



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SEMIÁRIDO
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS**

JÉSSICA RENALY FERNANDES MORAIS

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MEIO DA TRANSESTERIFICAÇÃO SEGUIDO
DE ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA UTILIZANDO
 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMO CATALISADOR**

SUMÉ-PB

2016

JÉSSICA RENALY FERNANDES MORAIS

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MEIO DA TRANSESTERIFICAÇÃO SEGUIDO
DE ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA UTILIZANDO
 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ COMO CATALISADOR**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

Orientadora: Profa. Dra. Normanda Lino Freitas

SUMÉ-PB

2016

M827p Morais, Jéssica Renaly Fernandes.

Produção de biodiesel por meio da transesterificação seguido de esterificação do óleo residual de frituras utilizando M_oO_3/Al_2O_3 como catalisador. / Jéssica Renaly Fernandes Morais. - Sumé - PB: [s.n], 2016.

42 f.

Orientador^a: Prof^a. D^{ra}. Normanda Lino Freitas.

Monografia - Universidade Federal de Campina Grande; Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido; Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

1. Produto Biotecnológico. 2. Produção de biodiesel. 3. Óleo residual. I. Título.

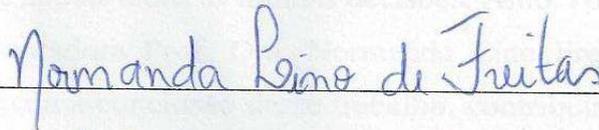
CDU: 604 (043.1)

JÉSSICA RENALY FERNANDES MORAIS

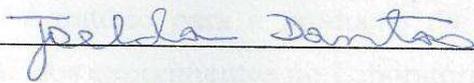
PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MEIO DA TRANSESTERIFICAÇÃO
SEGUIDO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA
UTILIZANDO MnO_3/Al_2O_3 COMO CATALISADOR

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

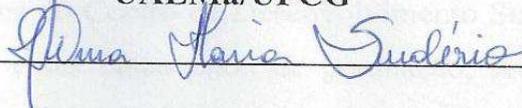
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Normanda Lino Freitas
Orientadora
CDSA/UATEC/UFCG



Dra. Joelda Dantas
UAEMa/UFCG



Profa. Dra. Vilma Maria Sudério
CDSA/UATEC/UFCG

Aprovado em: 21 de outubro de 2016.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por não ter desistido de mim e ter segurado minha mão em todos os momentos, sem ele nada sou. É o maior mestre que alguém pode conhecer.

Aos meus pais, Aldifax e Elizabeth, por não medirem esforços para que eu pudesse levar meus estudos adiante, me deram todo o amor e ensinamentos. Agradeço as orações em meu favor e por me guiarem sempre pelo caminho certo. Vocês sempre serão meu porto seguro. Amo Vocês!

Ao meu avô Dorgival e minha avó Eunice, pelo incentivo e suporte para a concretização desse sonho.

As minhas tias, em especial Ana Doris, Fátima, Marry, Elismara e Eliana por todo apoio durante minha caminhada.

Aos meus irmãos Gustavo, Camila e Angélica, que mesmo longe, por mais difícil que fossem as circunstâncias, sempre acreditaram em mim e torceram para que meu sonho se tornasse realidade. Amo Vocês!

Ao meu namorado Gilson Júnior, por toda compreensão, paciência, carinho, amor e por me ajudar muitas vezes a encontrar soluções em problemas que pareciam não ter saída. Obrigada por sempre apoiar todas as minhas decisões. Amo Você!

A minha orientadora Prof. Dra. Normanda Lino Freitas pela dedicada orientação, sugestões e críticas para a conclusão desse trabalho, contribuindo de forma significativa para meu crescimento acadêmico e pessoal.

A professora Dra. Ana Cristina da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais que disponibilizou o laboratório para a produção do biodiesel e a Ranny Rodrigues que contribuiu na realização dos experimentos no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos-LabSMaC.

A todos os professores do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, que me acompanharam durante esses cinco anos de graduação, levarei para sempre todos os ensinamentos repassados. Vocês foram fundamentais para minha formação.

A eterna turma Biotec 2011.1, Anderson, Bartira, Carla, Daniel, Débora, Edgleiga, Éryka, Fagner, Izabela, João Socorro, Lorrany, Luana, Jéssika, Ozires, Renato, Joanny, Rosilândia, Sendy, Thalita, Vanessa Farias, Vanessa Oliveira e William. Compartilhamos

momentos de alegrias e tristezas durante esses cinco anos, que ficarão eternizados em nossas memórias.

A Débora Tavares, tenho um carinho enorme, sempre esteve presente compartilhando de vários momentos comigo, foi como uma irmã para mim. A Izabela e Rosilândia pela amizade. Fizeram parte da minha formação e irão continuar presentes em minha vida.

A Ana Carla, minha grande amiga, que muitas vezes compartilhei momentos de tristezas, alegrias, angústias e ansiedade, mas que sempre esteve ao meu lado, me ajudando nessa caminhada. A Darlyson Guimarães, que foi como um irmão durante esses cinco anos, agradeço os puxões de orelha, as “brigas” construtivas, sempre me escutando e me apoiando. Encontrar pessoas como vocês, que são honestas e sinceras, neste mundo tão competitivo e egoísta é algo muito raro! Obrigada pela amizade de vocês.

A Jéssica Moreira, Ana Carla e Fernanda Sousa pela convivência diária nesses últimos anos, vocês ficarão guardadas em meu coração e deixarão saudades.

A Ms. Sabrina Vieira, Dr. Rossemberg Cardoso e aos Doutorandos Alecsandra Tomaz e Wladymyr Jefferson, pelas contribuições que foram essenciais para a construção deste trabalho.

A Maria Luíza, Sabrina Vieira e Áurea Marcela, pela acolhida na cidade de Campina Grande e pela companhia diária. Muito Obrigada!

A Zelino e Agriceia, pelo carinho comigo e minha família, pelas palavras de apoio e por terem me acolhido tão bem em sua família.

A Anchieta Barros e a Vanda, por terem me recepcionado tão bem na chegada a cidade de Sumé. Muito obrigada!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

A utilização desordenada de combustíveis fósseis resulta em impactos ambientais, fator este que intensifica ainda mais o desenvolvimento de energias renováveis. Um excelente combustível alternativo, pois degrada menos o meio ambiente trazendo benefício para a sociedade, além de suprir a demanda energética do país, é o biodiesel. O estudo tem como objetivo a preparação de catalisadores heterogêneos a base de alumina por reação de combustão e por meio de impregnação com trióxido de molibdênio, por via úmida para produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, por meio da reação de transesterificação. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica, análise textural por adsorção de nitrogênio (BET), análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) e testes catalíticos. Os resultados mostraram a presença da fase cristalina estável Al_2O_3 e após a impregnação, a segunda fase formada de MoO_3 . As amostras apresentaram valores de área superficial em média para a alumina (Al_2O_3) de $5,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e para o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ de $5,27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com classificação dos poros na faixa mesoporosa. Os testes catalíticos que foram feitos nos tempos reacionais de 1, 2 e 3h após a impregnação, revelaram um excelente e promissor potencial catalítico para todos os tempos estudados, apresentando percentuais de conversão entre 80-94% em ésteres metílicos (biodiesel).

Palavras-Chave: Transesterificação. Biodiesel. Óleo residual. Alumina. MoO_3

ABSTRACT

The disordered use of fossil fuels results in environmental impacts, a factor that enhances further the development of renewable energy. An excellent alternative fuel, because degrades less the environment bringing benefit to society, in addition to meet the country's energetic demand, is the biodiesel. The study aimed to the preparation of heterogeneous catalysts based on alumina by combustion reaction and by means of impregnation with molybdenum trioxide, wet method for the production of biodiesel from waste oil frying, through the transesterification reaction. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), particle size distribution, textural analysis by nitrogen adsorption (BET), chemical analysis by fluorescence X-ray energy dispersive (EDX) and catalytic tests. The results showed the presence of the stable crystalline phase after impregnation Al_2O_3 and the second layer formed of MoO_3 . The samples had surface area of average values for alumina (Al_2O_3) 5.07 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and the catalyst $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MoO}_3$ 5.27 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ with pore rating in the mesoporous range. The catalytic tests were done in reaction times of 1, 2 and 3 hours after impregnation, it revealed an excellent and promising catalytic potential for all time points, with percentages of conversion between 80-94% in methyl esters (biodiesel).

Keywords: Transesterification. Biodiesel. Waste oil. Alumina. MoO_3

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação por catálise (Fonte: ENCARNAÇÃO, 2007).....	18
Figura 2- Fluxograma do processo de preparação do suporte catalítico (Al_2O_3) obtido por reação de combustão (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).	23
Figura 3- Fluxograma do método de impregnação úmida (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).	24
Figura 4- Processo de filtragem do óleo residual (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).....	27
Figura 5- Reator de aço inox (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).....	28
Figura 6- Difratoogramas de raios X do suporte catalítico (Al_2O_3) e do catalisador ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).	29
Figura 7- Distribuição granulométrica do suporte catalítico (Al_2O_3) e do catalisador ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).	31
Figura 8- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (a) suporte catalítico (Al_2O_3) e (b) catalisador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).....	31
Figura 9- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do catalisador (a) Al_2O_3 e (b) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Identificação dos elementos químicos presentes nas amostras de Al_2O_3 e $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).	34
Tabela 2- Resultados obtidos para a análise cromatográfica das amostras de biodieseis produzidos, ou seja, a porcentagem de éster de cada amostra, com tempo reacional de 1, 2 e 3 horas.	34

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner and Halenda
D_{BET}	Diâmetro Médio Equivalente
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
S_{BET}	Área Superficial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 ALUMINA	15
3.2 REAÇÃO DE COMBUSTÃO	16
3.3 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA	17
3.4 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	18
3.5 TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	20
3.6 ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO.....	20
3.7 BIODIESEL	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 MATERIAIS.....	22
4.2 METODOLOGIA.....	22
4.2.1 Síntese dos pós de Al₂O₃ (suporte catalítico) por reação de combustão	22
4.2.2 Impregnação da alumina pelo procedimento de via úmida	23
4.3 CARACTERIZAÇÕES	25
4.3.1 Difração de raios X	25
4.3.2 Distribuição granulométrica	25
4.3.3 Análise textural- Adsorção de nitrogênio	25
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)	26
4.4 LIMPEZA DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA	27
4.5 SÍNTESE DOS BIODIESEIS	27
4.5.1 Caracterização dos biodieseis	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	29
5.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	30
5.3 ANÁLISE TEXTURAL – ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	31

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (MEV/EDS)	33
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS PRODUZIDOS.....	34
5.5.1 Cromatografia gasosa	34
6 CONCLUSÕES.....	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Desse modo, a busca por fontes de energia, mais limpas e renováveis, tem aumentado nos últimos anos. Dentro deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energia em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2006).

A procura por combustíveis biodegradáveis, derivados de fontes renováveis está sendo uma escolha promissora para a substituição do uso de combustíveis não-renováveis, contribuindo unidamente para a redução dos impactos causados pelo lixo doméstico e por estabelecimentos comerciais. Nesse cenário, tem-se como matéria-prima para a produção de biocombustíveis os óleos utilizados em frituras.

O emprego de óleos usados para a produção de biodiesel transforma esse importante resíduo em matéria-prima, uma vez que representa uma alternativa potencialmente barata e ambientalmente correta, devido à origem renovável do óleo vegetal, além de ter destinação nobre, pois não são descartados de maneira incorreta. Embora tenha valor agregado, parte desses óleos é encaminhada a rede de esgoto, lixões, aterros sanitários, solos e cursos d'água, o que gera problemas tanto para a fauna quanto para a flora. Isto quer dizer que, ao analisar os efeitos causados ao meio ambiente, é possível aliar o destino correto do óleo residual para a produção de biodiesel, que é consideravelmente menos poluente que o óleo diesel (RIBEIRO, 2015).

O biodiesel pode ser obtido por reação de transesterificação, que se dá pela inserção de três componentes, a saber: álcool (metanol e/ou etanol), óleo vegetal ou gordura animal e catalisador (homogêneo e/ou heterogêneo). Portanto, é um combustível biodegradável formado por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (ésteres alquílicos), podendo ser produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais (fontes renováveis).

Neste contexto, foi desenvolvido catalisadores heterogêneos ácidos a base de alumina pelo método de síntese de reação por combustão via fase líquida em batelada para produção em larga escala (escala piloto) onde foi impregnado alumina com MoO_3 na concentrações de 30% pelo método de impregnação a úmido, conferindo um maior poder catalítico aos catalisadores heterogêneos, fato que é evidenciado quando observado os elevados resultados de conversão no processo de transesterificação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar alumina por reação de combustão e impregnar MoO_3 , caracterizar e avaliar sua aplicação como catalisador heterogêneo em reação de transesterificação do óleo residual de fritura para obtenção de biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar alumina (Al_2O_3 , suporte catalítico) por síntese de reação de combustão;

Impregnar MoO_3 na alumina (Al_2O_3) previamente sintetizada por reação de combustão na concentração de 30% em massa, por via úmida no preparo dos catalisadores;

Caracterizar a alumina sem impregnação e com impregnação quanto à estrutura por difração de raios X (DRX), para identificação de fase e determinação do tamanho de cristalito e espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) (uma análise química adicional do (MEV) para identificar e quantificar elementos químicos presentes na amostra);

Caracterizar quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV); análise textural para determinação da área superficial, tamanho de partícula e curvas de adsorção/dessorção, tamanho e distribuição dos poros; distribuição granulométrica;

Limpeza do óleo residual de fritura;

Testes catalíticos de bancada para verificar a eficiência dos catalisadores no processo de transesterificação do óleo residual de fritura para obtenção de biodiesel;

Caracterizar o biodiesel produzido por cromatografia gasosa por detector FID e determinar o percentual de ésteres convertido.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ALUMINA

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) é um dos materiais cerâmicos de maior interesse devido às suas numerosas aplicações e variadas propriedades físicas. É utilizado para suporte catalítico, para fabricação de dispositivos eletrônicos, em ferramentas de corte, como barreira contra corrosão em ligas metálicas e uma alternativa para materiais de implantes dentários. A alumina existe em formas metaestáveis, as aluminas de transição, e na forma estável, α -alumina. O polimorfismo é resultado da distribuição dos átomos de oxigênio e alumínio no retículo cristalino, podendo formar estruturas tetraédricas, octaédricas e hexagonais (OSMARI, 2015).

A alumina apresenta propriedades importantes, tais como, alta estabilidade térmica (o ponto de fusão da alumina é 2050°C), baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica, alta resistência química etc, sendo estas propriedades dependentes da pureza química, distribuição do tamanho das partículas, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho dos poros no material (ALVES, 2005). Existem vários métodos químicos de síntese deste nanomaterial visando, principalmente, o controle destas características morfológicas, Exemplos desses métodos são: freeze drying, spray drying, coprecipitação, sol-gel, método Pechini, síntese hidrotérmica, reação de combustão, etc. Entre estes métodos citados, a síntese por reação de combustão tem sido uma técnica alternativa e bastante promissora para preparação de nanocerâmicas na forma de óxidos (FREITAS et al., 2006; ROCHA et al., 2006; CORDEIRO et al., 2010; COUTINHO et al., 2011; HE e SCHOENUNG, 2002).

Diferentes vias, para gerar alumina apresentando várias propriedades físicas e químicas são bem conhecidas. A partir do minério bauxita, a alumina é obtida pelo processo de Bayer. Usando um processo eletrolítico, ataque alcalino ou ataque ácido, os precursores de alumínio são obtidos. Hidrólise ou precipitação dos precursores obtidos (incluindo sais de alcóxido, nitrato ou sulfato de sódio) conduz à produção de alumina. Assim, as diferentes formas de alumina podem ser obtidas dependendo das condições de preparação (bayerite, gibbsita, boemita ou alumínio amorfo trihidrato) (SILVIA et al, 2012). As características químicas e físicas do óxido de alumínio, assim como os custos de obtenção, variam de acordo com o método utilizado e com as variáveis de processo empregadas.

O método mais utilizado comercialmente para a obtenção da alumina (Al_2O_3) é o processo Bayer, que consiste na moagem da bauxita e digestão em solução de hidróxido de

sódio, o que permite a separação do hidróxido de alumínio na forma de aluminato de sódio, que é solúvel nessa solução aquosa à quente. Os demais componentes da bauxita são então separados por sedimentação, obtendo-se o rejeito denominado lama vermelha. Após digestão e separação da lama vermelha, a solução saturada com aluminato de sódio é adicionada com grãos sementes de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), o que faz com que todo o aluminato se precipite na forma deste hidróxido. O tamanho dos grãos sementes, além das condições de precipitação, é fundamental na obtenção de uma distribuição ótima de tamanho de partículas de hidróxido de alumínio. O material precipitado é então separado, lavado para a eliminação do sódio, e calcinado para obtenção do óxido de alumínio com pureza de cerca de 99% (TONIOLO, 2004). A facilidade de obtenção e preparo das aluminas em quantidade e pureza, permite sua ampla utilização na catálise.

A busca por produto de alumina com características morfológica e estrutural controladas tem ganhado grande impulso. Assim, a maioria das pesquisas tem sido, portanto, direcionada para a qualidade da produção de alumina e de seus produtos derivados, como aluminatos, granadas, etc, com custo economicamente viável e propriedades adequadas a uma determinada aplicação tecnológica (SHIBUYA, 1987).

3.2 REAÇÃO DE COMBUSTÃO

A termoquímica é o ramo da termodinâmica que se concentra no estudo das relações térmicas e energéticas das reações químicas. Em termoquímica, se abordam conceitos como calor, entalpia, energia potencial e entropia. Conceitos estes que se relacionam através das leis da termodinâmica e têm crucial importância no desenvolvimento de máquinas térmicas e no estudo das reações e transformações químicas e físicas (IMPERE et al., 2015).

Dentre essas reações existe a de combustão, que são reações químicas que envolvem a oxidação completa de um combustível. Materiais ou compostos são considerados combustíveis industriais quando sua oxidação pode ser feita com liberação de energia suficiente para aproveitamento industrial. Os principais elementos químicos que constituem um combustível são carbono, hidrogênio e em alguns casos, enxofre. Estes elementos reagem com oxigênio, e na sua forma pura apresentam liberação de calor (BIZZO, 2003).

O calor pode ser definido como sendo a energia cinética total dos átomos e moléculas que compõem uma determinada substância e a temperatura como uma medida da energia cinética média das moléculas ou átomos individuais. Durante a queima de materiais, a reação de combustão ocorre com liberação de calor, porque os gases que resultam da combustão

estão numa temperatura muito maior que a do meio ambiente. Há propagação de energia térmica dos gases para todo o ambiente ao seu redor devido a essa diferença de temperatura (SOLIMANI, 2011).

A queima de materiais é uma reação química, por isso precisa de duas substâncias para reagir. Uma das substâncias é chamada de combustível tais como (gasolina, gás de cozinha, álcool, etc.) e a outra de comburente como (gás oxigênio). Essas substâncias dos exemplos de combustível e comburente são mais comuns no dia a dia, porém existem outras substâncias que podem reagir liberando energia térmica. Para as substâncias reagirem é necessário que haja condições ambientais favoráveis. Uma das condições é a temperatura. Por isso é necessária uma fagulha de fogo para iniciar uma combustão, pois essa fagulha irá aumentar a temperatura de uma pequena parte das substâncias, possibilitando que haja uma reação química entre as substâncias combustível e comburente. Essa primeira reação química libera calor, que aquece o resto da substância, permitindo que ocorra a reação (FUMO, 1996).

3.3 ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

A reciclagem de resíduos gordurosos vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam "matérias primas" de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes (FERNANDES et al., 2008 APUD SILVEIRA e VIEIRA, 2014).

Os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente, superando as mais otimistas expectativas. Após a sua utilização, em geral, os óleos residuais apresentam partículas em suspensão (resíduos provenientes dos alimentos fritos) e sua composição química alterada.

Depois de usado, o óleo torna-se um resíduo indesejado, onde a maior parte deste resíduo é descartado na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água. A presença deste material, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água e, os óleos e graxas em seu processo de

decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), causando alterações no ecossistema aquático (DABDOUB, 2006).

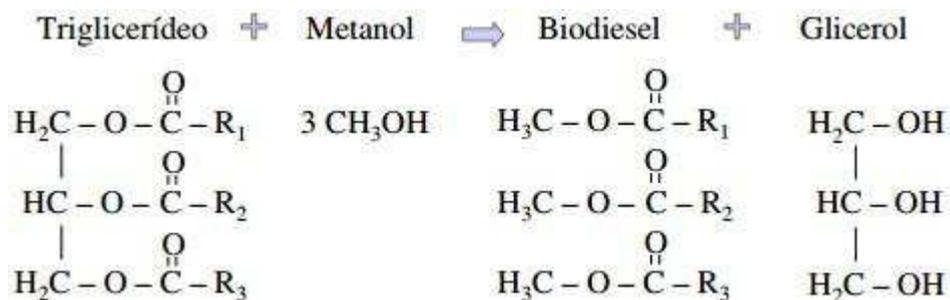
Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel: a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo, a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido, e a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas (DIB, 2010).

O interesse mundial na obtenção de energia renovável obtido principalmente da biomassa tem despertado o interesse de vários pesquisadores pelo desenvolvimento de combustíveis alternativos de origem vegetal, onde um dos principais processos de produção é a transesterificação.

3.4 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O Biodiesel é definido quimicamente como um éster de ácido graxo de cadeia longa derivado de fontes de lipídios renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais. O uso dos triacilglicerídeos como matéria-prima predominante para a produção de biodiesel provém da relativa facilidade com que são convertidos em ésteres alquílicos simples por transesterificação química (Knothe, Gerpen e Krahl, 2010). A transesterificação é um processo no qual, moléculas de triacilglicerídeos presentes em óleos vegetais ou em gordura animal reagem com um álcool (em excesso no meio reacional), na presença de um catalisador, formando biodiesel (ésteres) e um subproduto (glicerol), de acordo com as reações ilustradas na Figura 1 (SILVA, 2014).

Figura 1 - Reação de transesterificação por catálise (Fonte: ENCARNAÇÃO, 2007).



Os produtos devem ser formados a partir da quebra de moléculas dos triacilglicerídeos. Para que o biodiesel seja considerado especificado pela ANP através da Resolução N°07/2008, a reação de transesterificação deve ser completa, ou seja, sem a presença de ésteres de glicerol remanescentes, com alta pureza, sem traços de glicerina, catalisador e excedentes de álcool da reação, além de ter que atender a rigorosas análises (ANP, RESOLUÇÃO ANP N° 7), (ALVES, 2012).

É necessário que o álcool utilizado seja colocado em excesso, para garantir que a reação possua alta conversão. Assim, a escolha do etanol ou metanol se justifica pelo fato de serem economicamente viáveis, apesar de o etanol possuir maior custo que o metanol (PAIVA, 2010). No que se refere ao tipo de catalisador, a reação de transesterificação pode ser conduzida tanto com o uso de catalisadores homogêneos quanto de catalisadores heterogêneos.

Há ainda outros processos para produção de biodiesel, tais como craqueamento térmico, transesterificação enzimática, transesterificação supercrítica e esterificação de borras ácidas. O método de transesterificação é o mais comumente utilizado para promover a alta redução da viscosidade dos óleos vegetais e permitir o seu uso em motores diesel sem problemas operacionais, como a formação de incrustações e depósitos (GERPEN e KNOTHE, 2006).

3.5 TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE HOMOGÊNEA

A transesterificação por catálise homogênea é a mais amplamente utilizada, por ser um processo simples e por obter altas conversões da matéria-prima em produto. É dividida em catálise ácida e catálise básica Paiva (2010). Os catalisadores homogêneos básicos podem ser NaOH, KOH, etc, e os ácidos utiliza-se os de Brønsted-Lowry, como H₂SO₄, HCl, etc.

A catálise em meio ácido é considerado normalmente um processo lento que requer altas temperaturas para atingir a conversão esperada. Tendo em vista que a catálise em meio alcalino é a mais utilizada por ser uma rota mais rápida, sendo economicamente viável e apresentam melhores resultados quanto à velocidade de reação (KIM et al., 2004).

O uso de catalisadores homogêneos apresenta algumas desvantagens, por exemplo, o catalisador encontra-se na mesma fase dos produtos, o que dificulta a sua remoção (SUPPES et al., 2001). Além disso, ainda pode apresentar outros problemas como, corrosão do reator

(catálise ácida), saponificação no meio reacional (catálise básica) e baixa atividade para a transesterificação usando-se álcoois de massa molar mais elevada (OLIVEIRA, 2016).

3.5 TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA

A transesterificação por catálise heterogênea utiliza-se de catalisadores heterogêneos como porfirinas e resinas de troca iônica. Tem a capacidade de reduzir as etapas de purificação do biodiesel e a reutilização do catalisador, permitindo assim uma grande economia do custo de produção (PAIVA, 2010).

No entanto, esses sólidos apresentam menor atividade catalítica quando comparados aos seus similares homogêneos em reação de transesterificação de óleos vegetais. A catálise heterogênea possibilita o uso de álcoois de elevado peso molecular em reação de transesterificação de óleos vegetais, e em alguns casos, conseguem alcançar altos valores de conversão em sistemas, nos quais catalisadores homogêneos são inativos Habert, Borges e Nobrega (2006). Dentre os catalisadores heterogêneos se destacam as aluminas, sílicas carbonatos de metais alcalinos, zeólitas e catalisadores suportados, tais como Na e NaOH em Al_2O_3 Watkins, Lee e Wilson (2004) e Li em CaO (SUPPES et al., 2004).

3.6 ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

No momento atual, os catalisadores de molibdênio suportado em alumina são importantes em vários processos tecnológicos como em processos catalíticos na indústria petroquímica. As aplicações dos óxidos de molibdênio são bastante variadas. Na área de catálise, o óxido de molibdênio é o principal componente de catalisadores de oxidação catalítica e de álcoois e é componente secundário em outros catalisadores de oxidação, como aqueles usados em desidrogenação de alcenos. Embora em muitos desses catalisadores o MoO_3 seja usado em complexas misturas catalíticas, em outros, é usado puro (SOUZA, 2007).

A configuração eletrônica do molibdênio no estado fundamental é $[\text{Kr}]4d^55s^1$, com orbitais semipreenchidos e estáveis. O estado de oxidação mais estável do molibdênio é o (+6), embora o molibdênio também forme compostos em alguns estados de oxidação inferiores, como por exemplo, do (-2) ao (+5). De uma forma similar ao tungstênio, o molibdênio também forma uma grande variedade de óxidos com diferentes estequiometrias. Dentre os óxidos de molibdênio, os mais estudados em processos catalíticos são os MoO_2 , o MoO_3 e os óxidos mistos de molibdênio. O trióxido de molibdênio MoO_3 , apresenta uma coloração

branca e a estrutura cristalina em camadas, a cor branca do MoO_3 é esperada devido ao molibdênio possuir configuração d^0 (SOUZA, 2007).

3.7 BIODIESEL

O uso de óleos vegetais em motores de combustão interna iniciou-se com Rudolf Diesel, utilizando óleo de amendoim em 1900. Razões de natureza econômica levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis à época. Entretanto, na década de 70, o mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como 1º e 2º Choques do Petróleo. Em resposta a estas crises, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia (OLIVEIRA, 2001).

Pela definição da lei nacional número 11.097 de 13/01/2005, o biodiesel pode ser classificado como um combustível alternativo, de natureza renovável, podendo oferecer vantagens sócio-ambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel). Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como: mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (FERRARI, SCABIO e OLIVEIRA et al., 2004).

Há anos vem sendo realizadas experiências com combustíveis alternativos, comprovando a preocupação de pesquisadores, governos e sociedade em geral com o eventual esgotamento das reservas petrolíferas e com a questão ambiental (gases poluentes). É importante ressaltar que há controvérsias entre pesquisadores quanto ao período de esgotamento dessas reservas (RATHMANN et al., 2006). Diante dessa grande problemática causada pelo uso dos combustíveis fósseis, uma das alternativas de combustível renovável para sua substituição é o biodiesel.

No momento atual, o biodiesel destaca-se como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo. Este biocombustível, proveniente de matérias primas renováveis se sobressai em relação aos combustíveis fósseis por ser biodegradável, seguro quando transportado, pouco poluente (baixas emissões de enxofre) e por gerar oportunidade econômica para pequenos e médios produtores rurais (SILVA, 2011). Diversos processos são utilizados para produção de biodiesel, entre estes o mais utilizado é a transesterificação, que fundamenta-se numa reação

química de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O óleo residual utilizado foi o proveniente de fritura, gerado das atividades na lanchonete da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Câmpus de Sumé – PB. Como catalisador foi utilizado o trióxido de molibdênio impregnado em alumina e como agente de alcoólise o metanol.

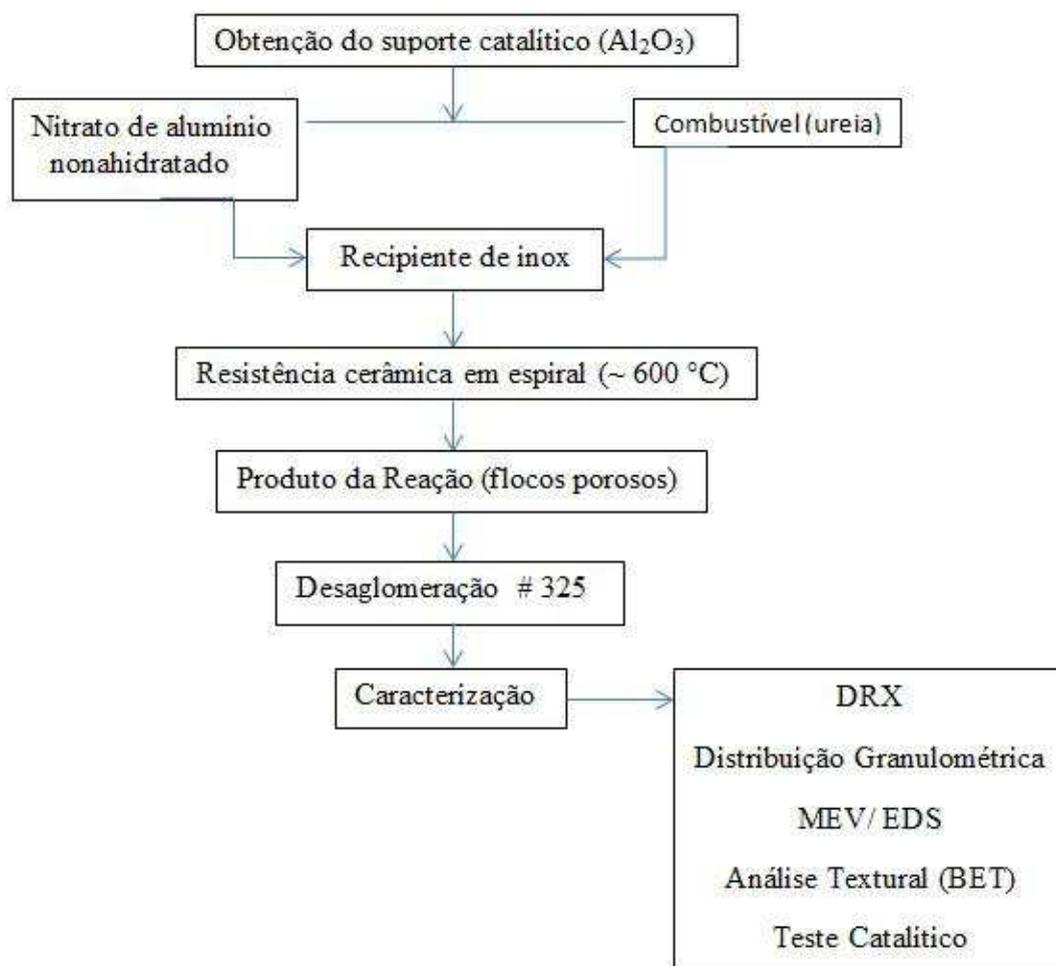
4.2 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Câmpus de Sumé – PB e no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos- LabSMaC da UFCG, Câmpus de Campina Grande – PB.

4.2.1 Síntese dos pós de alumina (suporte catalítico) por reação de combustão

Para a síntese da alumina (Al_2O_3) foi utilizada os seguintes reagentes, todos com grau de pureza acima de 98%: nitrato de alumínio (como agente oxidante) e ureia (como agente redutor) de modo a formar uma solução redox. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores, utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos proposto por Jain, Adiga e Verneker (1981). A mistura redox de nitrato e combustível, preparada de acordo com a estequiometria pré-estabelecida, foi realizada em um recipiente codificado R19 (processo de patente em andamento), o qual possibilita a produção em bateladas de 10g por reação de produto. A mistura dos reagentes foi aquecida diretamente por uma base cerâmica. Após a obtenção das amostras, o produto da reação, na forma de flocos porosos, foi desaglomerado em peneira com malha 325 mesh, e encaminhados à caracterização. De acordo com o fluxograma ilustrado na Figura 2.

Figura 2- Fluxograma do processo de preparação do suporte catalítico (Al_2O_3) obtido por reação de combustão (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).



4.2.2 Impregnação da alumina pelo procedimento de via úmida

Metodologia de Impregnação

O processo de impregnação utilizado foi por dispersão física via úmida Xie e Huang (2006) no preparo do catalisador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para tanto, a fonte precursora do molibdênio foi o trióxido de molibdênio, o qual foi introduzido na alumina (Al_2O_3) na concentração de 30%, por dispersão a úmido, durante o tempo de 1 h.

A impregnação por via úmida consistiu no preparo de uma solução de trióxido de molibdênio (MoO_3) de forma a gerar o catalisador. Para o cálculo de obtenção da massa de molibdênio e, posteriormente, a massa do seu íon, foram utilizadas as Equações 1 e 2, respectivamente. Uma vez determinada a massa do trióxido de molibdênio (MoO_3), esta foi

dissolvida em água para a obtenção de uma solução, a qual será misturada a alumina (Al_2O_3) na proporção de 1:30. A mistura então foi agitada por 1 hora, a temperatura ambiente, sendo, em seguida, a fase líquida evaporada em estufa com circulação de ar a 70°C . Evaporada a fase líquida, o material foi mantido por 3 horas a 110°C . O fluxograma apresentado na Figura 3 ilustra o método de impregnação úmida.

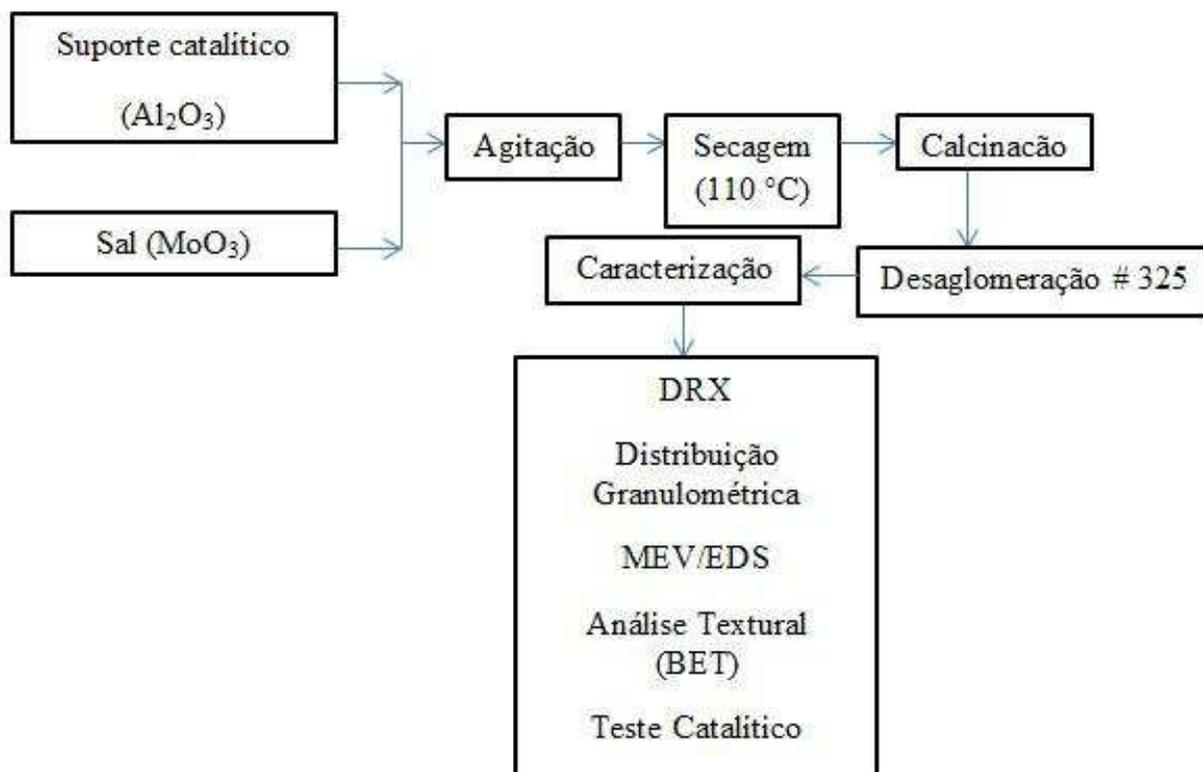
$$P = \frac{m_{\text{MO}}}{m_{\text{MO}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (1)$$

$$m_{\text{OX}} = \frac{m_{\text{MO}}}{P_{\text{MO}}} \quad (2)$$

Onde: m_{MO} (g) é a massa do íon molibdênio; $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (g) é a massa do suporte; P_{MO} é o percentual do íon molibdênio (decimal); P é o percentual do íon a ser impregnada (decimal) e m_{OX} é a massa (g) do precursor do molibdênio a ser pesada.

Obtidos os catalisadores, estes foram calcinados a 500°C por 5 horas sob ar atmosférico, seguindo a sequência de aquecimento de $100^\circ\text{C}/0,5\text{h}$; $200^\circ\text{C}/1\text{h}$; $350^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/5\text{h}$.

Figura 3- Fluxograma do método de impregnação úmida (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).



4.3 CARACTERIZAÇÕES

Caracterizações da alumina (Al_2O_3) e do catalisador ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)

4.3.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é a mais indicada para determinação das fases cristalinas e do tamanho de cristalito dos catalisadores. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) Albers et al (2002), foi utilizado o aparelho da marca Bruker e modelo D2 Phaser. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais da UFCG.

4.3.2 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos cerâmicos. A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Os catalisadores foram caracterizados em um equipamento da marca Malvern modelo Mastersize 2000, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

4.3.3 Análise textural- Adsorção de nitrogênio

A análise textural das amostras foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção das amostras, a área superficial específica, o volume de poros (total e de microporo), o diâmetro de poros e sua distribuição. Para a realização das

análises as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 150 °C por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 350 °C por 4 horas. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados da isoterma de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P0) de 0,05 a 0,30 Brunauer, Emmett e Teller (1938). O diâmetro e a distribuição de poros foram determinados usando o método de BJH Barrett, Joyner e Halenda (1953) e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P0 igual a 0,95. A partir desta técnica também foi determinado o tamanho médio da partícula por meio da Equação 3 proposta por Reed (1938), que considera a partícula como sendo esférica.

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \cdot \rho} \quad (3)$$

onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é densidade teórica (g/cm^3).

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese e Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)

Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para serem analisados, os pós foram distribuídos sobre uma fita de carbono colada no porta-amostra de alumínio, que atuará como meio condutor. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia de raios X, marca Hitachi, modelo TM-1000.

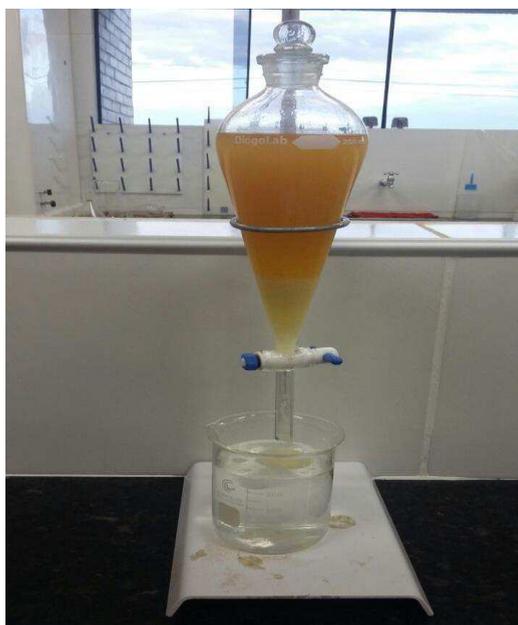
A Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) é uma análise química adicional do MEV, é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. Onde se utiliza um material semicondutor para detectar os raios X e um analisador multicanal, que converte a energia de raios X em uma contagem eletrônica, resultando em um espectro que representa a análise química, identificando e quantificando elementos químicos presentes na amostra (TÉCNICAS DE ANÁLISES, 2016).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste- CERTBIO da Universidade Federal de Campina Grande- UFCG.

4.4 LIMPEZA DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

A metodologia utilizada para a limpeza do óleo residual de fritura foi proposta por Siqueira (2010). Inicialmente, o óleo residual de fritura foi filtrado com auxílio de uma bomba de vácuo em papel de filtro, no intuito de eliminar as impurezas. O próximo passo consistiu na lavagem do óleo, onde se acrescentou 10% de água sobre o volume total para a dissolução de sal e açúcares que pudessem estar presentes no mesmo. Foi deixado sob estas condições por uma semana, em funil de decantação e, posteriormente, realizada uma última filtragem. Como ilustrado na Figura 4.

Figura 4- Processo de filtragem do óleo residual (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).



4.5 TESTES CATALÍTICOS

Para avaliação da atividade catalítica os catalisadores foram testados nas reações de transesterificação do óleo residual de fritura previamente limpo em presença de metanol como agente de alcóolise. Inicialmente foram realizados testes catalíticos exploratórios em condições padronizadas (teste em branco), com a finalidade de verificar a transformação do óleo vegetal em biodiesel (ésteres metílicos). Os testes catalíticos foram conduzidos em um

reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borosilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento e a agitação do sistema foram promovidos por uma placa modelo IKA C-MAG HS 7, e a agitação mediante uma barra magnética de aproximadamente 2,5 cm, conforme a Figura 5.

Figura 5- Reator de aço inox (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).



A reação de transesterificação metílica do óleo residual de fritura, foi conduzida em reator de aço inox acoplado a uma chapa aquecedora em presença dos catalisadores em estudo, temperatura de 160°C, sob agitação constante de 1000 RPM, durante os tempos reacionais de 1, 2 e 3h. Nestas reações típicas foram utilizadas as razões molares de óleo residual de fritura/metanol 1:20, respectivamente, correspondendo a 10g de óleo residual de fritura, 7,41 g de metanol e 0,3g de catalisador (3% em massa). O produto obtido na reação de transesterificação foi lavado com água destilada e centrifugado por 30 minutos numa rotação de 2500 rpm. Por fim, a fase orgânica purificada foi conservada em geladeira, para posterior caracterização.

4.5.1 Caracterização dos Biodieseis

Cromatografia Gasosa

Para a determinação quantitativa da conversão do óleo em biodiesel foi utilizado a técnica da cromatografia gasosa, utilizando um equipamento VARIAN CP–GC equipado com um sistema de injeção capilar, com volume de amostra de 1 μ L. Foi utilizada uma coluna apolar VF-1ms (Factor Four) para determinação de teores de éster, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos. Essa análise foi realizada no LabSMaC- Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos da UFCG.

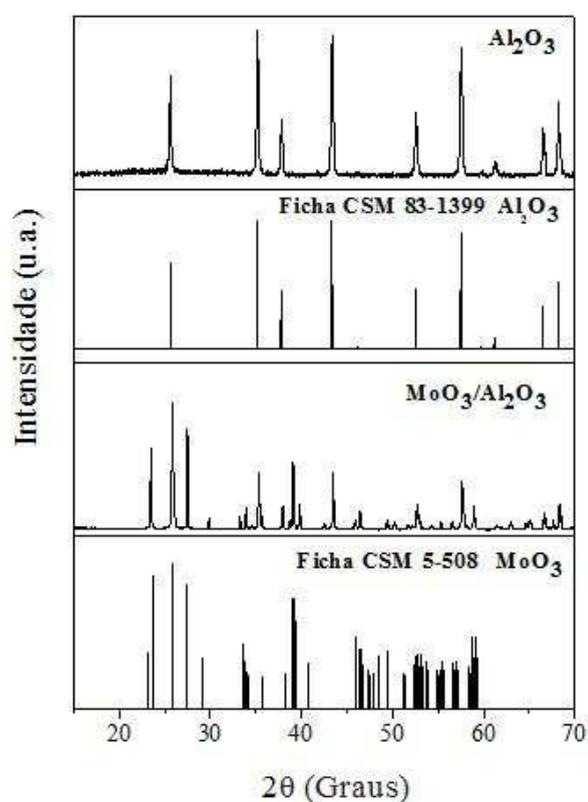
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações dos Catalisadores (suporte catalítico e catalisador):

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 6 ilustra os difratogramas de raios X dos catalisadores de Al_2O_3 , resultantes da reação de combustão e utilizando a impregnação por via úmida, usando como fonte precursora o trióxido de molibdênio.

Figura 6- Difratogramas de raios X do suporte catalítico (Al_2O_3) e do catalisador ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)
(Fonte: PRÓPRIO AUTOR).



Por meio da Figura 6, podemos observar a presença da fase cristalina estável Al_2O_3 (ficha padrão 83-1399). Observa-se também para o processo de impregnação utilizado, que houve a formação da fase cristalina $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ficha padrão CSM 5-508). Quando comparamos os difratogramas do catalisador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ com o catalisador Al_2O_3 , observa-se uma diminuição da intensidade dos picos. Estes resultados estão de acordo com os relatados nos trabalhos de Freitas et al (2014) que utilizou como catalisador iodeto de potássio (KI) suportado em alumina (Al_2O_3) e Silveira, Lira e Menezes (2015) que utilizou matrizes cerâmicas a base de alumina infriltadas com poli (metacrilato de metila) com perspectiva para aplicação em prótese dentária.

5.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

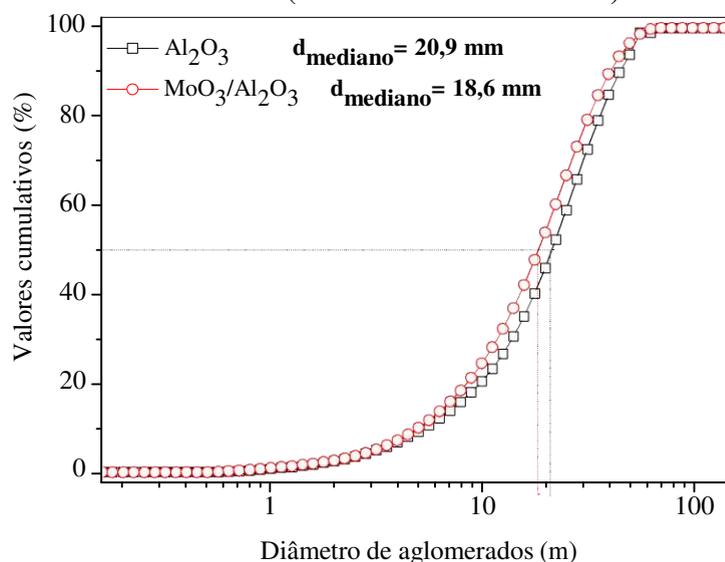
A Figura 7 apresenta os resultados dos diâmetros esféricos equivalentes em função do volume para o suporte catalítico (Al_2O_3) e o catalisador impregnado via dispersão úmida ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Por meio da Figura 7, observa-se que os catalisadores obtidos apresentam uma distribuição de tamanho de aglomerados estreita. Os catalisadores Al_2O_3 e ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) resultam em aglomerados com diâmetro mediano de 20,9 e 18,6 μm , respectivamente.

Quando comparamos o tamanho mediano dos aglomerados do catalisador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ com o suporte catalítico Al_2O_3 , observa-se uma diminuição de 12,36%, isso ocorreu devido a mistura feita durante o processo de impregnação, onde a amostra passou um período de 1h sob agitação, o que ocasionou a diminuição no tamanho mediano dos aglomerados do catalisador.

Figura 7- Distribuição granulométrica do suporte catalítico (Al_2O_3) e do catalisador ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)

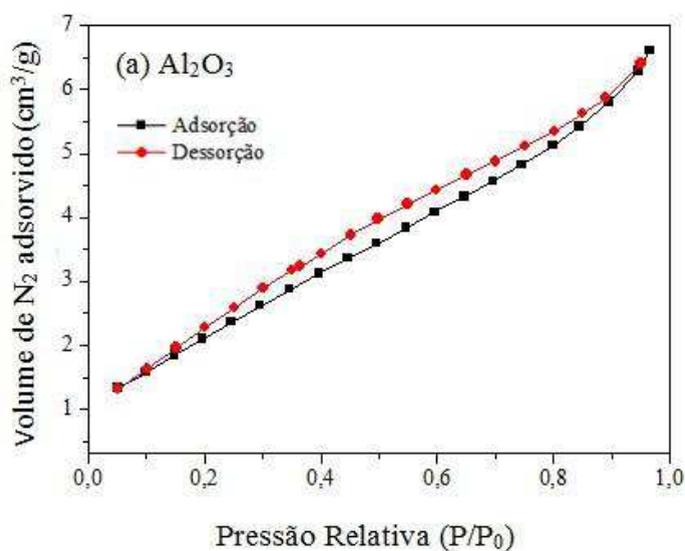
(Fonte: PRÓPRIO AUTOR).

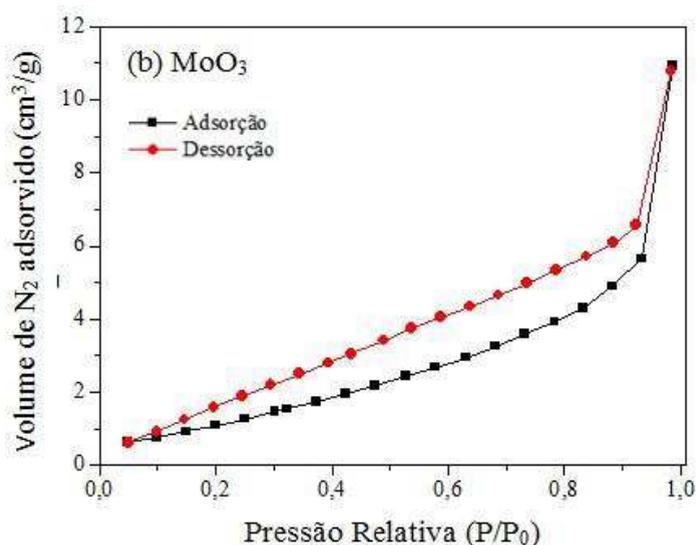


5.3 ANÁLISE TEXTURAL – ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Na Figura 8, encontram-se apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 como resultado da caracterização textural do suporte catalítico (Al_2O_3) e do catalisador ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Figura 8- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio: (a) suporte catalítico (Al_2O_3) e (b) catalisador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).





Todas as isotermas obtidas podem ser classificadas como tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC Sing et al (1985). Isto indica que estes catalisadores são materiais com natureza mesoporosa (diâmetro médio dos poros entre 2 e 50 nm). O loop de histerese apresentados nestas isotermas, em geral entre 0,45 e 0,95 P/P0, é do tipo H3. Este tipo de histerese também revela a presença de poros de dimensão meso que em geral, estão associados a agregados não rígidos de partículas, sendo caracterizada também por apresentarem poros em formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; SING et al., 1985).

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_P), diâmetro de poro (D_P) e tamanho de partícula para os catalisadores estudados.

Tabela 1 - Valores de área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_P), diâmetro de poro (D_P) e tamanho de partícula (D_{BET}), das amostras de Al_2O_3 pura e impregnadas com o MoO_3 , pela técnica de BET.

Catalisadores	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)	* D_{BET} (nm)
Al_2O_3	5,07	0,009	3,41	297
MoO_3/Al_2O_3	5,27	0,029	3,7	286

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

* D_{BET} calculados a partir dos dados de área superficial
Densidade teórica= $3,98g/cm^3$

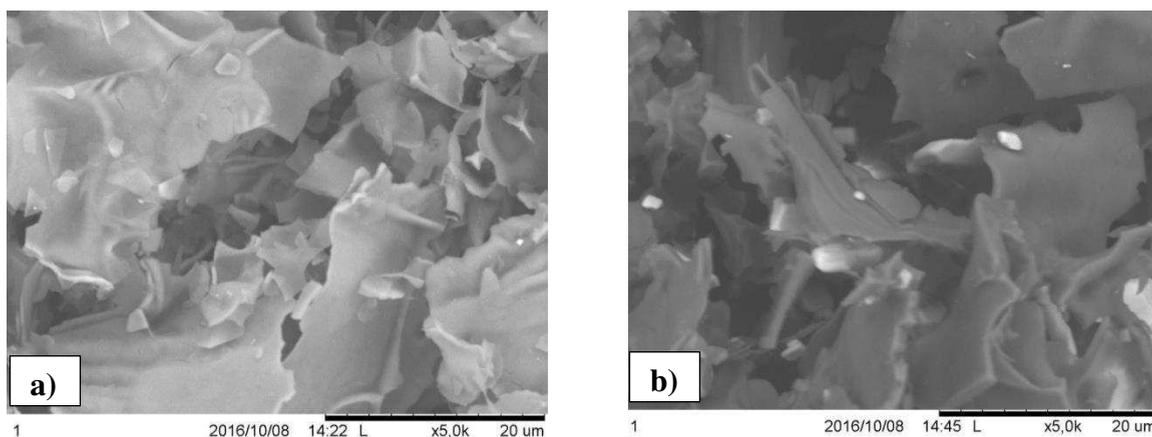
Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que houve um aumento de 2,30% na área superficial específica da amostra impregnada ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) com relação ao suporte catalítico (Al_2O_3). O que pôde ser observado em estudos realizados por HOSTERT (2013), onde houve uma redução na área superficial dos catalisadores envolvidos em seu experimento, esse fato ocorre devido à obstrução dos poros com incorporação dos metais, e conseqüentemente, causando uma diminuição da área superficial específica, após a adição do suporte de Al_2O_3 resultou num acréscimo da área superficial específica.

Por meio da Tabela 1 observa-se que para os catalisadores estudados, o diâmetro médio dos poros está de acordo com a literatura (2,5 e 50 nm). Materiais com este tamanho de poros são considerados materiais mesoporosos, confirmando assim as curvas das isotermas da Figura 8.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (MEV/EDS)

A Figura 9 apresenta as micrografias realizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Figura 9- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do catalisador (a) Al_2O_3 e (b) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fonte: PRÓPRIO AUTOR).



Pode-se observar nas Figuras 9a e 9b, a presença de uma estrutura com aglomerados na forma de placas de tamanho irregulares, finos e porosos, característicos de Al_2O_3 . Na figura 9b, observa-se uma estrutura bem diferenciada da apresentada pela alumina pura (Figura 9a), mostrando que há realmente a presença do MoO_3 no catalisador, o que demonstra que após a impregnação de MoO_3 , a estrutura apresentou uma boa dispersão no suporte de superfície. O

que pode ser comparado com estudo feito por Ramalho et al (2007), onde foi verificado as mesmas características no suporte catalítico (Al_2O_3), a formação de aglomerados na forma de placas irregulares característicos deste material cerâmico.

Tabela 2- Identificação dos elementos químicos presentes nas amostras de Al_2O_3 e $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Amostras	Al_2O_3 (%)	MoO_3 (%)	Impurezas (%)
Al_2O_3	100	–	–
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	99,16	0,84	–

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Ao analisar a Tabela 2, certificou-se a presença de oxigênio e alumina para a amostra pura de Al_2O_3 e para a amostra impregnada $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, constatando a presença de oxigênio, alumina e molibdênio. Como verificaram Barbosa e Rodrigues (2012), que realizaram em seu experimento a síntese e caracterização de alumina para que pudesse ser aplicado como suporte de membrana zeolítica, observou-se que o suporte cerâmico é constituído basicamente de alumina (Al_2O_3), Abreu (2011) observou que as amostras caracterizadas em seu trabalho apresentaram picos de alumínio e oxigênio.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS PRODUZIDOS

5.5.1 Cromatografia gasosa

Tabela 3- Resultados obtidos para a análise cromatográfica das amostras de biodieseis produzidos (porcentagem de éster de cada amostra, com tempo reacional de 1, 2 e 3 horas).

Catalisador	Taxa de Conversão em éster (%) 1h	Taxa de Conversão em éster (%) 2h	Taxa de Conversão em éster (%) 3h
Al_2O_3	79,72	85,85	66,28
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	88,22	93,38	81,43

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

De acordo com os dados obtidos, observou-se que tanto a alumina pura quanto a impregnada apresentaram boa atividade catalítica. Quanto ao tempo, observou-se atividade

crescente até 2h. No tempo de 3h, ocorreu diminuição da atividade catalítica para ambas as amostras, que foi de 66,28% para Al_2O_3 e de 81,43% para $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Assim, é essencial suportar o composto de molibdênio na alumina para produzir as atividades catalíticas para a reação de transesterificação, como observaram Perin e colaboradores (2003), em seus estudos sobre a catálise heterogênea na transesterificação de óleo de mamona e soja, onde foram testados diferentes sistemas catalíticos suportados em sílica e alumina.

6 CONCLUSÕES

1. O método de síntese da reação de combustão se mostrou bastante eficaz, visto que foi possível se obter Al_2O_3 sintetizada por um processo rápido, econômico e bastante eficaz, possibilitando a produção em bateladas de 10g por reação de produto.
2. Foi possível concluir que as impregnações foram realizadas com sucesso, pois não alteraram significativamente a estrutura característica da alumina. Os resultados apresentaram a presença da fase cristalina estável Al_2O_3 e após a impregnação a formação da fase cristalina $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.
3. Houve uma diminuição dos aglomerados com a incorporação do MoO_3 .
4. As caracterizações do produto reacional atestaram a formação de ésteres metílicos com as qualidades estabelecidas pela ANP, podendo classificar o éster metílico obtido com o catalisador impregnado por via úmida como o mais qualificado comparado ao obtido com o catalisador puro Al_2O_3 .

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da α -alumina com tamanho de partículas submicrométrico e manométrico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) Universidade Federal de Ouro preto, Ouro Preto, 2011.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Universidade do Vale do Paraíba- UNIVAP, S. José dos Campos- SP, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n305/a0848305.pdf>. Acesso em: 22 de Setembro de 2016.
- ALVES, C. T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico.** Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- ALVES, A. K. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de alumina para aplicação como suporte de membrana zeolítica.** 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, PR, 2012. Disponível em: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/062/46062654.pdf. Acesso em: 24 de Setembro de 2016.
- BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380, 1953.
- BIZZO, W. A. Geração, distribuição e utilização de vapor. **Apostila de curso** p. 1-17, Faculdade de Engenharia mecânica, Campinas-SP, 2003.
- SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MVM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**. IUPAC Recommendations, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- SOLIMANI, M. R. **Estudo da transferência de calor e obtenção de dados de referência para simulação numérica do sistema de resfriamento de cilindros de trabalho da**

laminação a quente. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

CORDEIRO, V. V.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DIAS, G.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. **Materials Science Forum**, v. 660, n. 61, p. 58-62, 2010.

COUTINHO, J. P.; SILVA, M. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Combustion synthesis of ZnAl₂O₄ catalyst using glycine as fuel for the esterification and transesterification of soybean oil: influence the form of heating. **Eighth International Latin American Conference on Powder Technology**, p. 1840 – 1845, 2011.

DIB, F. H. **Produção de Biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto - gerador.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, São Paulo, 2010.

DABDOUB, M. J. Biodiesel em casa e nas Escolas: Programa coleta de óleos de fritura, 2006. Disponível em: < <http://www.biodieselbrasil.com.br/Livreto%2002-2006.pdf>>. Acesso em: 15 de Agosto de 2016.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; OLIVEIRA, V. S. BIODIESEL PRODUCTION AND ITS USE AT UEPG. **Ciências Exatas da Terra**, v. 10, n. 2, p. 45-52, 2004.

FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of α -Al₂O₃ powders. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 631-636, 2006.

FREITAS, N. L.; SILVA, M. C.; COSTA, N. C. O.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. **Obtenção e caracterização de catalisadores ki/al₂o₃ pelo processo de dispersão física via úmido** In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá, 2014.

FIGUEIREDO, I. L. E.; RIBEIRO, F. **Catalise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion Synthesis of Calcium Aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243-1255, 1996.

GERPEN, V. J.; KNOTHE, G. **Manual de biodiesel**. 1ºEd. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340p.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. E-papers, 1ª Edição, 180p, ISBN 85-7650-085-X, Rio de Janeiro, 2006.

HOSTERT, L. **Caracterização de catalisadores Cu-K₂O/MXOY-Nb₂O₅ (M=Ce, La e Al): Pela técnica de adsorção/dessorção de N₂**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

HE, J.; SCHOENUNG, J. M. Nanostructured coatings. **Materials Science and Engineering A**, v, 336, p. 274-319, 2002.

IMPERE, A. G. D.; FONSECA, M. G.; VELOSSO, M. M. S.; SOARES, T. M. **Relatório de prática experimental de química**. São José dos Campos, 2015. Disponível em: <https://www.passeidireto.com/arquivo/19329459/relatorio---termoquimica-calor-de-combustao-e-calor-de-solidificacao>. Acesso em: 18 de Setembro de 2016.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. A new approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v.40, p 71-79, 1981.

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

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

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

OLIVEIRA, L. B. **Biodiesel: Combustível Limpo para o Transporte Sustentável**. In: RIBEIRO, S.K. Transporte Sustentável: Alternativa para Ônibus Urbanos. Rio de Janeiro, COOPE/UFRJ, 2001.

OLIVEIRA, G. G. **Transesterificação de óleo de soja usando catalisadores heterogêneo e homogêneo em reator micro-ondas**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

OSMARI, T. A. **Cinética da reação de desidratação de etanol em alumina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) Centro de tecnologia, programa de pós-graduação em engenharia de processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria- RS, Brasil 2015.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons**. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PERIN, G.; SACHINI, M.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; JACOB, R. G.; LENARDÃO, E. J.; ANTHONISEN, D. G.; SILVA, S. D. A. **Catálise heterogênea na transesterificação de óleo de mamona e soja**. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2003.

RAMALHO, M. A. F.; COSTA, A. C. F. M.; ANDRADE, H. C. M. A.; JESUS, A. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Catalisadores de ni/al₂o₃-zro₂ preparados por reação de combustão para reforma a vapor de metano. **4º PDPETRO**, Campinas, SP, 2007.

RATHMANN, R.; BENEDETT, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. **Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?** Disponível em: http://sottili.xpg.uol.com.br/publicacoes/pdf/IIseminario/sistemas/sistemas_03.pdf. Acesso em: 06 julho 2016.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

RIBEIRO, A. A. O. **Simulação de processos contínuo e descontínuo utilizando metanol e etanol para a produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ROCHA, A. E. M.; ANDRADE, E. G.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. **Caracterização de pós de Al₂O₃ obtidos por reação de combustão**. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Anais XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Santos – SP, 2006.

SILVA, L. C. M. **Processo de produção de biodiesel e análise de parâmetros de qualidade**. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis e Eficiência Energética) Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico, Bragança, Julho de 2014.

SILVEIRA O. C; LIRA, H. L; MENEZES, R. R. Matrizes cerâmicas à base de alumina infiltradas com poli (metacrilato de metila) com perspectiva para aplicação em prótese dentária, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 77–83 ISSN 1809-8797, Campina Grande, 2015.

SHIBUYA, N. H. **Caracterização e sinterização da alumina ATR de nióbio**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.

SILVA, M. C.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. J. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Estudo da estrutura e morfologia da alumina preparada por reação de combustão usando recipientes de diferentes capacidades de produção In: **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Curitiba, PR, 2012.

SUPPES, G.J.; DASARI, M. A.; DOSCKOCIL, E.J.; MANKADY, P. J.; GOFF, M. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.

SOUZA, A. M. G. P. **Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas**. Tese (Doutorado em Química) Centro de ciências exatas e da terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVEIRA, D. A.; VIEIRA, G. E. G. Emprego do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. **XX Congresso Brasileiro de Química**. Florianópolis, 2014. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa->

east1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1982-16556-170930.pdf. Acesso em: 15 de Outubro de 2016.

SIQUEIRA, W. C. **Utilização de misturas de óleo diesel e óleo de soja reutilizado em um trator agrícola de pneus**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 2010.

SUPPES, G. J.; BOCKWINKEL, K.; LUCAS, S.; MASON, J.B.; HEPPERT, J. A. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, p. 139-146, 2001.

SUPPES, G.J.; DASARI, M. A.; DOSCKOCIL, E.J.; MANKADY, P. J.; GOFF, M. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalyts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.

WATKINS, R.S.; LEE, A. F.; WILSON, K. Li-CaO catalyzed tri-glyceride transesterification for Biodiesel applications. **Green Chemistry**, 6, p. 335-340, 2004.

TÉCNICAS DE ANÁLISES. Disponível em: http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0721806_2012_cap_4.pdf. Acesso em: 07 de outubro de 2016.

TONIOLO, J. C. Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

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