sik. Effects of Soybean and Canola Oil-Based Biodiesel Blends on Spray, Combustion, and Emission Characteristics in a Diesel Engine. **Journal of Energy Engineering**, [S. l.], v. 140, n. 3, set. 2014.

LENZI, G.G. et al. Cobalt, nickel and ruthenium-silica based materials synthesized by the sol-gel method. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [S.l.], v. 354, n. 42-44, p.4811-4815, nov. 2008.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**: Histórico do Programa. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/historico.html>>. Acesso em: 19 out. 2015.

MONDALA, Andro et al. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 100, n. 3, p.1203-1210, fev. 2009.

NASCIMENTO, Leandro Fontanetti et al. Catalytic combustion of soot over ceria-zinc mixed oxides catalysts supported onto cordierite. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 26, n. 3, p.694-701, mar. 2014.

NOSHADI, Iman et al. Catalyzed production of biodiesel and bio-chemicals from brown grease using Ionic Liquid functionalized ordered mesoporous polymer. **Applied Energy**, [S.l.], v. 129, p.112-122, set. 2014.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, 2003. 66 p.

ROUQUEROL, Françoise; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth. **Adsorption by Powders and Porous Solids**: Principles, Methodology and Applications. França: Academic Press, 1999. 467 p.

RUSSBUELDT, Bernhard M.E.; HOELDERICH, Wolfgang F.. New sulfonic acid ion-exchange resins for the preesterification of different oils and fats with high content of free fatty acids. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 362, n. 1-2, p.47-57, 30 jun. 2009.

SANI, Yahaya Muhammad; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; AZIZ, A.r. Abdul. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis: A General**, [s.l.], v. 470, p.140-161, jan. 2014.

SCHMIDT, Lanny D.. **The Engineering of Chemical Reactions**. Nova Iorque: Oxford University Press, 1998. 536 p.

SCHRÖDER, Olaf et al. Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. **Fuel**, [S. l.], v. 103, n. 0, p.414-420, jan. 2013.

SHAO, Godlisten N. et al. Biodiesel production by sulfated mesoporous titania–silica catalysts synthesized by the sol–gel process from less expensive precursors. **Chemical Engineering Journal**, [s.i.], v. 215-216, p.600-607, jan. 2013.

SILVEIRA, Benedito Inácio da. **Produção de Biodiesel: Análise e Projeto de Reatores Químicos**. São Paulo: Biblioteca 24 Horas, 2011. 416 p.

SING, Kenneth S. W. et al. Characterization of Solid Catalysts: IUPAC Recommendations - Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In: ERTL, Gerhard et al (Ed.). **HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS**. 2. ed. Alemanha: Wiley, 2008. Cap. 3. p. 1217-1230.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Química Orgânica: Volume 2**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2002. 463 p.

SOLTANI, Soroush et al. Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. **Energy Conversion and Management**. 2016.

VAN GERPEN, J. et al. **Biodiesel Production Technology**. Estados Unidos: National Renewable Energy Laboratory, 2004. 110 p. Subcontractor Report.

VAN GERPEN, Jon; KNOTHE, Gerhard. Biodiesel Production: Basics of the Transesterification Reaction. In: KNOTHE, Gerhard; VAN GERPEN, Jon; KRAHL, Jürgen (Ed.). **The Biodiesel Handbook**. Estados Unidos: Aocs Press, 2005. Cap. 4. p. 34-49.

VIOMAR, Aline. **ESTUDO DAS VARIÁVEIS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-oeste, Unicentro-PR, Guarapuava, 2013.

WALAS, Stanley M.. Reaction Kinetics. In: PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. (Ed.). **PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK**. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-hill Companies, 1999. Cap. 7. p. 685-717.

WESTBROOK, Charles K.. Biofuels Combustion. **Annual Review of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 64, n. 1, p.201-219, jan. 2013.

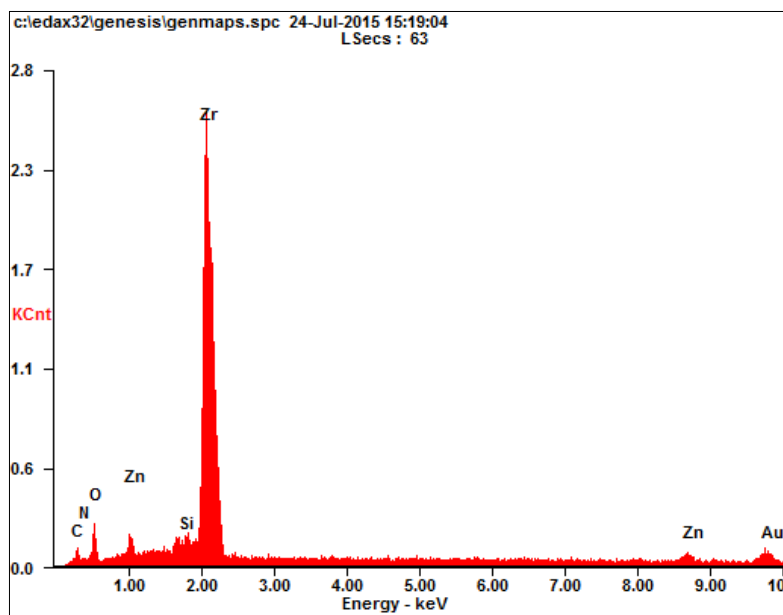
WRIGHT, John D.; SOMMERDIJK, Nico A. J. M. **Sol-gel materials: chemistry and applications**. Estados Unidos: CRC, 2001. 125 p.

YAN, Shuli et al. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Topics in Catalysis**, [S. l.], v. 53, n. 11-12, p.721-736, 14 abr. 2010.

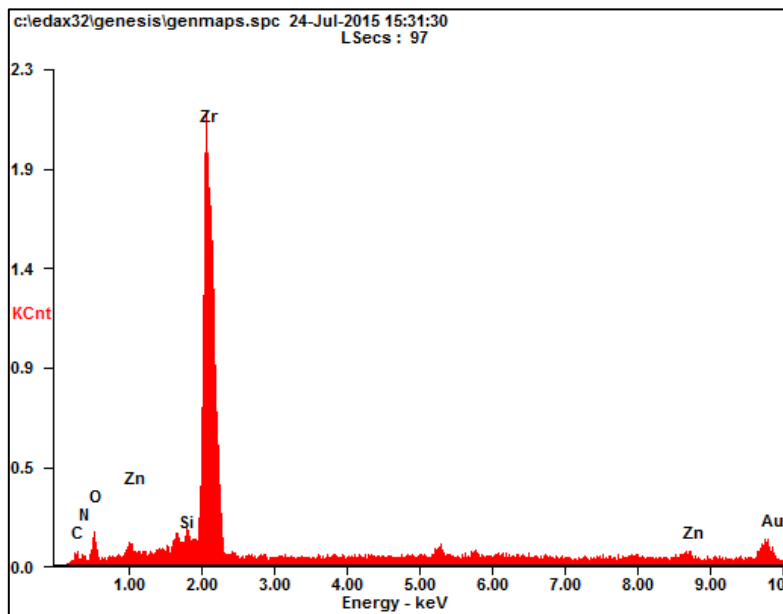
YAN, Shuli; SALLEY, Steven O.; NG, K.y. Simon. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis: A General**, [s.l.], v. 353, n. 2, p.203-212, fev. 2009.

ZABETI, Masoud; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; AROUA, Mohamed Kheireddine. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 90, n. 6, p.770-777, jun. 2009.

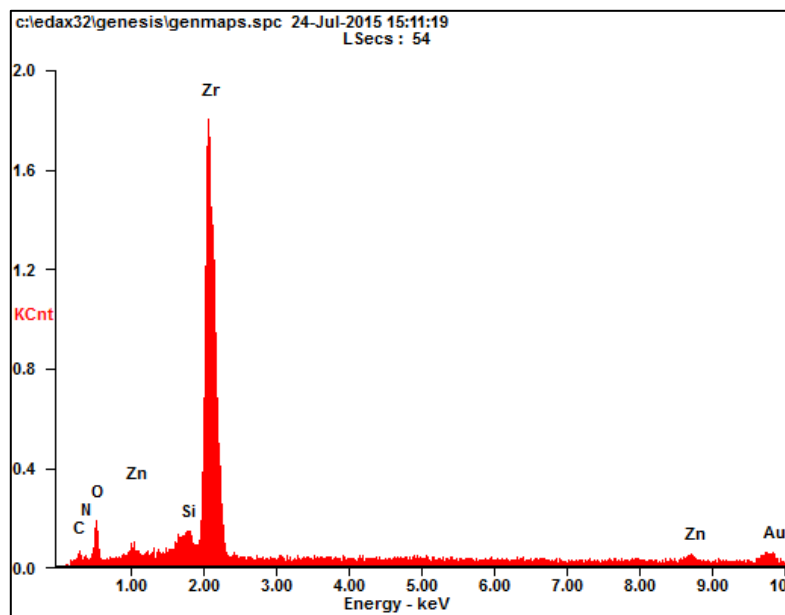
ANEXO A – Espectros da análise da superfície e composição dos catalisadores



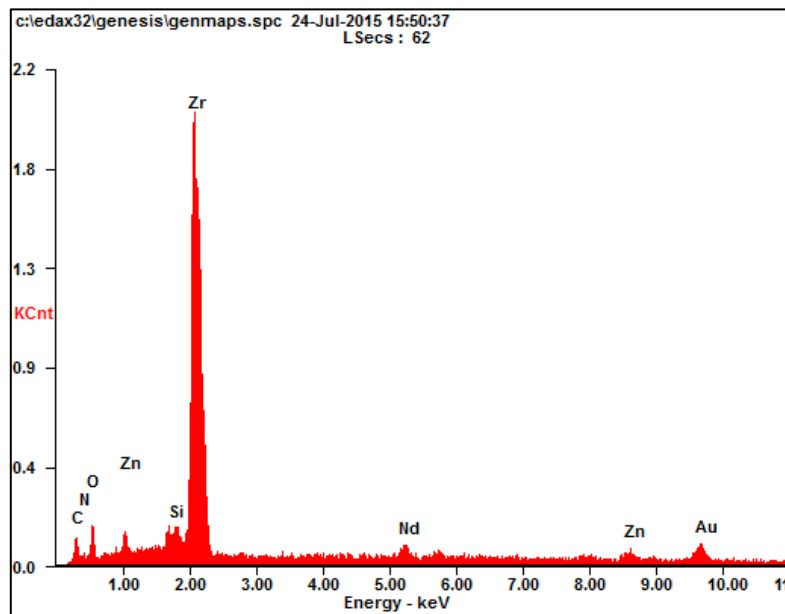
A1 – Espectro do catalisador Z/ZrO₂ - 550°C obtido pela técnica SEM-EDS
Fonte: Autoria Própria.



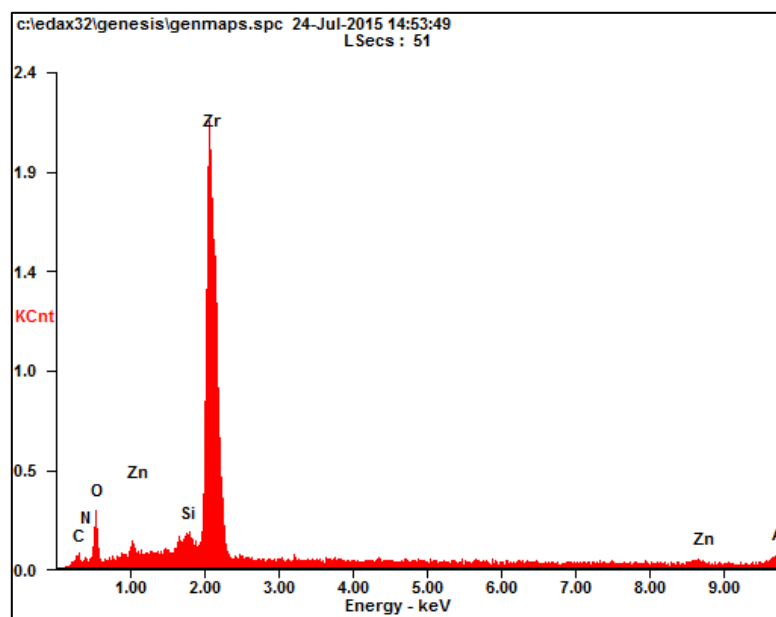
A2 – Espectro do catalisador Zn/ZrO₂ - 550°C obtido pela técnica SEM-EDS
Fonte: Autoria Própria.



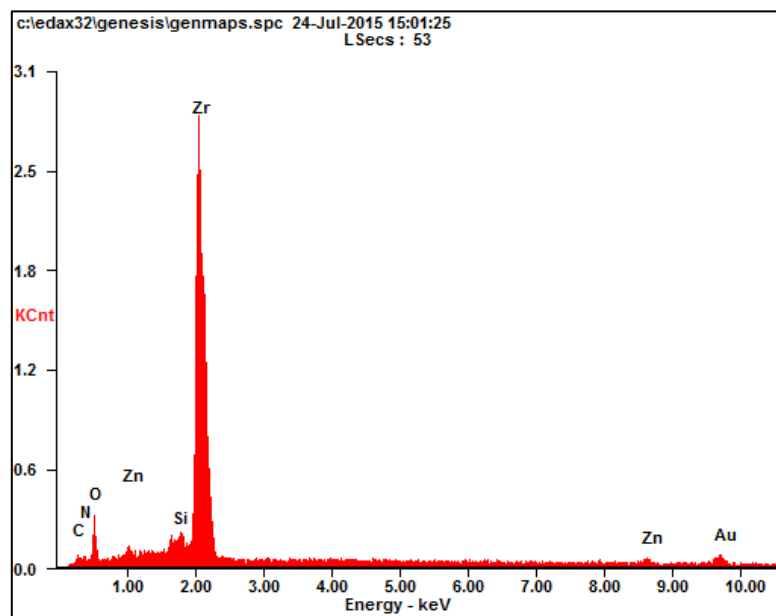
A3 – Espectro do catalisador ZS/ZrO₂ - 550°C obtido pela técnica SEM-EDS
Fonte: Autoria Própria.



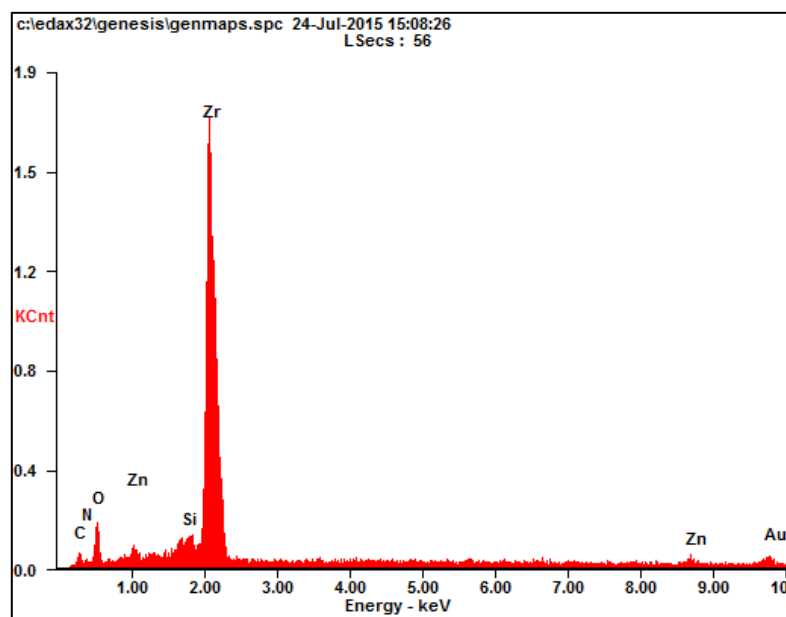
A4 – Espectro do catalisador ZSN/ZrO₂ - 550°C obtido pela técnica SEM-EDS
Fonte: Autoria Própria.



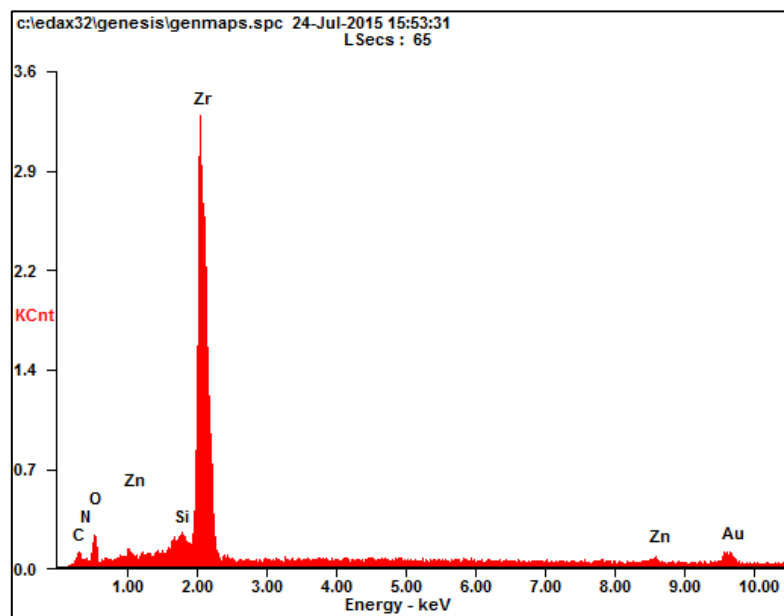
A5 – Espectro do catalisador ZS/ZrO₂ - 450°C obtido pela técnica SEM-EDS
Fonte: Autoria Própria.



A6 – Espectro do catalisador ZS/ZrO₂ - 500°C obtido pela técnica SEM-EDS
Fonte: Autoria Própria.



A7 – Espectro do catalisador ZS/ZrO₂ - 525°C obtido pela técnica SEM-EDS
Fonte: Autoria Própria.



A8 – Espectro do catalisador ZS/ZrO₂ - 550°C após a reação obtido pela técnica SEM-EDS
Fonte: Autoria Própria.

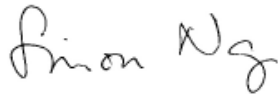
ANEXO B – Permissão para uso dos dados adquiridos em outra instituição

October 24, 2016

To Whom It May Concern,

I am very pleasing to inform that I am granting Miss BRUNA APARECIDA SAVAGIN (An exchanging student, Chemical Engineering Student) permission for the use of data produced during her study at Wayne State University (Michigan, USA) to carry out capstone project at Federal Technology University - Parana, Brazil.

Sincerely,

A handwritten signature in black ink that reads "Simon Ng". The signature is written in a cursive style with a large initial "S" and a stylized "N".

K. Y. Simon Ng, Ph.D., P.E.
Associate Dean for Research and Graduate Studies
Professor, Chemical Engineering
5050 Anthony Wayne Drive
Wayne State University
Detroit, MI 48202
email: snq@wayne.edu
Tel: [313-577-3805](tel:313-577-3805)