



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS



**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NiO E MoO₃,
SUPPORTADOS EM MCM-41, NA OBTENÇÃO DE BODIESEL
DE ÓLEO DE ALGODÃO**

ADRIANO SANT'ANA SILVA

CAMPINA GRANDE, PB – BRASIL

ABRIL, 2011

ADRIANO SANT'ANA SILVA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADOES DE NiO E MoO₃, SUPORTADOS EM MCM-41,
NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO**

**DIGITALIZAÇÃO:
SISTEMOTECA - UFCG**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Orientadores:

Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva

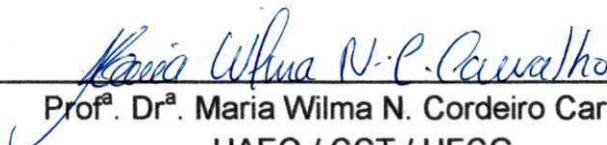
CAMPINA GRANDE, PB – BRASIL

ABRIL, 2011


ADRIANO SANT'ANA SILVA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NiO E MoO₃, SUPORTADOS EM
MCM-41, NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO**


BANCA EXAMINADORA




Prof.^a. Dr.^a. Maria Wilma N. Cordeiro Carvalho
UAEQ / CCT / UFCG
(Orientadora)




Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva
UAEQ / CCT / UFCG
(Orientador)




Prof.^a. Dr.^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
UAEMa / CCT / UFCG
(Examinadora interna)



Prof.^a. Dr.^a. Marta Maria da Conceição
UAE / CES / UFCG
(Examinadora externa)



Pesquisador Dr. Kleber Ricardo de Oliveira Pereira
UAEQ / CCT / UFCG
(Examinador externo)



Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho
DEQ / CTG / UFPE
(Examinador externo)

"Aprendi que não posso exigir o amor de ninguém...
Posso apenas dar boas razões para que gostem de mim...
E ter paciência para que a vida faça o resto..."

(William Shakespeare)

"Deus é puríssima essência. Para os que têm fé nele, Deus simplesmente é."

(Mahatma Gandh)

"Os dois testes mais duros no caminho espiritual são a paciência para esperar o momento certo e a coragem de não nos decepcionar com o que encontramos."

(Paulo Coelho)

CRITICAR É MUITO FÁCIL

Realmente, criticar é muito fácil, o difícil, é fazer algo de melhor... Temos de convir que uma das coisas mais complicadas que existe é saber como fazer críticas, que nem sempre são bem aceitas, e que nem sempre são adequadas ou bem feitas. Também é preciso saber lê-las. Não se pode acreditar em tudo aquilo que se lê. Uma crítica sempre representará uma opinião pessoal. Uma opinião apenas. Não se pode esquecer de que gosto é algo muito subjetivo, dependendo da maneira com que se encara a vida. Assim, algo que alguém considera errado e desaprova outro alguém poderá achar uma maravilha, razão pela qual toda e qualquer crítica deverá ser sujeita ao crivo pessoal de cada um, assim como quem lê deverá sempre procurar fazer uma média com seu próprio julgamento, pois ninguém é dono absoluto da verdade. Devemos tomar cuidado, seja para fazer, seja para receber, seja apenas para ler alguma crítica, sempre tendo presente que existem diversos tipos de críticas. Vamos, portanto, analisar o que está sendo criticado.

Marcial Salaverry

AGRADECIMENTOS

A Deus. Todos os dias Ele tem algo a nos ensinar.

A meus pais. A oportunidade foi bem aproveitada e agradeço muito a vocês por ter chegado até aqui.

A minha esposa Marta Helena, pelo convívio, amizade, paciência e aprendizado. Tua luz guia meu caminho.

Aos orientadores, professora Maria Wilma e professor Flávio, pela confiança, paciência e oportunidade oferecida para o desenvolvimento do projeto.

Aos amigos Ezenildo, Hermeval, Hofsky, Lionete, Jake, Kleberson pelos momentos de descontração e aprendizado.

A professora Ana Cristina da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais pelo suporte em várias análises, sugestões e confiança.

A professora Marta Maria, do Centro de Educação e Saúde Campus de Cuité, pelo apoio no desenvolvimento do projeto e confiança.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, pela oportunidade em desenvolver o projeto.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia Química José Lopes e Nogueira (in memorian).

Aos avaliadores da banca por sua apreciação, disponibilidade de tempo e importantes sugestões.

A CAPES, Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível proveniente de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gordura animal, e que foi proposto como alternativa ao óleo diesel derivado do petróleo. Normalmente, este biocombustível é obtido a partir do óleo de soja, por meio da reação de transesterificação, a qual faz uso de catalisadores homogêneos alcalinos que ao término da reação não são reutilizados e ainda exigem matéria prima refinada e isenta de água. Diante disso, o uso de catalisadores heterogêneos tem-se consolidado cada vez mais no meio acadêmico e industrial pela possibilidade do seu reuso e por permitir o uso de diferentes fontes lipídicas. Ademais, a busca por fontes lipídicas de menor custo, como óleo de algodão, e que não concorram com outros segmentos industriais, como a indústria de alimentos, tornou-se foco atual de diversas pesquisas. Sendo assim, o objetivo desta tese foi sintetizar, caracterizar e avaliar os catalisadores suportados $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ e NiO-MCM-41 nas reações de transesterificação e esterificação, etílica e metílica do óleo de algodão, usando sistema reacional estático. O suporte MCM-41 foi obtido pelo método de síntese a temperatura ambiente. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de dispersão física em três concentrações distintas (1, 3 e 5% em massa) e foram caracterizados por DRX, FTIR, análise textural e EDX. Por meio de um planejamento fatorial 2^3 avaliou-se os efeitos das variáveis independentes: temperatura, razão molar de óleo:álcool e concentração de catalisador, sobre as variáveis dependentes éster e de triacilglicerídeo, na reação de transesterificação. Na reação de esterificação avaliou-se os efeitos destas variáveis sobre a conversão dos ácidos graxos livres em éster. Os resultados de caracterização indicaram que a fase hexagonal da MCM-41 foi obtida e que o procedimento de dispersão física dos óxidos foi viável para síntese dos catalisadores em estudo. Nos testes catalíticos o catalisador 5% $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ apresentou os melhores resultados para a transesterificação etílica e metílica; e esterificação metílica, com conversão de cerca de 53, 48,1 e 78,7%, respectivamente. Para a reação de esterificação etílica o catalisador 3% $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ apresentou o maior conversão, cerca de 67,9%. O catalisador NiO-MCM-41 não apresentou atividade catalítica nas reações estudadas. A temperatura, de acordo com o planejamento experimental foi a variável de maior influência nas reações de transesterificação e esterificação. As reações conduzidas em sistema estático foram viáveis para a obtenção do biodiesel.

Palavras-chave: transesterificação, esterificação, catálise heterogênea.

2.

3.

4.

ABSTRACT

Biodiesel is a biofuel produced from renewable sources such as vegetable oils and animal fat, which was proposed as an alternative to petroleum diesel. Typically, this biofuel is made from soybean oil, by transesterification with alkaline homogeneous catalysts that at the end of the reaction are not reused and still require refined oil. Thus, the use of heterogeneous catalysts has been increasingly in industry by the possibility of its reuse and for allowing the use of different lipid sources. Furthermore, the search for low cost lipid sources, such as cottonseed oil, has become the current focus of several studies. Therefore, the objective of this thesis was to synthesize, characterize and evaluate the catalysts $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ and NiO-MCM-41 in ethyl and methyl, transesterification and esterification reactions of cottonseed oil, using a static reaction system. The support MCM-41 was obtained by synthesis at room temperature. The catalysts were synthesized by the method of physical dispersion in three different concentrations (1, 3 and 5% in weight) and were characterized by XRD, FTIR, EDX and textural analysis. Through a 2^3 factorial design the effects of independent variables: temperature, molar ratio of oil: the percentage of alcohol and catalyst on the dependent variables ester and triglycerides in the transesterification reaction, were evaluated. In the esterification reaction the effects of these variables on the conversion of free fat acid was evaluated. The characterization results indicated that the hexagonal phase of MCM-41 was obtained and the procedure of physical dispersion of the oxides was viable for the synthesis of the catalysts under study. In the catalytic tests the catalyst $5\%\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ showed the best results for the methyl and ethyl transesterification and for methyl esterification, with conversion of about 53, 48.1 and 78.7%, respectively. For the reaction of ethyl esterification, the catalyst $3\%\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ showed the highest conversion, about 67.9%. The catalyst NiO-MCM-41 showed no catalytic activity. The temperature, according to the experimental design, was the variable that most influenced the reactions.

Keywords: transesterification, esterification, heterogeneous catalyst

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Disponibilidade das oleaginosas nas cinco regiões do Brasil.	7
Figura 2.2 - Distribuição nacional do plantio do algodão.	9
Figura 2.3 - Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool.	11
Figura 2.4 - Esquema reacional da reação de esterificação.	11
Figura 2.5 - Esquema reacional da reação de hidrólise lipídica.	12
Figura 2.6 - Perfil estrutural da MCM-41.	25
Figura 2.7 - Fases apresentadas pela MCM, (a) MCM-41 de fase hexagonal; (b) MCM-48 de fase cúbica; (c) MCM-50 de fase lamelar.	25
Figura 3.1 - Esquema da estrutura hexagonal da MCM-41.	37
Figura 3.2 - Visão superior da estrutura hexagonal da MCM-41.	38
Figura 3.3 - Sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.	40
Figura 3.4 - Fluxograma dos testes reacionais dos catalisadores sintetizados.	41
Figura 4.1 - Difratoograma de raios-X da MCM-41 (a) não calcinada e (b) calcinada.	47
Figura 4.2 - Difratoogramas de raios-X do (a) MoO ₃ e do (b) NiO.	48
Figura 4.3 - Difratoogramas de raios-X nas faixas de ângulos (a) 2 a 10° e de (b) 10 a 70°, para o catalisador MoO ₃ -MCM-41 nas 50 concentrações de 1, 3 e 5%.	50
Figura 4.4 - Difratoogramas de raios-X nas faixas de ângulos (a) 2 a 10° e de (b) 10 a 70°, para o catalisador NiO-MCM-41 nas concentrações de 1, 3 e 5%.	51
Figura 4.5 - Espectros de FTIR do suporte MCM-41 (a) não calcinado e (b) calcinado.	56
Figura 4.6 - Espectros de FTIR do (a) MoO ₃ e (b) NiO.	57
Figura 4.7 - Espectros de FTIR (a) da MCM-41 calcinada e MoO ₃ -MCM-41, nas concentrações de 1, 3 e 5%, e (b) detalhe do espectro.	58
Figura 4.8 - Espectros de FTIR do suporte calcinado e NiO-MCM-41, nas concentrações de 1, 3 e 5%, e (b) detalhe do espectro.	59
Figura 4.9 - (a) Isotermas de adsorção de N ₂ (b) e distribuição de poros do	

suporte MCM-41.....	60
Figura 4.10 - (a) Isotermas de adsorção de N ₂ e (b) distribuição de poros de MoO ₃ -MCM-41, obtido nas concentrações de 1, 3 e 5%.....	61
Figura 4.11 - (a) Isotermas de adsorção de N ₂ e (b) distribuição de poros de NiO-MCM-41, obtido nas concentrações de 1, 3 e 5%.....	62
Figura 4.12 - Valores médios de conversão obtidos nas reações de transesterificação (a) etílica e (b) metílica.....	65
Figura 4.13 - Valores médios de conversão obtidos nas reações de esterificação (a) etílica e (b) metílica.....	65
Figura 4.14 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o éster na reação de transesterificação metílica com 5%MoO ₃ .MCM-41.....	69
Figura 4.15 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o triacilglicerídeo na reação de transesterificação metílica com 5%MoO ₃ .MCM-41.....	71
Figura 4.16 - Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos para o percentual de (a) éster e (b) triacilglicerídeos na reação de transesterificação etílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	73
Figura 4.17 - Curvas de nível obtidas para o éster na reação de transesterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO ₃ .MCM-41.....	74
Figura 4.18 - Curvas de nível obtidas para o triacilglicerídeo na reação de transesterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO ₃ .MCM-41.....	74
Figura 4.19 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o éster na reação de transesterificação etílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	76
Figura 4.20 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o triacilglicerídeo na reação de transesterificação etílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	77
Figura 4.21 - Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos para (a) éster e (b) triacilglicerídeos	

na reação de transesterificação etílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	80
Figura 4.22 - Curvas de nível obtidas para o éster na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	80
Figura 4.23 - Curvas de nível obtidas para o triacilglicerídeo na reação de transesterificação etílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	81
Figura 4.24 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre a conversão na reação de esterificação metílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	83
Figura 4.25 - Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos para conversão na reação de esterificação metílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	85
Figura 4.26 - Curvas de nível obtidas para a conversão na reação de esterificação metílica 5%MoO ₃ -MCM-41.....	86
Figura 4.27 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre a conversão na reação de esterificação etílica com 3%MoO ₃ -MCM-41.....	88
Figura 4.28 - Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos para conversão na reação de esterificação etílica com 3%MoO ₃ -MCM-41.....	89
Figura 4.29 - Curvas de nível obtidas para a conversão na reação de esterificação etílica com 3%MoO ₃ -MCM-41.....	90
Figura 8.1 - Tipos de isotermas que podem ser observadas na caracterização textural.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Níveis reais e codificados das variáveis de entrada para as reações de transesterificação e esterificação.....	42
Tabela 3.2 - Matriz do planejamento experimental 2^3 realizado para as reações de transesterificação.....	43
Tabela 3.3 - Níveis reais e codificados das variáveis de entrada para a reação de esterificação metílica.....	44
Tabela 3.4 - Matriz do planejamento experimental 2^3 realizado para as reações de transesterificação.....	44
Tabela 4.1 - Parâmetros cristalográficos do suporte, calcinado e não calcinado, e dos catalisadores sintetizados pelo método de dispersão física.....	53
Tabela 4.2 - Análise semi-quantitativa do suporte calcinado e dos catalisadores sintetizados, expressos em óxidos.....	55
Tabela 4.3 - Resultados obtidos na análise de DRX e na caracterização textural do suporte calcinado e dos catalisadores $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ e NiO-MCM-41 obtidos nas concentrações em estudo.....	63
Tabela 4.4 - Matriz do planejamento 2^3 com os valores reais e codificados e as respostas éster e triacilglicerídeos, obtidos na transesterificação metílica do óleo de algodão com $5\%\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$	68
Tabela 4.5 - Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para éster na transesterificação metílica com $5\%\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$	72
Tabela 4.6 - Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para o triacilglicerídeo na transesterificação metílica com $5\%\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$	73
Tabela 4.7 - Matriz do planejamento 2^3 com os valores reais e codificados e as respostas éster e triacilglicerídeos, obtidos na transesterificação etílica do óleo de algodão com $5\%\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$	75
Tabela 4.8 - Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para éster na transesterificação etílica com $5\%\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$	79

Tabela 4.9 - Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para o triacilglicerídeo na transesterificação etílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	79
Tabela 4.10 - Matriz do planejamento DCCR com os valores reais e codificados e a resposta conversão, obtidos na e esterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	82
Tabela 4.11 - Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para a conversão na reação de esterificação metílica com 5%MoO ₃ -MCM-41.....	85
Tabela 4.12 - Resultados da ANOVA para o modelo de índice de acidez aplicado aos dados experimentais da esterificação metílica do óleo de algodão.....	87
Tabela 4.13 - Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para a conversão na reação de esterificação etílica com 3%MoO ₃ -MCM-41.....	89
Tabela 8.1 - Resultados da ANOVA, referentes ao testes catalíticos, obtidos para a reação de esterificação metílica.....	120
Tabela 8.2 - Resultados da ANOVA, referentes ao testes catalíticos, obtidos para a reação de esterificação etílica.....	120
Tabela 8.3 - Resultados da ANOVA, referentes ao testes catalíticos, obtidos para a reação de transesterificação metílica.....	120
Tabela 8.4 - Resultados da ANOVA, referentes ao testes catalíticos, obtidos para a reação de transesterificação etílica.....	121

LISTA DE SIGLAS

a, b, ... h	Níveis estatísticos obtidos por meio de comparação de média, pelo teste de Tukey
ALPO	Aluminofosfato
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
B100	Biodiesel puro
B3	3% de biodiesel e 97% de diesel mineral
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CTMABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
EN	European Normative (Normativa Européia)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier
H β	Zeólita beta acidificada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Files
P.A./A.C.S	Padrão analítico/American Society of Chemistry (Sociedade Americana de Química)
UV/HPLC	Ultravioleta/High performance liquid chromatograph (cromatografia líquida de alta performance)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO GERAL.....	2
1.1.1. Objetivos específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Uso de óleos vegetais como combustível.....	5
2.2. Fontes lipídicas para produção de biodiesel.....	6
2.3. Óleo de algodão.....	8
2.4. Biodiesel.....	10
2.5. Obtenção do biodiesel.....	11
2.5.1. Efeito da temperatura.....	13
2.5.2. Tipo de álcool e razão molar óleo:álcool.....	15
2.5.3. Agitação da mistura e tempo da reação.....	16
2.5.4. Teor de água.....	17
2.5.5. Tipo e quantidade de catalisador.....	18
2.6. Catalisadores para obtenção de biodiesel.....	19
2.7. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41.....	24
2.8. Métodos de incorporação do metal ao suporte.....	27
2.9. Planejamento experimental.....	30
3. MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1. Matéria-prima.....	35
3.2. Síntese do suporte e dos catalisadores.....	35
3.3. Caracterização do suporte e dos catalisadores.....	36
3.3.1. Difração de raios-X e fluorescência de raios-X por energia dispersiva.....	36
3.3.2. Análise textural.....	38
3.3.3. Espectroscopia por infravermelho.....	39
3.4. Testes catalíticos.....	39
3.5. Planejamento experimental.....	41
3.5.1. Reação de transesterificação.....	42
3.5.2. Reação de esterificação.....	43
3.5.3. Análise dos dados e avaliação do modelo.....	45
3.6. Caracterização dos produtos reacionais.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

4.1. Caracterização do suporte e catalisadores	48
4.1.1. Difração de raios-X	48
4.1.2. Fluorescência de raios-X por energia dispersiva	54
4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho	55
4.1.4. Análise por adsorção de nitrogênio	60
4.2. Seleção dos catalisadores	64
4.3. Planejamento fatorial 2^3 para transesterificação	67
4.3.1. Transesterificação metílica	67
4.3.2. Transesterificação etílica	75
4.4. Planejamento fatorial 2^3 para esterificação	81
4.4.1. Esterificação metílica	81
4.4.2. Esterificação etílica	86
5. CONCLUSÕES	92
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS	94
7. REFERÊNCIAS	96
8. ANEXOS	120

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel, atualmente, 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.

Além destas vantagens, o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes fontes lipídicas, que de maneira geral, resumem-se em gordura animal e óleos vegetais degomado ou usado, tais como óleo de soja, mamona, babaçu, algodão, etc.

No tocante a região Nordeste, o uso do óleo de algodão como fonte lipídica representa uma nova oportunidade ao grande, médio e pequeno produtor rural pelo fato desta cultura ser adaptada às condições climáticas da região. Somado a isso, tem-se o óleo de algodão como um subproduto visto que a fibra desta cultura apresenta-se como produto principal e maior valor agregado.

A obtenção do biodiesel pode ser categorizada, de acordo com o tipo de catalisador, nas rotas reacionais homogênea, heterogênea e não catalítica. Além disso, do ponto de vista reacional, podem ser empregadas as reações de hidroesterificação, transesterificação e esterificação na obtenção do biodiesel.

Atualmente, o método mais utilizado comercialmente, na obtenção de biodiesel, faz uso de catalisadores homogêneos alcalinos, como por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH) e potássio (KOH), por meio da reação de transesterificação. O uso destes catalisadores nesta reação se deve, principalmente, à sua elevada eficiência ao seu baixo custo.

Entretanto, a aplicação destes catalisadores é limitada devido à formação de emulsão, ocasionada pela neutralização dos ácidos graxos livres presente na fonte lipídica, e devido à grande quantidade de efluentes gerada após a etapa de lavagem do biodiesel bruto.

Ademais, para o uso de catalisadores homogêneos na reação de transesterificação faz necessário o uso de uma fonte lipídica de baixa acidez, e tal exigência encarece os custos de processamento e limita o uso de outras fontes

Introdução

lipídicas como gordura animal, óleo de fritura, resíduo da extração de óleo vegetal, etc.

Por outro lado, o emprego de catalisadores heterogêneos não apresenta tais limitações, pelo fato de não formar emulsões durante a lavagem do biodiesel, facilitando a separação da fase biodiesel, glicerol e catalisador. Possibilitam também, a redução de custos com energia e água, baixa geração de efluentes, reuso dos catalisadores, inserção de fontes lipídicas residuais (óleo de fritura, gordura animal, etc.) (DI SERIO *et al.*, 2006) e permitem o uso de outras vias reacionais, como a reação de esterificação.

Frente aos inúmeros problemas encontrados na obtenção de biodiesel pela rota catalítica homogênea, o emprego de catalisadores heterogêneos ácidos, básicos e enzimáticos, apresenta-se como alternativa viável em virtude da capacidade de reuso, ser de fácil separação, não produzem emulsões, etc.

A peneira mesoporosa MCM-41 diante disso apresenta forte potencial como catalisador em virtude de sua elevada área superficial ($> 700\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e diâmetro de poro ($> 2 \text{nm}$) o que o torna um excelente suporte para íons e óxidos metálicos, além de permitir o acesso dos substratos reacionais aos sítios ativos do catalisador.

Por apresentar distribuição de mesoporos altamente ordenados, a MCM-41 oferece a possibilidade de incorporação de metais em sua estrutura. A introdução destes metais melhora a estabilidade hidrotérmica e produz sítios ácidos ou básicos ativos, que por sua vez ampliam o campo de aplicação deste material.

Outro ponto importante no estudo dos processos reacionais de obtenção de biodiesel refere-se à presença do grande número de variáveis tais como temperatura, razão molar óleo e álcool, percentual de catalisador, presença de água, agitação, etc. e à ampla faixa de valores envolvidos. O uso de ferramentas estatísticas como o planejamento experimental além de viabilizar a avaliação destas variáveis, permite a definição das melhores condições reacionais em que a obtenção do biodiesel será máxima.

1.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e avaliar a aplicação da peneira mesoporosa MCM-41 impregnada com trióxido de molibdênio (MoO_3) e óxido de níquel (NiO), na reação

de transesterificação e esterificação de óleo de algodão, e otimizar os processos reacionais por meio de planejamento experimental.

1.1.1. Objetivos específicos

1. Sintetizar e caracterizar o suporte MCM-41 e os catalisadores MoO_3 -MCM-41 e NiO-MCM-41 com três níveis de concentração (1, 3 e 5%);
2. Avaliar a aplicação dos catalisadores NiO-MCM-41 e MoO_3 -MCM-41 nas reações de transesterificação e esterificação do óleo de algodão pela rota metílica e etílica;
3. Selecionar o catalisador com melhor atividade catalítica sobre as reações de transesterificação e esterificação metílica e etílica do óleo de algodão em sistema reacional estático;
4. Definir a concentração mínima do(s) metal(ais) no suporte MCM-41 para a execução das reações de transesterificação e esterificação metílica e etílica do óleo de algodão;
5. Estudar a influência das variáveis temperatura, razão molar de óleo:álcool e percentual de catalisador sobre as reações de transesterificação e esterificação metílica e etílica do óleo de algodão por meio da aplicação de planejamento experimental;
6. Determinar as condições mínimas para a execução das reações de transesterificação e esterificação etílica e metílica do óleo de algodão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Uso de óleos vegetais como combustível

O uso de óleos vegetais como combustível data do final do século XIX, quando Rudolf Diesel criou o primeiro motor de ignição por compressão. Entretanto, com o desenvolvimento da indústria do petróleo e o advento de seus derivados de baixo custo, a idéia de se aplicar óleos vegetais em motores de ignição por compressão foi substituída pelo óleo diesel.

O óleo diesel destaca-se por ser uma “ferramenta” essencial na economia de vários países, pois o mesmo é utilizado como comburente em veículos, navios, trens, etc., os quais escoam parte da produção da indústria e agricultura.

No Brasil os seguimentos de transporte ferroviário, metroviário, rodoviário (carga e passageiros) e aquaviário apresentaram consumo médio de óleo diesel na casa dos 16 bilhões de reais (BRASIL, 2005a), sendo o transporte rodoviário o principal responsável pela circulação de mercadorias no país.

Todavia, a frequente oscilação no preço do barril de petróleo e de seus derivados, como também, a crescente demanda mundial por combustíveis fósseis, tem aumentado o interesse da comunidade empresarial e científica em usar fontes lipídicas como substituto aos combustíveis fósseis (WANG *et al.*, 2006).

Visando a substituição parcial ou plena do óleo diesel, a utilização de óleos vegetais foi enfocada por Anon (1982) que estudou a aplicação de óleo de fritura filtrado, Adams *et al.* (1983) analisou aplicação do óleo de soja degomado e Ramadhas *et al.* (2005) estudaram a aplicação de óleo das sementes de seringueiras. Entretanto, estes autores observaram problemas em curto e longo prazo, por exemplo, deposição de cinzas no motor, entupimento do bico injetor, perda de potência, elevado ponto de névoa, entre outros.

Harwood (1984) cita que em curto prazo podem ser observados problemas quanto à solidificação do óleo a baixas temperaturas, formação de gomas e entupimentos na injeção e em longo prazo, podem ser verificadas deposição de cinzas de carbono, desgaste excessivo do motor, falha no sistema de lubrificação do motor devido a polimerização do óleo, etc.

Peterson *et al.* (1983) relata que os dois maiores problemas associados com o uso de óleos vegetais como combustível referem-se à deterioração do óleo e a combustão incompleta. Além desses problemas, a alta viscosidade dos óleos vegetais e da gordura animal, cerca de 10 a 20 vezes maior que o óleo diesel (DEMIRBAS, 2006), é o principal fator limitante do uso de óleo vegetal.

Conseqüentemente, diferentes métodos foram considerados para reduzir a viscosidade destas fontes lipídicas e dentre estes pode-se citar o método da diluição, processo de microemulsão, craqueamento térmico, esterificação e transesterificação (DEMIRBAS, 2005), sendo os dois últimos métodos os mais utilizados na obtenção do que hoje é denominado de biodiesel.

2.2. Fontes lipídicas para produção de biodiesel

A escolha da fonte lipídica para produção de biodiesel dependerá de diversos fatores, que vão desde os econômicos, passando pelos agrônômicos, até o social. O biodiesel pode ser obtido a partir de óleo de algodão, milho, soja, gergelim, amendoim, pião manso, sebo bovino, banha de porco, gordura de galinha e de peixe, óleo de microalgas, óleo de fritura, gordura hidrogenada, gordura de esgoto, óleo de oiticica, andiroba, copaíba, entre outros.

No entanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades, sejam elas de ordem técnica, econômica e sócio-ambiental, passando inclusive por importantes aspectos agrônômicos, tais como: (a) o teor de óleo; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agrônômico e demais aspectos relacionados ao ciclo de vida da cultura; (d) a atenção a diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da cultura (sazonalidade); (f) sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo a diferentes condições edafoclimáticas; e (g) as vantagens sócio-ambientais que possa oferecer (SAAD, 2005).

Pinto *et al.* (2005) destaca alguns itens importantes que devem ser levados em consideração na seleção da fonte lipídica:

- A matéria graxa não deve competir com outros processos industriais, por exemplo, a matéria-prima não pode competir com a da indústria farmacêutica e de alimentos;

- A fonte lipídica deve ser produzida em larga escala e apresentar baixo custo de produção, por exemplo, óleos vegetais refinados possuem custo elevado, porém baixa escala de produção, o que por outro lado, não acontece com a matéria graxa proveniente de algas e esgotos, que são de baixo custo e possuem maior disponibilidade;
- O percentual de óleo da oleaginosa deve ser considerado na seleção da cultura utilizada.

Gunstone *et al.* (2007) destaca, também, que fontes lipídicas com elevado grau de saturação e insaturação devem ser evitadas. Biodieseis produzidos a partir de gorduras e óleos vegetais muito saturados podem apresentar problemas de solidificação. Por outro lado, fontes lipídicas com níveis elevados de poliinsaturação, especialmente aqueles com mais do que duas duplas ligações, devem ser evitados devido a problemas com oxidação e, posteriormente, com o armazenamento.

No Brasil o tipo de fonte lipídica a ser utilizada dependerá da região em que a produção do biodiesel será iniciada, já que o país se destaca por apresentar condições climáticas e agrícolas distintas (Figura 2.1.).



Figura 2.1 – Disponibilidade das oleaginosas nas cinco regiões do Brasil.

Fonte: Lima (2008).

2.3. Óleo de algodão

O algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.) é uma das mais importantes culturas exploradas no Brasil e no mundo, apresentando-se como ótima fonte de fibra para a indústria têxtil e óleo para a indústria alimentícia, entre outros subprodutos, gerando emprego e renda ao longo de sua cadeia produtiva (KILSON, 2005).

O Brasil no ano de 2005 produziu mais de 4 milhões de tonelada de algodão herbáceo (em caroço) representando assim um valor total de mais de 39 bilhões de reais. A região Centro-Oeste, dentro dessa produção, destaca-se como o principal produtor, com mais de 2 milhões de toneladas, seguido da região Nordeste com mais de 1,5 milhão de toneladas colhidas (BRASIL, 2005a).

No semi-árido nordestino, a cultura do algodão foi e continua sendo uma das principais atividades de grande importância socioeconômico da região, seja na oferta de matéria-prima para a indústria têxtil e oleaginosa, seja na geração de emprego e renda, onde a cultura é explorada em sua grande maioria por pequenos e médios agricultores (BELTRÃO, 1999). Desta forma, a inserção desta cultura na cadeia produtiva de biodiesel pode vir representar uma nova renda para o pequeno e médio agricultor nordestino.

O algodoeiro é uma das plantas mais cultivadas pelo homem sendo sua fibra o principal produto obtido. Os subprodutos do algodão são o óleo, a farinha, a torta, o línter e a casca, que são extraídos da semente ou caroço. A cultura do algodão tem importância sócio-econômica relevante para o Nordeste brasileiro, especialmente, para a região semi-árida e, de maneira particular, para o estado da Paraíba (CAVALCANTI MATA *et al.*, 2004).

Sendo a fibra dessa cultura o produto de principal interesse, a utilização do óleo para a produção de biodiesel se fundamenta no fato desse óleo ser um subproduto da industrialização da fibra e, também, por não afetar diretamente outros seguimentos industriais, como a indústria de alimentos, farmacêutica, etc.

A semente desta oleaginosa contém em média de 14 a 25% de óleo (BELTRÃO, 1999), sendo que sua composição consiste substancialmente de ácidos graxos C-16 e C-18, os quais apresentam não mais do que ligações duplas. Ademais dessas informações, o perfil dos ácidos graxos é tipicamente constituído de

grupos de ácidos oléicos e linoléicos, os quais totalizam quase 75 % dos ácidos graxos (O'BRIEN, 2004).

O óleo de algodão é a terceira matéria prima mais importante para a produção do biodiesel nacional (Figura 2.2), ficando atrás apenas da soja e do resíduo de suínos. Este óleo contribui com 5% dos dois bilhões de litros de óleo que o Brasil usa hoje para a produção de biodiesel, embora a quantidade de óleo produzida pela oleaginosa gire em torno de 14 a 25% (ROYO, 2010).

Apesar disso, a vantagem do óleo de algodão em relação às outras culturas é o preço. O custo para produzir biodiesel a partir do algodão é um dos mais baratos no mundo e o óleo de algodão é mais barato do que o óleo de soja, mamona e girassol (ROYO, 2010).

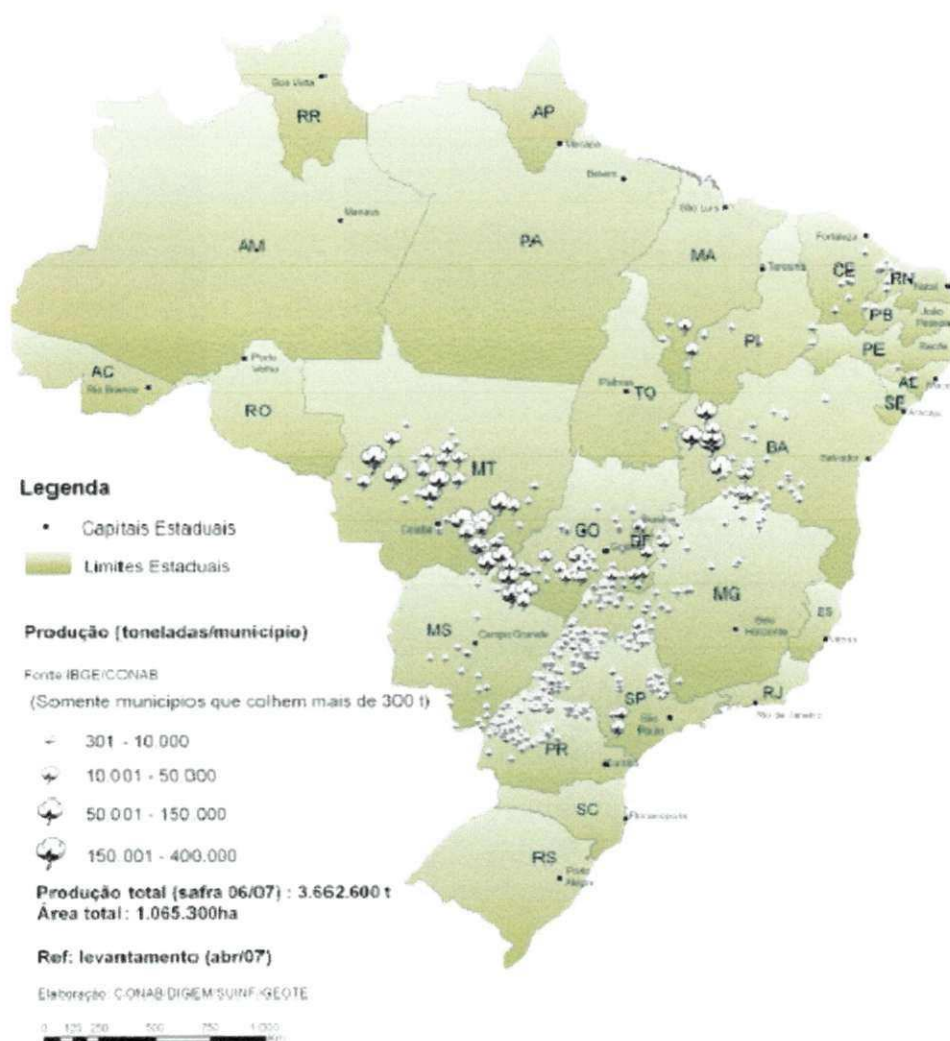


Figura 2.2 – Distribuição nacional do plantio do algodão.

Fonte: Pereira (2010).

2.4. Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como um derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição do óleo diesel (FERRARI *et al.*, 2005; COSTA NETO e ROSSI, 2000).

Esta fonte energética, substituinte do óleo diesel, apresenta vantagens e desvantagens, entretanto os benefícios trazidos por este biocombustível se sobressaem sobre suas desvantagens. Como vantagens Rashid *et al.* (2008) afirmam que o biodiesel apresenta baixa toxidade e elevado ponto de fulgor (temperatura mínima necessária para que o combustível se inflame), reduzida emissão de gases, tais como monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dióxido de enxofre, já que o mesmo é praticamente isento de enxofre.

Como desvantagens podem-se citar o congelamento do biodiesel e suas respectivas misturas quando submetidos baixas temperaturas (<10°C), reduzida densidade de energia e problema de degradação quando armazenado por longos períodos (BALAT e BALAT, 2008). Além disso, podem ser observados problemas referentes ao uso da mistura óleo diesel e biodiesel, quando introduzidas nos motores a diesel. Os hidrocarbonetos presentes no óleo diesel tipicamente formam uma camada de depósitos dentro dos tanques, mangueiras, etc. e as misturas de biodiesel e óleo diesel fazem com que estes depósitos sejam removidos, o que pode causar entupimento nos filtros de combustível (WARDLE, 2003).

Segundo Saad (2005) a grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional, o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores.

Desta forma a introdução do biodiesel como uma fonte alternativa ao óleo diesel, representa um novo nicho econômico aos pequenos e médios produtores rurais, além de elevar o país a uma condição de destaque internacional.

2.5. Obtenção do biodiesel

A obtenção do biodiesel dá-se mediante a utilização de vários procedimentos reacionais, dentre as quais se destacam a transesterificação, esterificação, hidroesterificação e esterificação seguida de transesterificação (KHAN, 2002; SUAREZ *et al.*, 2009).

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado, e este ocorre mediante a mistura de uma fonte lipídica refinada, isto é, de baixa acidez ($< 2 \text{ mg KOH g}^{-1}$) a um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisadores homogêneos e heterogêneos. Como produto final ter-se-á um éster alcoólico e o glicerol (Figura 2.2).

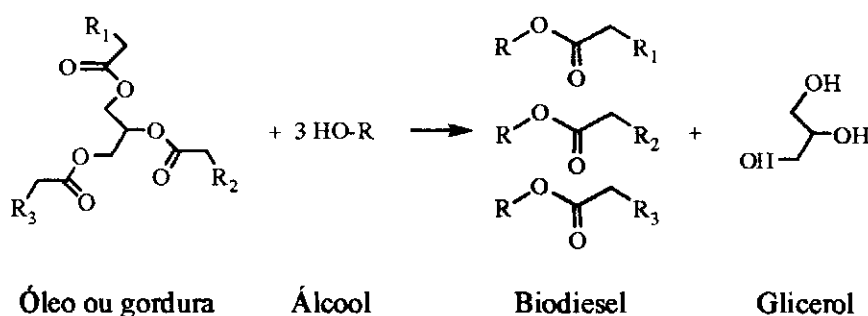


Figura 2.3 – Esquema reacional da transesterificação dos triacilglicerídeos com álcool.

A esterificação (Figura 2.3), por outro lado, consiste na reação de uma fonte lipídica de elevado teor de ácidos graxos, ou seja, óleo não refinado ou usado, com um álcool na presença de um catalisador ácido. Como produto final tem-se éster alcoólico e água.

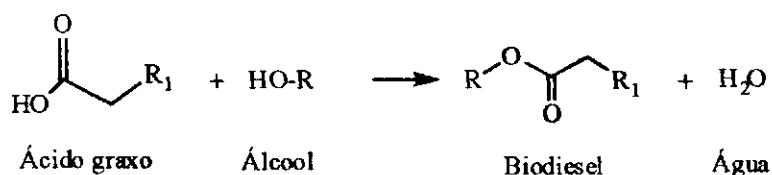


Figura 2.4 – Esquema reacional da reação de esterificação.

Suarez *et al.* (2009) destacam que a presença de ácidos graxos pode prejudicar a reação de transesterificação, quando catalisada por catalisadores

homogêneos básicos. Além disso, estes autores relatam que os triacilglicerídeos apresentam efeito negativo na reação de esterificação. Diante disso, Suarez e seus colaboradores sugerem como alternativa viável, a realização da reação de hidrólise da fonte lipídica seguida da esterificação do produto obtido (hidroesterificação) (Figura 2.4).

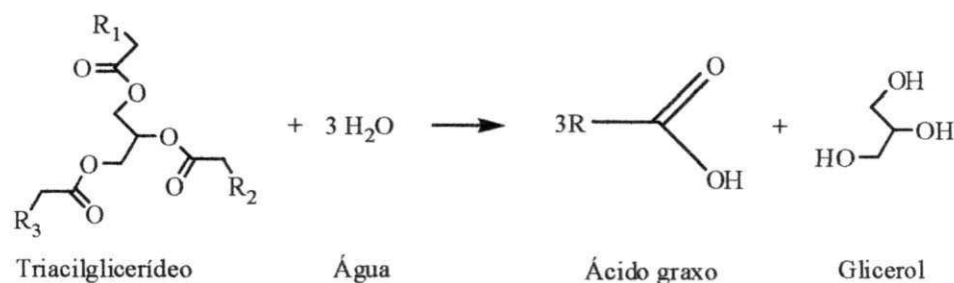


Figura 2.5 – Esquema reacional da reação de hidrólise lipídica.

O processo de hidroesterificação, hidrólise seguida de esterificação, favorece a utilização de matérias primas de qualquer teor de ácidos graxos e umidade: óleos de plantas oleaginosas, resíduos gordurosos industriais, óleos de frituras, subprodutos de refino de óleos vegetais, etc.. Tradicionalmente, os ácidos graxos são obtidos pela saponificação de óleos ou gorduras com hidróxidos de sódio ou potássio, seguidos pela acidificação com ácido mineral, usualmente ácido sulfúrico (SUAREZ *et al.*, 2009; ALENEZI *et al.*, 2009).

A reação de hidrólise acontece na fase orgânica por meio de três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários, resultando em uma molécula de ácido graxo em cada etapa (SUAREZ *et al.*, 2009)..

Basicamente, a diferença entre as reações de esterificação e transesterificação, reside na qualidade da fonte lipídica a ser utilizada. A transesterificação exige fontes lipídicas refinadas (POUSA, 2007), de alto custo agregado, o que encarece o produto final. Por outro lado, a reação de esterificação permite o uso de fontes lipídicas de baixo valor econômico e de elevada acidez, tais como, óleo de fritura e gordura animal.

A esterificação além de agregar valor a fontes lipídicas de baixo valor econômico e, em alguns casos, considerados resíduos contaminantes do meio ambiente, permite a inserção de novas matérias primas na cadeia produtiva do

biodiesel que representarão uma nova fonte de renda para cooperativas, comunidades carentes, pequenos e médios empresários.

No caso das reações de hidrólise seguida de esterificação, não existe a exigência de fontes lipídicas de baixa acidez o que permite o uso de matérias primas como o caso da gordura animal, óleo de fritura, resíduos de extração de óleo, etc. A hidrólise do óleo vegetal elimina primeiramente o glicerol, o qual é obtido com elevada pureza, reduzindo assim custos com sua purificação. A reação de esterificação uma vez conduzida na ausência do glicerol permite, teoricamente, uma maior conversão em ésteres alcoólicos, isto é, em biodiesel.

A obtenção de biodiesel, por meio das reações supracitadas, é realizada mediante o estudo e aplicação, de maneira consciente, de algumas variáveis, das quais citam-se a temperatura, razão óleo:álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo da reação, qualidade da matéria prima, etc. (FREEDMAN *et al.* 1986; FUKUDA *et al.*, 2001).

2.5.1 Efeito da temperatura

A temperatura, normalmente, apresenta-se como a variável de maior influência para as reações de transesterificação e esterificação. A temperatura utilizada nas reações de esterificação e transesterificação pode variar em função do tipo de reação utilizada, catalisador e sistema reacional empregado.

A faixa de temperatura empregada na obtenção do biodiesel pode variar desde a temperatura ambiente até temperaturas acima da temperatura crítica do álcool (>250°C) (ENCINAR *et al.* 2002). A temperatura além de promover elevados percentuais de conversões em biodiesel, também, reduz o tempo em que estas reações são executadas. Entretanto, pouco é informado sobre o efeito variável no meio reacional sobre a qualidade do biodiesel obtido.

De acordo com Çanakçı e Özsezen (2005) a reação de transesterificação pela rota homogênea alcalina ou ácida, geralmente, é realizada em temperaturas próximas a da ebulição do álcool (50 a 70°C), embora elevados índices de conversão sejam alcançados à temperatura ambiente. Este processo ainda pode ser executado também em temperaturas acima de 70°C, podendo variar de 70 a 300°C e até mais.

Liu *et al.* (2007) avaliaram o efeito da temperatura (55 a 65°C), razão molar óleo:álcool (1:6 a 1:18) e o efeito do percentual de catalisador sobre a transesterificação do óleo de soja tendo o óxido de estrôncio como catalisador. Estes autores observaram que a elevação da temperatura de 55 para 65°C resultou no aumento de 33 para 100% de conversão em ésteres metílicos, isso na presença de catalisador em 3%, razão molar óleo:álcool de 1:6 e tempo de reação de 30 minutos.

Encinar *et al.* (2002) ao estudarem a transesterificação etílica via rota homogênea do óleo de *Cynara cardunculus*, também avaliaram o efeito da temperatura (25, 50 e 75°C), tipo de catalisador (NaOH e KOH), percentual de catalisador (0 a 1,5%) e razão molar de óleo:álcool (1:3 a 1:15). Neste estudo os autores verificaram que a elevação da temperatura de 25 para 75°C resultou no aumento do percentual de conversão de 91 para 94%, tendo como razão molar 1:9, 1% de NaOH como catalisador.

Entretanto, nem sempre aumento de temperatura da reação resulta em maiores ganhos, isto é, em processos em que as enzimas lipases são empregadas a elevação da temperatura culmina na redução da atividade dessa enzima e, conseqüentemente, em baixas conversões em ésteres alcoólicos. Este comportamento é relatado por Iso *et al.* (2001), quando estudaram a transesterificação etílica de óleo de açafrão e trioleína, e avaliaram o efeito da temperatura (40 a 70°C), do conteúdo de água (0 a 1%) e o efeito de enzimas de diferentes microrganismos. Ao elevarem a temperatura para 70°C observaram após 25 horas de reação conversão de 40%, diferentemente das temperaturas de 50 e 60°C, as quais resultaram conversões superiores a 96%. Por outro lado, a 40°C foi constatado conversões de cerca de 80%, para a lipase proveniente do microrganismo da *Pseudomonas fluorescens*.

Srivastava e Prasad (2000) reportam que o aumento da temperatura possui efeito negativo no percentual de conversão da reação. Contudo, esta afirmação entra em contradição quando a transesterificação em condições supercríticas é empregada. Nestas condições a temperatura do álcool empregado encontra-se acima da sua temperatura crítica.

Han *et al.* (2005) ao estudarem a transesterificação metílica de óleo de soja com razão molar óleo:álcool de 1:24, na faixa de temperatura de 200 a 310°C constataram elevados percentuais de conversão, acima de 95%, quando a faixa de

temperatura utilizada ficou entre 260 e 310°C. Ainda neste estudo, Han e seus colaboradores observaram para as temperaturas de 280, 290, 300 e 310°C quase 100 % de conversão foi obtida em menos de 5 minutos.

Demirbas (2008a) ao avaliar a transesterificação metílica do óleo de algodão nas temperaturas de 230 e 250°C, com razão molar óleo:álcool de 1:41 obtiveram conversões superiores de 70 e 98%, respectivamente, em menos de 10 minutos.

2.5.2. Tipo de álcool e razão molar óleo:álcool

Sendo as reações de transesterificação e esterificação reversíveis, uma quantidade mínima de álcool é requisitada para que a reação tenda à formação do biodiesel, assim a razão molar de óleo e álcool utilizado nestes processos reacionais destaca-se como uma variável de suma importância na obtenção de biodiesel.

Do ponto de vista estequiométrico, a reação de transesterificação exige a presença de 3 moles de álcool frente a 1 mol de óleo, por outro lado, a reação de esterificação, exige 1 mol de álcool para cada 1 mol de ácido graxo. Entretanto, do ponto em vista, de se garantir um percentual de conversão elevado (> 95%), faz-se necessário ampliar os valores da razão molar de óleo:álcool de cerca de 1:6

Todavia, uma razão de óleo e álcool muito elevada (> 1:15) pode interferir na separação do produto final do glicerol, no caso da reação de transesterificação. Por outro lado, para a reação de esterificação pode ocorrer a hidrólise parcial do éster obtido ao término da reação. Além disso, o excesso de co-produto, glicerol e água, pode forçar a reação a formação de ácidos graxos, comprometendo assim a produção do biodiesel (MEHER *et al.*, 2006a).

Encinar *et al.* (2002) ao estudarem a etanolise do óleo de alcachofra utilizaram uma razão molar de óleo:álcool entre 1:3 e 1:15, com 1% de hidróxido de sódio, a 75°C por 2 horas. A conversão, para as razões molares de 1:3 a 1:12, aumentou de 62,1 para 94,5%, respectivamente. Entretanto, ao utilizarem a razão molar 1:15 constataram uma redução na conversão para 89,8 %, e tal fato os autores atribuíram à dificuldade na separação do glicerol do biodiesel bruto. Em quantidades superiores a razão molar 1:15 pode ocorrer a solubilização do glicerol no álcool o que dificulta a separação.

Além da razão molar óleo:álcool, o tipo de álcool utilizado deve ser levado em consideração nas reações de esterificação e transesterificação. Do ponto de vista

comercial, os alcoóis metílicos e etílicos são os mais utilizados para a produção de biodiesel. Contudo, o propanol, butanol, entre outros, podem ser utilizados na obtenção do biodiesel.

Conforme Demirbas (2008b) quanto maior a cadeia molecular do álcool utilizado nas reações de esterificação e transesterificação menor conversão em biodiesel. Quando a cadeia molecular aumenta a quebra da molécula do triacilglicerídeo, em éster e glicerol, é menos eficiente. Atualmente, o metanol é álcool mais utilizado na obtenção do biodiesel, em virtude de seu baixo custo e facilidade de obtenção, entretanto, buscar a viabilização do etanol na cadeia produtiva do biodiesel, fundamenta-se no fato do Brasil ser um dos maiores produtores mundiais deste álcool e na baixa toxicidade do álcool etílico frente ao metanol.

Contudo, o etanol encontra alguns problemas no processo produtivo, pois segundo Meher *et al* (2006b) os ésteres etílicos apresentam maior dificuldade de formação quando comparados com os ésteres metílicos, o biodiesel produzido do etanol possui a viscosidade cinemática maior que o biodiesel produzido de metanol, etc.

Durante a reação de transesterificação pode haver a formação de emulsões, devido a não miscibilidade do etanol e metanol com os triacilglicerídeos. Contudo, no caso da transesterificação conduzida na presença de metanol, a emulsão é rapidamente quebrada, formando assim as duas fases distintas (glicerol e éster metílico) ao término da reação. Por outro lado, a transesterificação conduzida na presença de etanol a emulsão é muito estável, o que dificulta a separação e purificação dos ésteres (Ma *et al.*, 1998).

2.5.3. Agitação da mistura e tempo da reação

Na reação de transesterificação e esterificação os reagentes, inicialmente, formam duas fases distintas, uma vez que o etanol e metanol são imiscíveis com os triacilglicerídeos ou ácidos graxos. A velocidade com que o meio reacional é agitado influencia diretamente na conversão destes em ésteres alcoólicos (Ma *et al.*, 1998).

Meher *et al.* (2006a) conduziram a reação de transesterificação o óleo de *Pongamia pinnata* com três velocidades (180, 360 e 600 rpm) e constataram a 180

rpm que a reação foi incompleta, conversão inferior a 80%, e a 360 e 600 rpm o percentual de conversão foi o mesmo, cerca de 95%.

Geralmente a taxa de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres alcoólicos aumenta à medida que o tempo de reação se prolonga. Esse efeito foi observado por James *et al.* (2007) ao estudarem a cinética de transesterificação do óleo de algodão.

Contudo, algumas reações conduzidas na ausência de agitação tem-se apresentado promissoras. Silva *et al.* (2010) ao estudarem as reações de hidrólise e esterificação do óleo de algodão na presença de catalisador heterogêneo 5%MoO₃-MCM-41 obtiveram elevados percentuais de conversão. A hidrólise conduzida neste estudo foi realizada a 220°C por 2 horas, tendo razão molar de óleo:água de 1:15, e com 2% de catalisador. Ao término da reação o índice de acidez do óleo de algodão foi 290 vezes superior ao valor inicial de 0,22 mg KOH g⁻¹. Por outro lado a reação de esterificação metanólica foi conduzida a 160°C por 2 horas, com razão molar de 1:9, e 2% de catalisador. Neste estudo, a conversão foi superior a 80%.

Leite *et al.* (2010a) também utilizaram um sistema reacional sem agitação na esterificação do óleo de soja a 160°C por 2 horas, razão molar óleo:álcool de 1:9, e 2 % de catalisador de aluminofosfato SAPO-5 impregnado com 8% de trióxido de molibdênio (MoO₃-SAPO-5). No estudo, Leite e seus colaboradores obtiveram 59% de conversão, partindo de uma mistura lipídica com acidez inicial de cerca de 25% em ácido oléico.

2.5.4. Teor de água

Na reação de transesterificação a presença de água sob a forma de umidade e ácidos graxos livres são parâmetros determinantes na viabilidade do processo, pois estes produzem efeitos negativos como a formação de sabão, desativação do catalisador, comprometimento do desempenho do catalisador, baixa conversão, reações inversas, entre outros (DEMIRBAS, 2006).

Por outro lado, na esterificação os triacilglicerídeos e a água colaboram, respectivamente, com a formação de glicerol, e hidrólise do éster obtido, minimizando a produtividade da reação.

Contudo, em algumas reações catalisadas por enzimas a presença de água pode apresentar efeito benéfico. Iso *et al.* (2001) ao estudarem a transesterificação

da trioleína com a lipase da *Pseudomonas fluorescens* empregando conteúdo de umidade de 0 a 1% observou maior conversão na faixa de 0,2 a 0,4%.

Kaieda *et al* (2000) estudou o efeito do teor de água (0 a 6 mL) na reação de transesterificação do óleo de soja na presença da lipase regioespecífica, proveniente da *Rhizopus orizae*. No estudo desenvolvido por Kaieda e seus colaboradores na transesterificação o aumento do conteúdo de água promoveu aumento da conversão em biodiesel de 10 a 80%.

2.5.5. Tipo e quantidade de catalisador

Para que a alcoólise de óleos vegetais e/ou gordura animal ocorra mais rapidamente tem-se a necessidade do uso de catalisadores. Os catalisadores utilizados para este tipo de reação compreendem os catalisadores homogêneos (alcalinos e ácidos) e heterogêneos (zeólitas, lipases) sendo o primeiro tipo citado o mais empregado.

Apesar disso, a utilização do catalisador está diretamente ligada a qualidade da matéria graxa empregada na produção do biodiesel. Para os catalisadores homogêneos alcalinos, exige-se que o teor de ácidos graxos livres da matéria graxa esteja abaixo de 2 mg KOH g⁻¹. Caso contrário, quando o teor de ácidos graxos livres é muito elevado o emprego de catalisadores homogêneos ácidos se faz necessário.

A produção de biodiesel utilizando catalisadores homogêneos alcalinos se destaca por apresentar elevada seletividade e alto percentual de conversão, além disso, pequenas quantidades de catalisadores são empregadas na reação. A reação de transesterificação ocorre aproximadamente 4000 vezes mais rápida na presença de catalisadores alcalinos, do que catalisado com a mesma quantidade de catalisadores ácidos (DI SERIO *et al.*, 2008).

Entretanto, Han *et al.* (2005) relatam que as reações de transesterificação catalisadas por ácidos ou bases, requerem tempo para consumo dos reagentes e um complicado sistema de separação do produto do catalisador, o que resulta em altos custos e gastos com energia, exigindo desta forma o estudo de novos métodos para a separação do produto do catalisador.

Kansedo *et al.* (2009) relatam que no método homogêneo a recuperação do catalisador é bastante difícil em virtude de sua solubilização no álcool, o que resulta

na perda de material útil. O sistema homogêneo apresenta vários problemas os quais levam a baixa conversão na reação.

Junto a essas constatações, tem-se as reações paralelas de hidrólise e saponificação, as quais resultam na formação de sabão, o que dificulta e eleva custo de separação do catalisador do produto final (FREEDMAN *et al.*, 1986).

Kim *et al.* (2004) relatam ainda que uma grande quantidade de água residuária é produzida no processo de separação e purificação do biodiesel quando este é obtido pela rota homogênea.

Segundo Abreu *et al.* (2004) os sistemas heterogêneos são bastante ativos em álcoois de alto peso molecular, atingindo conversões maiores que 95%, e, além disso, não levam à corrosão e nem à formação de emulsões (sabões), tomando o processo de separação mais fácil.

Suppes *et al.* (2004) ao estudarem a transesterificação do óleo de soja na presença de ETS-10, faujasitas e catalisadores metálicos, verificaram, para as temperaturas de 60, 120 e 160°C, para o ETS-10 rendimentos superiores a 80%.

Portanto, o desenvolvimento de processos reacionais que resultem em menores danos ao meio ambiente e que possuam baixo custo, vem fortalecendo o processo de transesterificação com catalisadores heterogêneos.

2.6. Catalisadores para obtenção de biodiesel

A transesterificação e esterificação são reações que podem ser executadas na ausência de catalisadores, sejam estes homogêneos ou heterogêneos. Entretanto, o tempo e o custo energético envolvidos, para a finalização destas reações, as tomam inviáveis (OTERA e NISHIKIDO, 2010).

De acordo com Rutz e Janssen (2008) vários são os catalisadores que podem ser utilizados na reação de transesterificação e esterificação: materiais alcalinos e ácidos (homogêneos ou heterogêneos), compostos de metais de transição, silicatos, a enzima lipase, etc.. Todavia, os catalisadores homogêneos ácidos e básicos possuem maior preferência, em virtude de seu baixo custo e elevado percentual de conversão.

Pelo seu menor custo e maior conversão obtida, os catalisadores homogêneos alcalinos (KOH, NaOH, etc.) são comumente empregados na

transesterificação. Porém, a aplicação destes exige meio reacional isento de água e uma fonte lipídica de baixa acidez, isto é, refinada.

Por outro lado, a reação de esterificação faz uso de ácidos minerais bastante corrosivos, como o sulfúrico e o clorídrico, os quais exigem tempo e consumo de energia. A matéria-prima a ser utilizada poderá ser oriunda de resíduos lipídicos (óleo de fritura, gordura de abatedouro, etc.), óleos não refinados, entre outros

O ponto negativo, quanto ao uso de catalisadores homogêneos na obtenção de biodiesel encontram-se nas limitações da infraestrutura a ser utilizada, na qualidade da matéria prima, nos custos com energia e insumos, geração de efluentes, etc..

Os catalisadores homogêneos são normalmente limitados a processos em batelada, o que acarreta na adição de etapas no processo de produção, as quais requerem tempo e custo. Estas etapas incluem pré-tratamento do óleo, no caso da transesterificação, separação do biodiesel do glicerol bruto, neutralização dos efluentes gerados, etc. (JOTHIRAMALINGAN e WANG, 2009). No caso da reação de esterificação, o uso de ácidos minerais fortes, como ácido clorídrico e/ou sulfúrico, poderá comprometer a infraestrutura da indústria, devido ao ataque destes ácidos aos reatores e tubulações (RAMOS *et al.*, 2008)

Diante disso, vários são os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na obtenção do biodiesel, e conforme Yan *et al.* (2010), estes podem ser classificados em catalisadores heterogêneos sólidos básicos e ácidos. Por sua vez, no que diz respeito a sua natureza química podem ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou Brønsted.

Segundo Di Serio *et al.* (2008), os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos podem ser classificados em catalisadores de Lewis ou Brønsted, embora em muitos casos os dois tipos de sítios possam estar presentes, o que dificulta avaliar a relativa importância destes.

Muitos óxidos metálicos, incluindo os óxidos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e óxidos dos metais de transição, foram aplicados na obtenção de biodiesel. Estes óxidos ainda podem apresentar características de catalisadores Lewis ou Brønsted (ZABETI *et al.*, 2009). Somado aos óxidos metálicos tem-se ainda os materiais zeolíticos, argilas, heteropoliácidos, resinas básicas e ácidas, etc. que

também podem apresentar sítios de Lewis ou Brønsted (HATTORI, 2004; YAN *et al.*, 2010).

Os óxidos dos metais de transição têm sido amplamente aplicados na obtenção do biodiesel, e em virtude disso vários estudos foram conduzidos com a aplicação direta do óxido ou ancorados a um suporte.

Jittiputi *et al.* (2006) estudaram a aplicação de vários óxidos metálicos (ZrO_2 , ZnO , SO_4^{2-}/SnO , SO_4^{2-}/ZrO_2 , KNO_3/ZrO_2) na transesterificação metílica dos óleos de palma e de coco. Neste estudo, a reação foi conduzida a $200^\circ C$, com 1% de catalisador, por 2 horas e razão molar de óleo álcool de 1:6. Os resultados desta pesquisa revelaram percentuais de conversão acima de 90,3% para a reação conduzida com o óleo de palma na presença dos catalisadores SO_4^{2-}/SnO e SO_4^{2-}/ZrO_2 . Por outro lado, para o óleo de coco observou-se conversões de 80,6 e 86,3% para o SO_4^{2-}/SnO e SO_4^{2-}/ZrO_2 , respectivamente. Embora estes catalisadores apresentem perfis ácidos, os autores não correlacionaram a natureza química e nem a área superficial destes catalisadores.

Aranda *et al.* (2009) avaliaram a aplicação de vários catalisadores, zeólitas beta ($H\beta$) e HZSM-5, óxido de nióbio, ácido sulfônico de polinaftaleno (PSA) e modernita, na esterificação metílica e etílica de uma mistura de ácidos graxos. Os autores constataram elevado percentual de conversão para o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e o ácido sulfônico de polinaftaleno (PSA), em especial para a reação conduzida na presença de metanol. Os autores observaram, conversões de 82 e 80% para Nb_2O_5 e PSA, respectivamente, a $130^\circ C$, 1 hora de reação, 2% de catalisador e razão molar óleo:álcool metílico de 1:3. A elevada conversão foi atribuída a elevada acidez e área superficial dos catalisadores Nb_2O_5 (área superficial = $80\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; acidez = $0,60\text{ mmol gcat}^{-1}$) e PSA (área superficial = $140\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; acidez = $1,82\text{ mmol gcat}^{-1}$). Contudo, observou-se que a zeólita beta (área superficial = $453\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; acidez = $0,61\text{ mmol gcat}^{-1}$) apresentou força ácida próxima a do óxido de nióbio, e tal constatação não justificou totalmente o comportamento sugerido.

Mello *et al.* (2011) estudaram a aplicação de óxido de estanho (SnO) (área superficial = $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; acidez = 3 mV), alumina (Al_2O_3) (área superficial = $119\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; acidez = 3 mV), alumina dopada com óxido de estanho ($(Al_2O_3)_8(SnO)$) (área superficial = $22\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; acidez = 130 mV) e alumina dopada com óxido de zinco

$((\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{ZnO})_2)$ (área superficial = $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; acidez = 70 mV), na esterificação metílica do óleo de soja. A reação foi realizada a 160°C , com razão molar de 1:3, 1% de catalisador, durante 1 hora. Os autores constataram melhor desempenho para os catalisadores Al_2O_3 e SnO , com respectivas conversões de 69 e 74%. Embora, no estudo, os catalisadores Al_2O_3 e SnO apresentem mesma força ácida, a superioridade catalítica de Al_2O_3 foi atribuída à maior área superficial. Todavia, ao se analisar $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})$ e $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{ZnO})_2$ observa-se que estes apresentam área superficial maior que SnO . Ademais, os autores não relacionaram a força ácida dos catalisadores com as conversões obtidas.

A zircônia dopada com óxido de tungstênio (WO_3) (10-30%) foi aplicada na esterificação metílica de uma mistura de óleo de soja e ácido oléico, e o estudo resultou em conversões entre 80 e 94% em uma faixa de temperatura de 75 e 200°C (PARK *et al.*, 2010). As reações foram conduzidas com o percentual de catalisador de 1 a 3,7% e razão molar de 1:9. Segundo os autores, os elevados percentuais de conversão obtidos foram em virtude da elevada força ácida apresentada pelos catalisadores. Entretanto, não definiram quais sítios ácidos, Brønsted ou Lewis, predominavam e se existia alguma relação entre a área superficial e o percentual de conversão. Park e seus colaboradores concluíram que, o teor de 20% de WO_3 na estrutura da zircônia foi o que apresentou melhor resultado, cerca de 93% de conversão em ésteres metílicos, e tal constatação foi atribuída a força ácida do catalisador.

Di Serio *et al.* (2006) estudaram a transesterificação metílica do óleo de soja na presença de hidrotalcita (CHT), hidrotalcita dopada com óxido de magnésio e dois tipos de óxidos de magnésio provenientes da calcinação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$. No estudo, os autores constataram maior percentual de conversão (> 90 %) para a hidrotalcita sem óxido, mesmo esta apresentando força básica inferior aos demais catalisadores. Os autores atribuíram este fato à presença de largos poros (>> 20 Å), os quais permitiram o acesso dos reagentes (óleo e álcool) aos sítios ativos.

Macedo *et al.* (2006) estudaram a transesterificação metílica do óleo de soja na presença de Al_2O_3 , Al_2O_3 dopada com óxido de estanho $((\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{SnO}))$ e óxido de zinco $((\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{ZnO}))$. As reações foram conduzidas a 60°C por 4 horas na presença de 0,5 % de catalisador e razão molar óleo:álcool de 1:6. No estudo, os

autores concluíram que a Al_2O_3 dopada com SnO e ZnO apresentaram percentuais de conversão acima de 80%, mesmo com menor área superficial e força ácida. Para o catalisador Al_2O_3 o percentual de conversão foi cerca de 30 %. No estudo, ainda, não houve correlação entre área superficial, força ácida e o percentual de conversão em biodiesel.

Com base nisso, verifica-se que existe uma grande dificuldade em correlacionar área superficial, força ácida ou básica do catalisador, tipo de óxido (alcalino, alcalino terroso, transição, etc.) e suporte, com o percentual de conversão em biodiesel. Mesmo assim, as informações apresentadas são precursoras para outras pesquisas que visam obter e definir quais catalisadores (óxidos metálicos e suportes) são ideais na obtenção de biodiesel. Portanto, ainda faz-se necessário avaliar experimentalmente a atividade e a viabilidade de alguns suportes (zeólitas, argilas, materiais mesoporosos, óxidos, etc.) e de óxidos metálicos, na obtenção de biodiesel.

O trióxido de molibdênio (MoO_3) e o óxido de níquel (NiO) são óxidos de metais de transição, que podem apresentar tanto sítios ácidos de Lewis o quanto de Brønsted, e tal característica, teoricamente, permite o uso destes na obtenção de biodiesel. Estes óxidos são amplamente empregados na indústria química em vários tipos de reações, tais como hidrodessulfurização (REN *et al.*, 2008), hidrogenação (NARES *et al.*, 2009), hidrogenitrogenação, hidrocraqueamento, etc. (ZHAO *et al.*, 1996). Em virtude destas características químicas, a aplicação destes óxidos, como fases ativas, na obtenção de biodiesel apresenta-se como uma opção viável para a indústria de biocombustíveis.

Em estudos realizados (UMBARKAR *et al.*, 2006) verificou-se que a adição e o aumento da concentração do trióxido de molibdênio na estrutura de SiO_2 promoveu o aparecimento de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Hsu *et al.* (2009) ao introduzirem óxido de níquel à estrutura da MCM-41 observaram sítios ácidos de Lewis de força fraca e intermediária e nenhum sítio ácido de Brønsted.

A presença destes sítios ácidos em MoO_3 e NiO permite inferir que, teoricamente, a adição destes óxidos metálicos a estrutura de um suporte catalítico promoverá a reação de transesterificação e esterificação.

Conforme Di Serio *et al.* (2008) os catalisadores ácidos de Brønsted são mais ativos principalmente nas reações de esterificação enquanto os catalisadores ácidos

de Lewis são mais ativos nas reações de transesterificação. Por outro lado, Narasimharao *et al.* (2007) afirmam que para a reação de esterificação os ácidos de Lewis podem ser mais preferidos do que os ácidos de Brønsted para a reação de esterificação, principalmente, pelo fato de evitar a desidratação do álcool e a racemização causada pelo ácido de Brønsted.

Em estudo realizado por Sreeprasanth *et al.* (2006) com complexos metálicos a base ferro e zinco, observou-se a presença de sítios ácidos fortes de Lewis e nenhum de Brønsted. Estes autores obtiveram tanto para a reação de esterificação quanto transesterificação conversões superiores a 90%.

Diante das controvérsias existentes, sobre quais sítios ácidos, Lewis ou Brønsted, e forças básicas ou ácidas são ideais para a reação de transesterificação e esterificação, faz-se necessário avaliar, do ponto de vista reacional, a aplicação do trióxido de molibdênio e o óxido de níquel na reação de esterificação e transesterificação.

2.7. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41

Os materiais mesoporosos representam uma nova classe de sólidos que possuem tamanhos de poroso uniformes (1,5 e 40 nm), ampla área superficial (até $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e estruturas que podem ser modificadas de diversas formas. Estes materiais são de grande interesse na indústria química, principalmente para a catálise (CORMA *et al.* 1995).

Wan e Zhao (2009) agrupam os materiais mesoporosos em dois tipos de estrutura, os materiais mesoestruturados 2D e 3D. Os materiais mesoestruturados 2D apresentam simetria hexagonal e são os mais fáceis de se produzir, sendo a MCM-41, FSM-16, SBA-3 e SBA-15 os mais importantes. Estes materiais por sua vez apresentam uma estrutura hexagonal compacta de poros cilíndricos, pertencente ao grupo espacial $p6mm$ (Figura 2.5). Por meio de micrografias pode-se constatar duas características: estruturas hexagonais acompanhado de um sistema de canais e tubos paralelos quando visto de modo perpendicular à direção dos canais.

As mesoestruturas 3D podem apresentar vários tipos de fases estruturais, destacando-se a hexagonal compacta (SBA-2, SBA-7 e SBA-12) (HUO *et al.*, 1996), cúbica compacta (SBA-2, SBA-7) (ZHAO *et al.*, 1998), cúbica bicontínua (MCM-48,

FDU-5, KIT-6) (LIU *et al.*, 2002), cúbica simples (SBA-1, SBA-6, AMS-10 e SBA-11) (SAKAMOTO *et al.*, 2002), cúbica de face centrada (FDU-12) (KLEINTZ *et al.*, 2003) e cúbica de corpo centrado (SBA-16) (HAN *et al.*, 2004). Dentre os mais variados materiais mesoporosos a MCM-41, MCM-48 e a SBA-15 são os materiais mais estudados e aplicados em testes catalíticos.

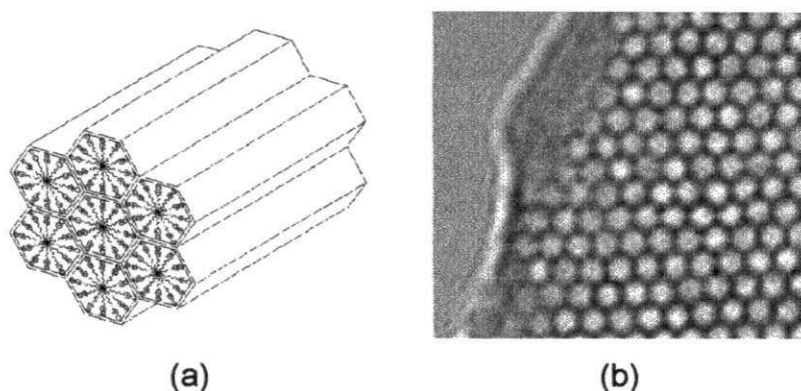


Figura 2.6 – Perfil estrutural da MCM-41, (a) perfil estrutural e (b) micrografia.

Fonte: Wan e Zhao (2009).

Por volta do ano de 1993 pesquisadores da empresa Mobil Oil Corporation obtiveram uma nova família de materiais, os mesoporosos, os quais apresentam tamanhos e formato de poros definidos e ajustáveis. A esta família foi denominado o nome de M41S (Mobil 41:Synthesis) (KRESGE *et al.*, 1992).

A tecnologia de síntese de peneiras moleculares da família M41S foi revolucionária no quesito da sua concepção, isto é, por meio de moléculas tensoativas de cadeia longa foi possível promover o efeito de direcionamento de formação da estrutura destes materiais. Até então se utilizava pequenas moléculas orgânicas, como o amônio quaternário (BECK *et al.*, 1992).

A família M41S é composta por três tipos de fases, a MCM-41, MCM-48 e a MCM-50. A MCM-41 apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal. A MCM-48 apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo (Figura 2.6).

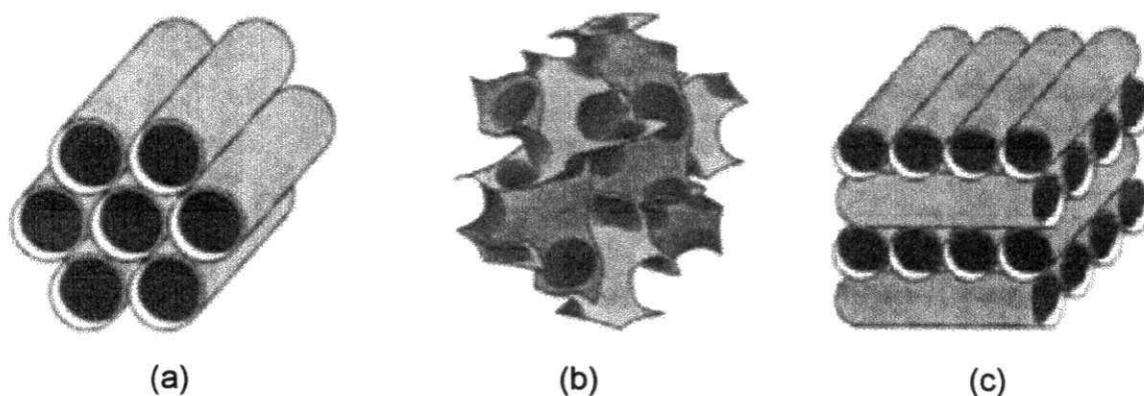


Figura 2.7 – Fases apresentadas pela MCM; (a) MCM-41 de fase hexagonal; (b) MCM-48 de fase cúbica, e (c) MCM-50 de fase lamelar.

Fonte: Corma *et al.* (1995).

Devido às suas características peculiares, tais como ampla superfície interna uniforme e a facilidade do controle do diâmetro de poros, a MCM-41 tem-se apresentado mais viável para a aplicação na catálise do que a MCM-48 e MCM-50 (CROMA *et al.*, 1995).

De acordo com Alfredsson e Anderson (1996) a MCM-50 sofre colapso quando calcinada para a remoção do tensoativo entre as camadas de sílica. A MCM-48 apresenta maior potencial de uso em catálise, pois seu sistema de poros tridimensional a torna menos sensível a bloqueios. No entanto, estes mesmo autores destacam que sua síntese ocorre em condições mais limitadas que a MCM-41.

Os aluminossilicatos microporosos são bastante aplicados na indústria química, pois apresentam propriedades catalíticas apreciáveis, com alta estabilidade térmica e hidrotérmica, alta área superficial, acidez (Brønsted e Lewis), dentre outras (BECK *et al.*, 1992).

Entretanto, o diâmetro de poros e o conseqüente efeito de peneiramento molecular nestes materiais apresentam-se como uma das possíveis limitações para sua utilização no processamento de moléculas de alto peso molecular, neste caso as longas moléculas de triacilglicerídeos e/ou ácidos graxos presentes nas matérias lipídicas, matérias primas utilizadas na obtenção de biodiesel.

A MCM-41 apresenta muitas vantagens sobre materiais microporosos, quando estão envolvidos compostos de moléculas relativamente grandes. Entre suas principais características, que lhe conferem um grande potencial de uso em catálise, está a sua elevada área superficial ($> 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume poroso ($> 0,5$

mL g⁻¹), diâmetro de poro definido e variável (2 a 10 nm) e superior estabilidade térmica (CASTRO, 2009).

2.8 Métodos de incorporação do metal ao suporte

Os catalisadores sólidos, basicamente, consistem de dois ou mais componentes: o suporte e uma ou mais fases ativas, que são os principais responsáveis pela atividade catalítica. O suporte catalítico age como o veículo da fase ativa, isto é, este permite que os reagentes envolvidos na reação cheguem até a fase ativa do catalisador. Além disso, maximiza a área superficial da fase ativa, por meio do espalhamento das partículas da fase ativa sobre sua superfície. A fase ativa, normalmente, pode constituir de 0,1 a 20% do catalisador sob a forma de pequenas partículas cristalinas (1 a 50 nm). Estas partículas por sua vez são obtidas mediante a incorporação de íons ou óxidos metálicos (alcalinos e alcalinos terrosos, metais de transição, etc.), heteropoliácidos, complexos de metais de transição, complexos orgânicos, aminas, etc., à estrutura do suporte (MOULIJN *et al.*, 1993).

Geralmente, o suporte catalítico é tido como inativo cataliticamente, no entanto, muitos suportes, por exemplo, Al₂O₃, silico-aluminofosfato SAPO-5, TiO₂, zeólita Y e β-Y, etc., quando sintetizados apresentam na sua estrutura a vacância de elétrons as quais proporcionam atividade catalítica. Por outro lado, alguns suportes, como o aluminofosfato ALPO, MCM-41, MCM-22, etc. necessitam da inserção de uma fase ativa na sua estrutura para que possam ser aplicados como catalisadores.

A MCM-41, neste caso, pode ser um material inativo cataliticamente ou pode apresentar sítios ácidos muito fracos, o que exige a introdução de uma fase ativa, para que venha apresentar propriedades ácidas ou básicas (Lewis ou Brønsted) (ZHAO *et al.*, 1996).

Para este propósito, a fase ativa, neste caso o metal, deve estar em uma forma suficientemente dispersa, que resulte em uma alta área superficial específica e conseqüentemente em uma máxima atividade específica. Os métodos mais freqüentemente usados na deposição do componente ativo sobre a superfície de um suporte são a impregnação, troca iônica, dispersão física, deposição-precipitação, co-precipitação, entre outros (CHE *et al.*, 1999; MOULIJN *et al.*, 1993).

De todos os procedimentos conhecidos, a troca iônica com íons de metal de transição é o mais amplamente utilizado baseado no comportamento intrínseco das

zeólitas. O procedimento consiste na reposição de um íon por meio de uma interação eletrostática da superfície do suporte com um íon de outra espécie. Um suporte contendo um íon A é adicionado a um volume de uma solução contendo o íon B, o qual gradualmente vai penetrando no suporte substituindo o íon A. O íon A, com o tempo, é transferido para a solução até que haja o equilíbrio entre os íons (CHE *et al.*, 1999).

A co-precipitação é uma técnica muito empregada, e nesta ocorre a co-precipitação do catalisador e suporte ao mesmo tempo, e por esse processo, geralmente, o produto calcinado é constituído por uma grade mista. Para um grande número de catalisadores, e especialmente em larga escala, a co-precipitação pode ser bastante atrativa e aplicável a uma série de processos catalíticos comerciais, tais como reforma à vapor, hidrogenação, oxidação do butano, etc. Este processo também é considerado mais difícil e ainda requer um controle preciso das condições de preparo e, conseqüentemente, uso de equipamentos especializados (LOK, 2009).

A deposição-precipitação é um método genérico de adição de metais, óxidos metálicos, sulfetos metálicos, hidróxidos metálicos, como pequenas partículas, na estrutura do suporte. A deposição do metal é realizada por meio de uma reação química em fase líquida. Esta reação leva a formação de um composto metálico de baixa solubilidade na fase líquida utilizada. Sendo assim, a precipitação que se segue ocorre exclusivamente na superfície do suporte catalítico (JONG, 2009).

Um dos métodos de preparação de catalisadores mais utilizados é a impregnação de um suporte poroso com uma solução de um componente ativo (WINJNGAARDEN *et al.*, 1996). A impregnação consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que, num passo subsequente, é seco para remover o solvente absorvido (CAMPANATI *et al.*, 2003). O contato da solução é dirigido pela estrutura porosa do suporte, de forma que a quantidade de componente ativo incorporado no suporte dependa da concentração da solução, e da sua penetração para o interior do suporte (WINJNGAARDEN *et al.*, 1996). Dois métodos de contato podem ser distinguidos, dependendo da quantidade da solução utilizada: impregnação via úmida, que envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte (PINNA, 1998); e impregnação por “umidade incipiente” ou “seca”, onde, o

volume de solução contendo o precursor não excede o volume de poro do suporte (CAMPANATI *et al.*, 2003).

A dispersão física é um processo de preparação de catalisador que consiste na mistura mecânica da fase ativa (metal, óxido metálico, sais hidratados, etc.) com o suporte, seguido de tratamento térmico (calcinação) para a distribuição do metal sobre a superfície do suporte (KNÖZINGER e TAGLAUER, 1999). Em relação aos demais procedimentos a dispersão física é tida como um procedimento que proporciona baixo grau dispersão.

Contudo, Huang *et al.* (2003) destacam que este procedimento é muito importante na preparação de catalisadores, principalmente de catalisadores de monocamada. É uma técnica muito simples e que os catalisadores obtidos são tão ativos quanto aqueles preparados pelo método de impregnação úmida.

Ademais, a dispersão física é amplamente utilizada na dispersão de uma série de óxidos metálicos, tais como trióxido de molibdênio (MoO_3), óxido de vanádio (V_2O_5), óxido de tungstênio (WO_3), cloreto de cobre b hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em suportes como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MCM-41, zeólitas NaZSM-5 e NaY, etc. (HUANG *et al.*, 2003; XIAO *et al.*, 1998).

Como vantagens destacam-se o baixo custo em relação às demais técnicas, pois esta não exige equipamentos sofisticados, a baixa geração de efluentes e resíduos, como também evita calcinações adicionais, o que reduz ainda mais os custos com energia (BRAUN *et al.*, 2000).

A técnica de dispersão física é amplamente empregada no preparo de catalisadores para a obtenção de biodiesel. Leite *et al.* (2010b) sintetizaram o catalisador Fe-MCM-41 e NiO-MCM-41 com dois níveis de concentração (1 e 3%) e avaliaram na hidrólise do óleo de soja, visando a obtenção de biodiesel. Neste estudo, os autores utilizaram os sais hidratados de ferro e níquel como precursores dos óxidos metálicos, e por meio da análise de difração de raios-X constaram que a dispersão física não comprometeu a estrutura mesoporosa da MCM-41.

Santos *et al.* (2010) utilizaram a dispersão física para introduzir o trióxido de molibdênio (MoO_3) na estrutura da zeólitas USY, na concentração de 7%, ao estudarem a esterificação do óleo de soja. No estudo, os autores observaram que o catalisador com MoO_3 apresentou maior percentual de conversão, cerca de 52,4 %.

Silva *et al.* (2010) sintetizaram os catalisadores 5%MoO₃-MCM-41 e 5%NiO/MCM-41 por meio da dispersão física de NiO e MoO₃ sobre a superfície do suporte mesoporoso MCM-41, e aplicaram na hidrólise e esterificação do óleo de algodão. No estudo os autores verificaram que o procedimento de dispersão física não comprometeu o estrutura do suporte e que o catalisador 5%-MoO₃-MCM-41 apresentou percentuais de conversão superior a 90% para ambas as reações.

Leite *et al.* (2010a) introduziram o MoO₃ na estrutura do silicoaluminofosfato SAPO-5 na proporção de 8% ao estudarem a esterificação do óleo de soja. No estudo os autores constaram que o procedimento é viável e que o catalisador impregnado com o óxido apresentou o maior percentual de conversão, cerca de 59,4%.

Diante disso, avaliar viabilidade do procedimento de dispersão física de óxidos de metais de transição sobre a estrutura do suporte MCM-41 e estudar a aplicação dos catalisadores obtidos na síntese de biodiesel, por meio das reações de transesterificação e esterificação, é de suma importância para a indústria de biocombustíveis no país.

2.9. Planejamento experimental

Em qualquer área de pesquisa existe o constante interesse em saber quais variáveis (temperatura, tempo, percentual de catalisador, etc.) são importantes em um estudo a ser realizado, assim como a faixa de valores destas, isto é, os limites inferiores e superiores destas variáveis. Além disso, buscam-se identificar quais variáveis afetam em maior e menor grau, o experimento, sendo então de fundamental importância no desenvolvimento de alguns processos químicos.

Diante disso, o uso de técnicas estatísticas, em especial o planejamento experimental, se consolida como uma ferramenta útil para se avaliar o efeito destas variáveis e suas interações. O planejamento experimental é uma das técnicas, que atualmente, vem sendo usada em grande escala, tanto na indústria como em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento. Por meio desta técnica, pesquisadores podem determinar variáveis exercem maior influência em um determinado processo, e mediante análise destes resultados estratégias podem ser traçadas (CALADO e MONTGOMERY, 2003):

- I. Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- II. Redução do tempo do processo;
- III. Redução do custo operacional;
- IV. Melhoria no rendimento do processo.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

O desenvolvimento de processos físicos e químicos é em geral, dependente de um grande número de variáveis. O planejamento dos experimentos deve ser realizado para determinar e, também, quantificar a influência das variáveis sobre as respostas desejadas de forma que os resultados sejam confiáveis e tenham representatividade estatística. Além disso, tem-se a possibilidade de reduzir perdas no processo e aumento de custos (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Como aplicações do planejamento experimental Calado e Montgomery (2003) destacam os seguintes itens:

- I. Avaliação e comparação de configurações básicas de projeto;
- II. Avaliação de diferentes materiais;
- III. Seleção de parâmetros de projeto
- IV. Determinação de parâmetros de projeto que melhorem o desempenho de produtos.
- V. Obtenção de produtos que sejam mais fáceis de fabricar, que sejam projetados, desenvolvidos e produzidos em menos tempo, que tenham melhor desempenho e confiabilidade.

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO *et al*, 2001). As técnicas de planejamento de experimentos podem ser utilizadas nas etapas de projeto preliminar, projeto do produto e processo de fabricação e na etapa de avaliação e melhoria. Nessas fases, muitas vezes, toma-se necessário analisar a influência de um ou mais fatores.

Quando for avaliado apenas o efeito de um fator nas respostas do produto ou do processo de fabricação, recomenda-se utilizar a técnica do planejamento de experimentos completamente aleatórios, descritas por Oliveira (1999).

Por outro lado, quando torna-se importante investigar o efeito provocado nas respostas dos experimentos por dois ou mais fatores de controle e, cada um deles com dois ou mais níveis, Juran *et al.* (1951) e Montgomery (1991) recomendam o uso de técnicas clássicas de planejamento, como por exemplo: técnicas de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais.

Para realizar um estudo deste tipo, deve-se escolher as variáveis a serem estudadas e efetuar-se experimentos em diferentes valores (níveis) destes fatores. De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por k^α , onde α é o número de fatores e k é o número de níveis escolhidos, por exemplo, um estudo que tenha 3 fatores e 2 níveis é representado por 2^3 (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento. Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos avaliados são, posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de cada fator estudado. Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível mais alto (+) (BARROS NETO *et al.*, 2001).

O planejamento experimental é uma técnica estatística amplamente utilizada em processos que fazem uso de catalisadores heterogêneos ou homogêneos, e que visam à obtenção de biodiesel por meio da reação de transesterificação ou esterificação.

Tashtoush *et al.* (2004) utilizaram o um planejamento experimental 2^3 para avaliar o efeito das variáveis temperatura, razão molar óleo:álcool e percentual de catalisador na transesterificação homogênea (KOH) etílica e metílica de gordura animal. No estudo os autores constaram que a razão molar óleo:álcool foi a variável de maior influência no processo reacional quando avaliaram o percentual de

conversão e a viscosidade cinemática. Tashtoush e seus colaboradores constaram ainda que o etanol apresentou os maiores percentuais de conversão.

Vicente *et al.* (1998) estudaram a reação de transesterificação homogênea (NaOH) do óleo de girassol utilizando o planejamento experimental aplicado a um delineamento de composto central rotacional (DCCR) 2^2 , com 4 pontos centrais e axiais. No estudo os autores avaliaram os efeitos da temperatura de reação (25 a 65 °C) e o percentual de catalisador (0,5 a 1,5%) sobre o percentual de conversão. Vicente e seus colaboradores verificaram que o modelo quadrático representava o comportamento dos resultados experimentais com percentual acima de 95% de confiança, e que a temperatura e o catalisador apresentavam efeitos positivo na reação.

Zabeti *et al.* (2009) aplicaram o planejamento experimental aplicado a um DCCR no processo de síntese do catalisador $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aplicado à reação de transesterificação do óleo de palma. No estudo os experimentos executados apresentaram a configuração 2^2 , com 4 pontos centrais e 4 axiais. Ademais, os autores avaliaram os efeitos do percentual de acetato de cálcio (80 a 120%) e a temperatura de calcinação (600 a 800°C) do sal sobre a basicidade do material e o percentual de conversão em biodiesel metílico. Zabeti e seus colaboradores constataram que o percentual de acetato de 100,54% e a temperatura de calcinação de 718°C resultava nos maiores valores de basicidade ($193,48 \mu\text{mol g}^{-1}$) e percentual de conversão (94%).

Gonçalves *et al.* (2011) estudaram a esterificação metílica dos ácidos palmítico, láurico, oléico, linoléico e esteárico, na presença de óxido de nióbio, por meio de um planejamento experimental 2^3 . Os autores avaliaram os efeitos da temperatura de reação (150 a 200°C), razão molar óleo:álcool (1,2 a 3) e catalisador (0 a 20%) sobre a conversão. No estudo Gonçalves e seus colaboradores determinaram a temperatura como a fator de maior influência na reação e que a reatividade do processo aumenta com o aumento das ligações insaturadas e diminuição do comprimento da molécula do ácido.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Matéria prima

O óleo vegetal refinado utilizado nas reações de transesterificação e esterificação foi o óleo de algodão, adquirido na Refinação de Óleo Vegetal S.A. (ROVISA) localizado na cidade de Campina Grande.

3.2. Síntese do suporte e dos catalisadores

Os reagentes utilizados na síntese do suporte MCM-41 foram o direcionador brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr) (97%, Merck), a fonte de silício tetraetilortosilicato (TEOS) (98%, 28% de SiO₂, Merck), amônia em solução (25%, Merck) e água deionizada.

O suporte mesoporoso MCM-41 foi sintetizado de acordo com metodologia descrita por Gaydhankar *et al.* (2007). O processo consiste na dissolução, sob agitação mecânica constante em becker de politetrafluoretileno (Teflon[®]) de 2,04g de CTMABr em 114mL de água deionizada, seguido da adição de 16,33g da solução de amônia, e posterior agitação por 10 minutos. Por seguinte seguiu-se com a adição, com auxílio de bureta, de 10g de TEOS. O gel de síntese foi mantido sob agitação constante por 4 horas a temperatura ambiente (entre 22 e 24°C). A composição molar do gel é SiO₂/0,12 CTMABr/2,50 NH₄OH/150 H₂O, e a quantidade de material obtido foi de 3 a 4 gramas.

Finalizada a síntese do suporte, o gel foi filtrado sob vácuo e o material obtido lavado com cerca de 500mL de água deionizada. O filtrado foi encaminhado para secagem em estufa sem circulação de ar a 70°C por 24 horas. Posteriormente, o material foi calcinado em forno tipo mufla a 540°C, seguindo a sequência de aquecimento de 100°C/1h; 200°C/1h; 350°C/1h e 540°C/6h, a taxa de aquecimento de 10°C/min. A calcinação consistiu na adaptação do método de Gaydhankar *et al.* (2007) por meio de testes experimentais, visando a redução do tempo de calcinação. As amostras sem e após calcinação foram designadas MCM-41 e MCM-41 calcinada, respectivamente.

Para o preparo dos catalisadores, pelo método de dispersão física, utilizou-se o trióxido de molibdênio (MoO_3) (99% - Vetec) e o óxido de níquel. O suporte MCM-41 calcinado foi impregnado com concentração de 1, 3 e 5% de cada óxido (em massa), empregando-se a técnica de dispersão física descrito em literatura (FELIX, 2009; LI *et al.*, 2002; XIAO *et al.*, 1998).

O óxido de níquel foi obtido pela calcinação do nitrato de níquel hexahidratado (Merck) a 350°C por 4 horas. Para isto seguiu-se a sequência de aquecimento de $100^\circ\text{C}/1\text{h}$; $200^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $350^\circ\text{C}/4\text{h}$ (XIAO *et al.*, 1998). Previamente a dispersão física, o suporte calcinado e os óxidos foram secos em estufa a 150°C por 24 horas, com sequência de aquecimento de $60^\circ\text{C}/3\text{h}$, $100^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $150^\circ\text{C}/20\text{h}$. Após este procedimento e uma vez resfriados, o suporte calcinado e os óxidos secos, foram pesados e em seguida dispostos em almofariz para serem misturados por 30 min. Os catalisadores foram designados $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ e NiO-MCM-41 . As amostras, assim obtidas foram designadas: 1% $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$, 3% $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ e 5% $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$; 1% NiO MCM-41 , 3% NiO MCM-41 e 5% NiO MCM-41 com base no tipo e na concentração de óxido utilizada.

A calcinação da mistura suporte+óxido, com as concentrações em estudo, foi realizada em forno tipo mufla a 500°C seguindo sequência de aquecimento de $100^\circ\text{C}/0,5\text{h}$; $200^\circ\text{C}/0,5\text{h}$; $300^\circ\text{C}/0,5\text{h}$; $400^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ (FELIX, 2009).

3.3. Caracterização do suporte e dos catalisadores

A MCM-41 e os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), análise textural (área superficial, diâmetro de poro, volume de poros e isoterma de adsorção e dessorção) e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3.3.1. Difração de raios-X e fluorescência de raios-X por energia dispersiva

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos pelo método do pó. Os ensaios foram realizados em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida por 40kV em corrente de filamento de

30mA. As medidas foram realizadas com o passo de $0,02^\circ$ e em tempo de 0,6 segundo.

Os resultados obtidos na análise de DRX foram utilizados na determinação do espaçamento interplanar (d) e o parâmetro unitário para a rede hexagonal (a_0). O espaçamento interplanar (d_{100}) foi determinado para os índices de Miller (hkl) referente ao pico de reflexão (100) obtido no difratograma de raios-X, e este foi determinado conforme equação apresentada por Percharsky e Zavalij (2005) (Equação 3.1.).

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{Equação 3.1}$$

Considerando a MCM-41 como um material de estrutura hexagonal (Figura 3.1) o parâmetro de cela unitária (a_0) foi determinado a partir da equação de espaçamento interplanar para estruturas hexagonais (Equação 3.2.).

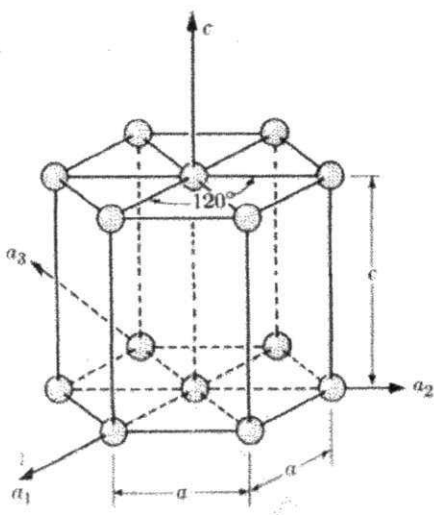


Figura 3.1 – Esquema da estrutura hexagonal da MCM-41.

Fonte: Percharsky e Zavalij (2005).

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2+kh+k^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que a_0 é o parâmetro de cela unitária e $d_{(h,k,l)}$ é a distância interplanar referente ao ponto de reflexão (100) do difratograma de raios-X.

Como a estrutura da MCM-41 apresenta $a = b$ e $c = \infty$, e considerando $d_{(h,k,l)}$ igual a d_{100} , a Equação 3.2 simplifica-se à Equação 3.3 (MAGALHÃES, 2006; PERCHARSKY; ZAVALIJ, 2005).

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 3.3}$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (0,15418 nm ou 15,418 Å) e d_{100} é a distância interplanar referente ao ponto de reflexão (100).

A análise de EDX do suporte calcinando e dos catalisadores sintetizados foi realizada em espectrômetro Shimadzu modelo 720. Os resultados obtidos foram expressos em teores de óxido e estes foram semi-quantitativos.

3.3.2. Análise textural

A análise textural do suporte e dos catalisadores sintetizados 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, a área superficial externa, o volume de poros, o diâmetro de poros e sua distribuição e a espessura da parede das amostras.

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 300°C por 6 horas.

A área superficial específica foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30 (BRUNAUER *et al.*, 1938).

O diâmetro e a distribuição de poros foram determinados usando o método de BJH (BARRETT *et al.*, 1953) e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P_0 igual a 0,95.

A espessura da parede das amostras (Figura 3.4) foi obtida por meio da diferença entre o diâmetro de poro (D_p) e o parâmetro de cela unitária (a_0), obtido na análise de difração de raios-X (Equação 3.3), e esta metodologia foi realizada como descrito por Souza (2005) e Beck *et al.* (1992).

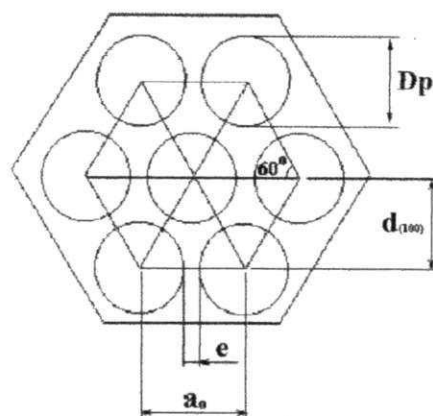


Figura 3.2 – Visão superior da estrutura hexagonal da MCM-41.

Fonte: Souza (2005).

$$e = Dp - a_0$$

Equação 3.4

A área externa das amostras foi determinada conforme descrito em Condon (2006) e Frenhani (2002), o qual faz uso do método α -plot para o cálculo. Como o procedimento exige uma isoterma de adsorção de um material composto por óxido de silício não poroso, utilizou-se a Aerosil-200 como referência.

3.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de FTIR foram obtidos em comprimentos de onda na faixa de $600\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ e com resolução de 2cm^{-1} . As pastilhas foram obtidas mediante diluição das amostras, previamente secas em estufa a 110°C por 3 horas, em brometo de potássio (KBr) na concentração de 2% em massa. O equipamento utilizado foi espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

3.4. Testes catalíticos

Os catalisadores foram avaliados experimentalmente por meio das reações de transesterificação e esterificação, tanto pela via etílica quanto pela metílica. Para tanto, a MCM-41 calcinada e os catalisadores $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ e NiO-MCM-41 , nas concentrações de 1, 3 e 5% (em massa), foram testados experimentalmente nestas

reações. Visando determinar se os metais introduzidos apresentam atividade catalítica sobre as reações, foram realizados testes catalíticos sem o catalisador (teste em branco) e somente com o suporte.

Para a esterificação, a amostra de óleo utilizada foi preparada a partir da mistura de ácido oléico (Vetec P.A.) e óleo de algodão refinado, de modo a simular um óleo residual com índice de acidez de 29% em ácido oléico ($57,4\text{mg KOH g}^{-1}$) (CHUNG e PARK, 2009; CARDOSO, 2008). O óleo utilizado nas reações de transesterificação foi o óleo de algodão refinado ($0,4\text{mg KOH g}^{-1}$).

As reações foram executadas em reatores de politetrafluoretileno encamisados por uma peça de aço inox (Figura 3.3). As reações de transesterificação e esterificação, pela rota etílica e metílica, foram conduzidas a 160°C por 2 horas sem agitação. A razão molar óleo:álcool utilizada foi de 1:9 e com 2% de catalisador. O aquecimento dos reatores foi realizado em estufa sem circulação de ar, sendo a temperatura da estufa aferida com termopar tipo K e termômetro de mercúrio.

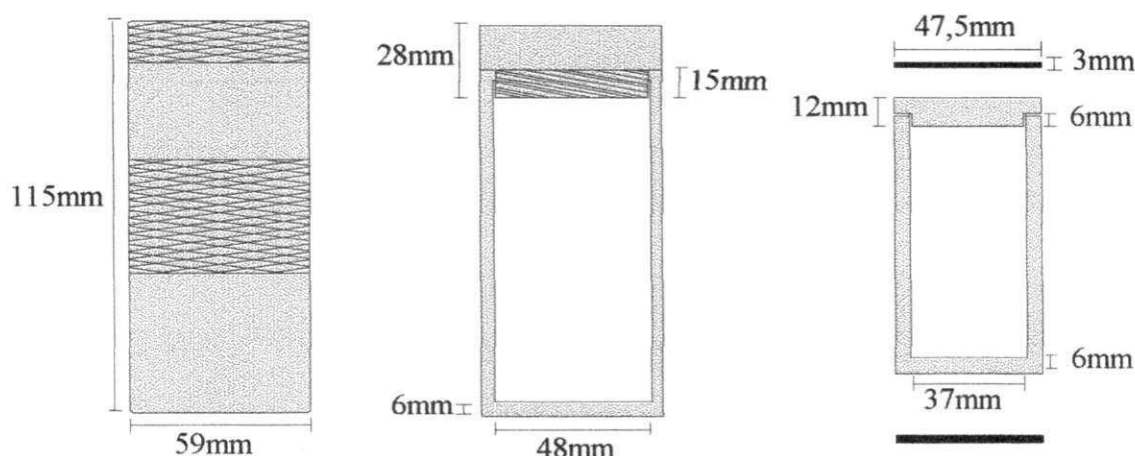


Figura 3.3 – Sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.

Pesou-se 5 gramas da fonte lipídica e posteriormente adicionou-se a quantidade de catalisador e álcool exigidos. Sendo o sistema reacional estático, os insumos (óleo, catalisador e álcool) foram misturados com auxílio de bastão de vidro, antes do fechamento dos reatores e submissão destes ao aquecimento.

Decorrido o tempo da reação o produto final foi retirado para posterior lavagem com água destilada (temperatura ambiente) e secagem em estufa a 130°C por 2 horas. Em seguida o produto resultante foi caracterizado para posterior

seleção do catalisador. Na Figura 3.4 encontra-se apresentado o fluxograma dos testes reacionais.

Os resultados obtidos nos experimentos dos testes catalíticos foram analisados por delineamento inteiramente casualizado e submetidos à análise de variância, sendo as médias obtidas comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando-se o programa Assistat, versão 7.5 (SILVA e AZEVEDO, 2002).

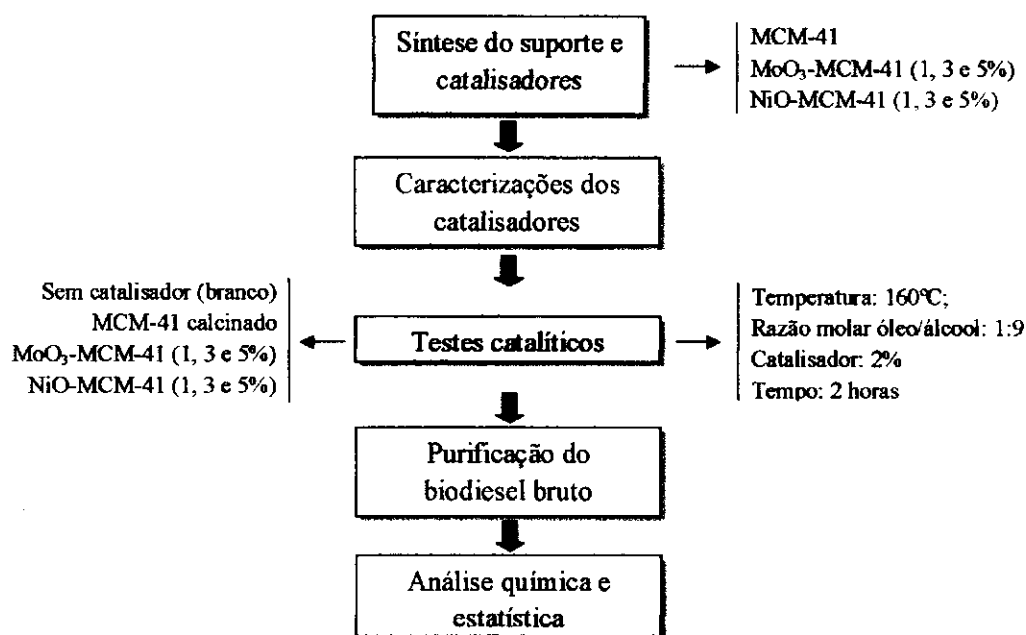


Figura 3.4. – Fluxograma dos testes reacionais dos catalisadores sintetizados.

3.5. Planejamento experimental

Uma vez selecionado o catalisador com melhor atividade catalítica sobre as reações de esterificação e transesterificação, realizou-se o planejamento experimental visando avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre as dependentes e definir um modelo de 1ª ordem (Equação 3.5) ou de 2ª ordem (Equação 3.6) que melhor represente os dados experimentais obtidos.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon \quad \text{Equação 3.5}$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_1 x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_2 x_2^2 + \beta_3 x_3 + \beta_3 x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon \quad \text{Equação 3.6}$$

Em que β_n são as constantes do modelo, x_n os valores das variáveis independentes e y a variável dependente.

Portanto, os efeitos da temperatura, razão molar óleo:álcool e percentual de catalisador sobre a conversão na reação de esterificação e éster e triacilglicerídeos, na reação de transesterificação foram estudados por meio da aplicação de planejamento experimental.

3.5.1. Reação de transesterificação

Para as reações de transesterificação, pela rota metílica e etílica, utilizou-se um planejamento experimental 2^3 com 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos. Na Tabela 3.1 e 3.2 encontram-se, respectivamente, os níveis reais e codificados das variáveis de entrada estudados na reação de transesterificação e a matriz do planejamento. Os níveis reais foram estabelecidos por meio de testes experimentais.

Tabela 3.1 – Níveis reais e codificados das variáveis de entrada para as reações de transesterificação.

Variáveis de entrada	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	140	160	180
Razão molar óleo:álcool	1:6	1:9	1:12
Teor de catalisador (%)	1,0	1,5	2,0

Tabela 3.2 – Matriz do planejamento experimental 2^3 realizado para as reações de transesterificação.

Nº de experimentos	Temperatura (°C)	Razão molar óleo:álcool	Catalisador (%)
1	140	1:6	1,0
2	140	1:6	2,0
3	140	1:12	1,0
4	140	1:12	2,0
5	180	1:6	1,0
6	180	1:6	2,0
7	180	1:12	1,0
8	180	1:12	2,0
9	160	1:9	1,5
10	160	1:9	1,5
11	160	1:9	1,5

Os experimentos contidos em cada matriz de planejamento experimental para a reação de transesterificação pela rota metílica e etílica foram realizados em triplicata. Por outro lado não houve repetição das matrizes experimentais.

3.5.2. Reação de esterificação

Para a reação de esterificação pela rota etílica, utilizou-se um planejamento experimental 2^3 com 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos, e os níveis reais e codificados das variáveis de entrada encontram-se na Tabela 3.3. Na Tabela 3.4 encontra-se apresentado a matriz do planejamento experimental utilizado.

Para a reação de esterificação pela rota metílica, utilizou-se um planejamento experimental 2^3 aplicado a um delineamento de composto central rotacional, tendo 2 pontos centrais e 6 axiais, totalizando 16 experimentos.

Nas reações de esterificação (metílica e etílica), os experimentos das matrizes dos planejamentos experimentais foram realizados em triplicata. Entretanto, a matriz de planejamento foi repetida para fins estatísticos.

Tabela 3.3 – Níveis reais e codificados das variáveis de entrada para a reação de esterificação etílica e metílica.

Variáveis de entrada	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temperatura (°C)	118	140	160	180	202
Razão molar óleo:álcool	1:4	1:6	1:9	1:12	1:14
Teor de catalisador (%)	0,7	1,0	1,5	2,0	2,3

Tabela 3.4 – Matriz do planejamento experimental 2^3 realizado para as reações de esterificação metílica.

Nº de experimentos	Temperatura (°C)	Razão molar óleo:álcool	Catalisador (%)
1	140	1:6	1,0
2	140	1:6	2,0
3	140	1:12	1,0
4	140	1:12	2,0
5	180	1:6	1,0
6	180	1:6	2,0
7	180	1:12	1,0
8	180	1:12	2,0
9	118	1:9	1,5
10	202	1:9	1,5
11	160	1:3,9	1,5
12	160	1:14	1,5
13	160	1:9	0,6
14	160	1:9	2,3
15	160	1:9	1,5
16	160	1:9	1,5

3.5.3. Análise dos dados e avaliação do modelo

Para a análise dos resultados obtidos utilizou-se o programa computacional Statistica v.5.0 (STATSOFT, 1997). A partir da análise no programa computacional, foi possível obter o gráfico de Pareto, o modelo matemático para a representação dos dados experimentais, validar o modelo matemático por meio da análise de variância (ANOVA) e pelo gráfico de valores previstos versus valores observados, e gerar os gráficos de superfície de resposta e curvas de nível.

O gráfico de Pareto foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis sobre as respostas em estudo. A ANOVA dos modelos gerados valida se o mesmo representa e prediz com precisão o processo. Os gráficos de superfície de resposta e curvas de nível representam graficamente o modelo matemático obtido e indicam o perfil das variáveis independentes sobre as respostas em estudo. O modelo matemático ainda foi avaliado quanto a significância de sua regressão ao nível de 95% de confiança, ao coeficiente de determinação (R^2) e falta de ajuste (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

3.6. Caracterização dos produtos reacionais

O produto resultante da reação de transesterificação foi analisado quanto ao percentual de conversão em éster metílico e etílico, e também quanto a triacilglicerídeo. Estas análises foram conduzidas em cromatográfico a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45 μ m).

O preparo das amostras consistiu na diluição de 50mg destas em 50mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 μ L da solução no equipamento. O padrão utilizado foi padrão interno fornecido pela Varian Inc.

O produto resultante da reação de esterificação foi analisado quanto a conversão (C) (Equação 3.7) (MARCHETTI e ERRAZU, 2008).

$$C(\%) = \left[\frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \right] \cdot 100 \quad (\text{Equação 3.7})$$

Em que IA_i e IA_f são os índices de acidez inicial e final, respectivamente.

Material e Métodos

O índice de acidez da mistura óleo de algodão e ácido oléico, antes e após cada reação, (mg KOH g^{-1}) foi determinado de acordo com metodologia descrita por Brasil (2005), o qual se baseia na titulação da amostra com solução de hidróxido de sódio a 0,1 ou 0,01eq L⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do suporte e catalisadores

4.1.1. Difração de raios-X

Nas Figuras 4.1a e 4.1b encontram-se os difratogramas de raios-X (DRX) do suporte mesoporoso MCM-41 não calcinado e calcinado, respectivamente. A análise destes resultados revelou a presença de três pontos de reflexão (100), (110) e (200) para o MCM-41 não calcinado (Figura 4.1.a), o que indica a formação da estrutura de simetria hexagonal do tipo $p6mm$. Conforme análise dos resultados da Figura 4.1.b, verificou-se que o processo de calcinação do material não comprometeu de maneira significativa a estrutura de simetria hexagonal do suporte, o que é observado pela presença de três pontos de reflexão a (100), (110) e (200).

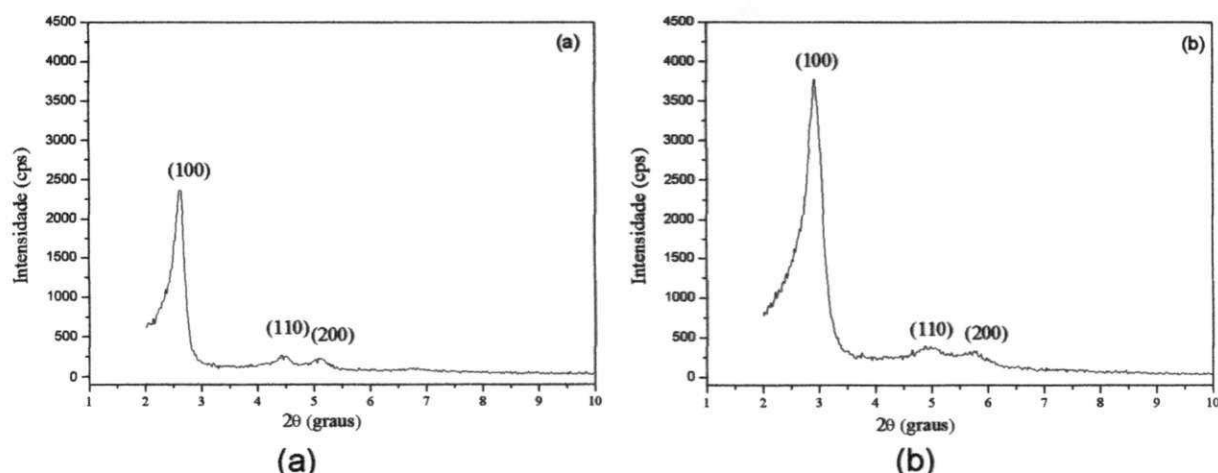


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X da MCM-41 (a) não calcinada e (b) calcinada.

Mody *et al.* (2008) afirmam que a presença de três pontos de reflexão nos difratogramas indica a formação do suporte hexagonal mesoporoso MCM-41. Diante disso, o resultado contido na Figura 4.1a indicam que ao término da síntese da MCM-41 a fase hexagonal ordenada da MCM-41 foi obtida. O resultado contido na Figura 4.1b indica ainda que após a calcinação da MCM-41 não houve comprometimento severo da fase hexagonal deste material permitindo concluir que o processo de calcinação permite a obtenção da MCM-41. O resultado obtido encontra-se em conformidade com os resultados obtidos por Gaydhankar *et al.*

(2007), os quais verificaram a presença dos três picos de reflexão no difratograma da MCM-41 sintetizada a temperatura ambiente e com mesma composição molar.

Nas Figuras 4.2a e 4.2b encontram-se apresentados, respectivamente, os difratogramas do trióxido de molibdênio (MoO_3) e do óxido de níquel (NiO) utilizados para a obtenção dos catalisadores.

Conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS) o DRX obtido para o MoO_3 (Registro JCPDS: 47-1320) revela a presença de um material monoclinico, cujos picos identificados (2θ) foram: 12,78; 23,34; 25,71; 25,92; 27,32; 33,13; 33,77; 38,99; 39,67; 45,78; 46,31; 52,82; 57,69 e 58,84. Por outro lado, o DRX de NiO indica um material cúbico de face centrada (Registro JCPDS: 73-1523) cujos picos identificados (2θ) encontram-se a 37,23; 43,25; 62,83; 75,35; e 79,34.

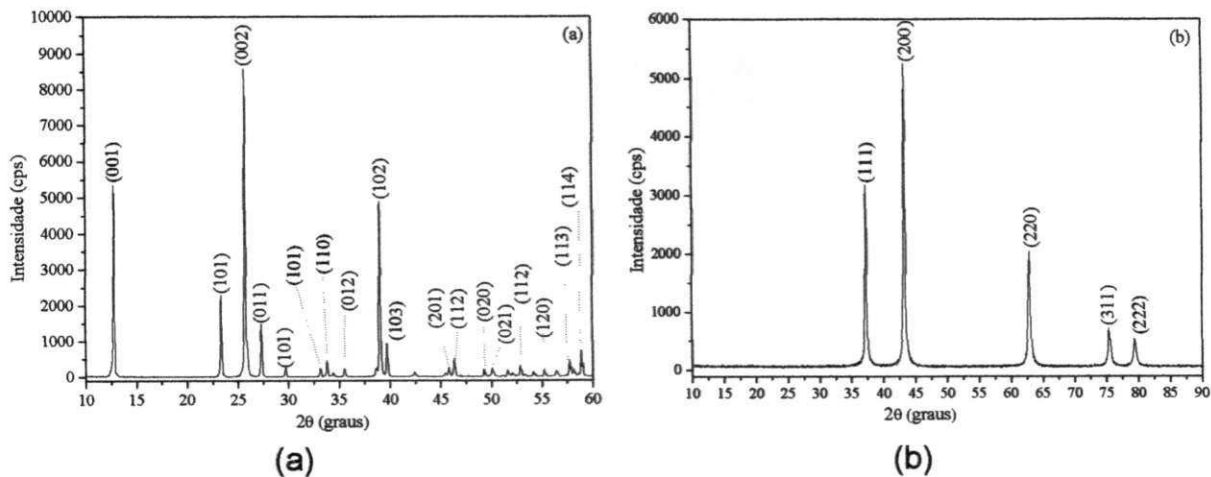


Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X (a) MoO_3 e (b) NiO .

Na Figura 4.3 encontram-se apresentados os respectivos DRX de 1% MoO_3 -MCM-41, 3% MoO_3 -MCM-41 e 5% MoO_3 -MCM-41, para a faixa de ângulo de 2 a 10° (a) e de 10 a 70° (b).

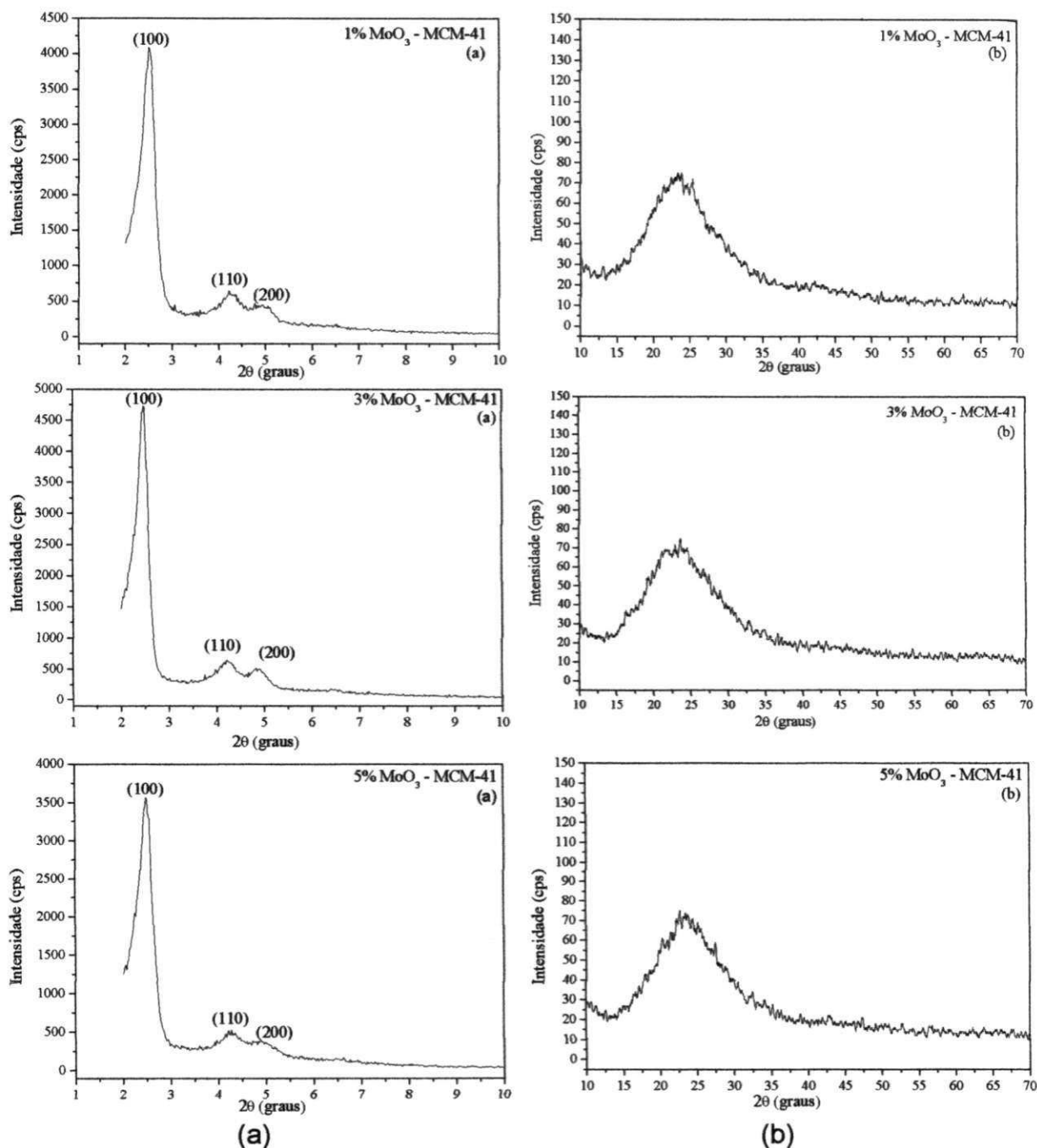


Figura 4.3 – Difractogramas de raios-X nas faixas de ângulos (a) 2 a 10° e de (b) 10 a 70°, para o catalisador MoO₃-MCM-41 nas concentrações de 1, 3 e 5%.

A análise dos resultados contidos nas Figuras 4.3a revelam que o processo de dispersão física do MoO₃ no suporte mesoporoso MCM-41 não comprometeu severamente a estrutura do suporte, mesmo após o tratamento térmico (calcinação). Além disso, verifica-se pelas Figuras 4.3b uma distribuição uniforme de MoO₃ sobre a superfície do suporte, evidenciado pela ausência da fase cristalina deste óxido. A

Resultados e Discussão

presença da ampla banda com 2θ de 10 a 35° é referente ao óxido de silício (SiO_2) amorfo presente na parede da MCM-41 (MARTÍN-ARANDA; CEJKA, 2010).

Nas Figuras 4.4 encontram-se apresentados os difratogramas de raios-X de 1%NiO-MCM-41, 3%NiO-MCM-41 e 5%NiO-MCM-41, para a faixa de ângulo de (a) 2 a 10° e de (b) 10 a 90° , respectivamente.

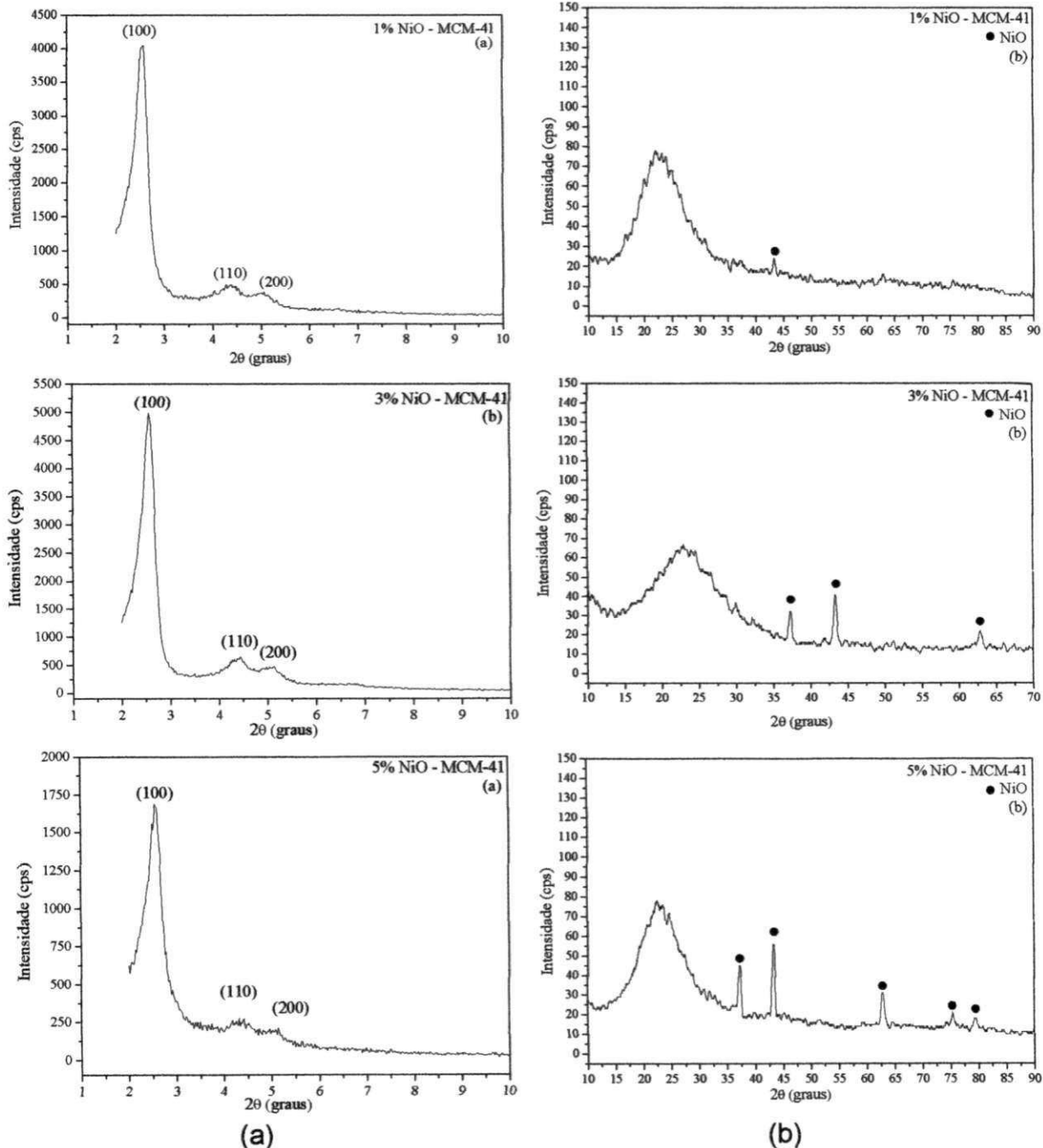


Figura 4.4 – Difratogramas de raios-X nas faixas de ângulos (a) 2 a 10° e de (b) 10 a 70° , para o catalisador NiO-MCM-41 nas concentrações de 1, 3 e 5%.

Os resultados contidos nas Figuras 4.4a revelam que a estrutura do suporte manteve-se íntegra após a dispersão física de NiO. Contrariamente aos catalisadores preparados com MoO₃, foi observado a presença de duas fases distintas para o catalisador NiO-MCM-41, na faixa de ângulo de 10 a 90°, sendo uma referente a SiO₂ amorfa e outra a NiO. Verifica-se ainda, aumento da intensidade dos picos de reflexão referentes a NiO, à medida em que a concentração deste óxido é elevada. A presença destes picos de reflexão é um indicativo de que parte do óxido não foi completamente disperso sobre a superfície do suporte.

Esta afirmação encontra suporte no estudo realizado por Lensveid *et al.* (2001), os quais introduziram o óxido de níquel na estrutura da MCM-41. Neste estudo os referidos autores avaliaram, por meio da impregnação por via úmida, o desempenho de dois sais precursores do óxido, o citrato de níquel e o nitrato de níquel. Para o citrato de níquel foi constatado a presença da fase de NiO, e estes autores afirmaram que parte do óxido permaneceu na superfície externa do suporte, apresentando partículas superiores a 10nm.

Sherif *et al.* (2008) ao estudarem a impregnação de NiO na estrutura do óxido de silício também observaram aumento na intensidade dos picos de reflexão, com a elevação da concentração de NiO e confirmaram que parte do óxido permaneceu na superfície externa do material.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados referentes aos ângulos dos picos dos difratogramas (DRX) (2θ), espaçamento interplanar (d_{100}) referente ao ponto de reflexão $hkl=100$ e o parâmetro unitário da rede hexagonal (a_0), obtidos para o suporte calcinado e não calcinado, como também para os catalisadores sintetizados, nas concentrações em estudo.

Os resultados constantes na Tabela 4.1 revelam o deslocamento do pico de reflexão (100) do suporte quando calcinado, de 2,592° para 2,757°. Paralelamente ao deslocamento deste pico, verificou-se uma contração da estrutura hexagonal do suporte, o que é observado pela redução de a_0 e de d_{100} .

Tabela 4.1 - Parâmetros cristalográficos do suporte, calcinado e não calcinado, e dos catalisadores sintetizados pelo método de dispersão física.

Amostras	2 θ (graus)	d ₁₀₀ (nm)	a ₀ (nm)
MCM-41 não calcinada	2,592	3,405	3,932
MCM-41 calcinada	2,757	3,202	3,697
1%MoO ₃ -MCM-41	2,492	3,542	4,090
3%MoO ₃ -MCM-41	2,456	3,594	4,150
5%MoO ₃ -MCM-41	2,484	3,554	4,104
1%NiO MCM-41	2,531	3,488	4,028
3%NiO MCM-41	2,552	3,458	3,993
5%NiO MCM-41	2,546	3,468	4,005

A contração observada após a calcinação do suporte está relacionada com a reorganização dos íons Si-O⁻ e a condensação do grupo silanol (\equiv Si-OH) devido à remoção do agente direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). Com a remoção do CTMABr, o qual desempenha função mantenedora da estrutura, ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, a qual tende a levar o sistema a se contrair fisicamente. Com a remoção do direcionador os grupos Si-O⁻ se reorganizam formando novas ligações entre siloxanas, como também, os grupos Si-OH se condensam de modo a restabelecer o equilíbrio. Assim, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, aumentando a intensidade dos picos, e uma contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores (SOUSA, 2009; YU *et al.*, 2000).

Conforme pode-se observar, os valores referentes a d₁₀₀ e a₀ obtidos para o suporte MCM-41 calcinado e não calcinado foram inferiores aos determinados por Gaydhankar *et al.* (2007), os quais obtiveram d₁₀₀ igual a 4,09 e 5,54 nm, para o suporte MCM-41 calcinado e não calcinado. Os valores de a₀, obtidos por Gaydhankar e seus colaboradores foram 4,72 e 4,08 nm, para a MCM-41 não calcinada e calcinada, respectivamente. O fato dos valores de d₁₀₀ e a₀ serem inferiores aos observados por Gaydhankar e seus colaboradores pode estar relacionado às condições de síntese e ao tipo e qualidade dos reagentes empregados.

Gai *et al.* (2009) ao estudarem a síntese da MCM-41 obtiveram valores de d_{100} e a_0 , para a MCM-41 calcinada superiores aos obtidos neste estudo, cerca de 4,01 e 4,63 nm, respectivamente.

Com relação aos catalisadores preparados (Tabela 4.1), verifica-se aumento nos valores de d_{100} e a_0 , quando comparados com o suporte MCM-41 calcinado, e esta constatação indica uma possível difusão dos óxidos metálicos sobre a superfície do suporte. Entretanto, os valores de d_{100} e a_0 para o catalisador MoO_3 -MCM-41, nas concentrações em estudo, foram superiores aos de NiO-MCM-41, sugerindo assim que a incorporação do trióxido de molibdênio, na MCM-41, foi maior em relação aos catalisadores preparados com óxido de níquel, em média 2,5% superior.

Segundo Selvaraj e Lee (2005) o aumento observado em d_{100} e a_0 está relacionado com o fato do comprimento das ligações de Mo-O- ($\approx 1,94\text{\AA}$) e Ni-O- ($\approx 1,79\text{\AA}$) com a superfície do suporte, serem maiores que a ligação Si-O- ($\approx 1,62\text{\AA}$). Este comportamento depende do método de preparo do catalisador, como também do número de coordenação do metal com os grupos OH e do comprimento e ângulo entre a ligação do íon metálico com a superfície da sílica.

Aumento no valor de d_{100} e a_0 foi observado por Sugiyama *et al.* (2010) quando estudaram a impregnação de níquel nos suportes mesoporosos MCM-41 e FSM-16, utilizando o método de troca de íons.

Güçbülmez (2005) ao estudar a síntese hidrotérmica de V-MCM-41 e Mo-MCM-41 também constatou o aumento de d_{100} e a_0 ao introduzir os íons metálicos na estrutura da MCM-41.

4.1.2. Fluorescência de raios-X por energia dispersiva

Os resultados obtidos por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) para o suporte calcinado e para os catalisadores MoO_3 -MCM-41 e NiO-MCM-41, sintetizados nas concentrações de 1, 3 e 5%, encontram-se na Tabela 4.2. Embora a análise seja semi-quantitativa, os resultados revelaram a presença do trióxido de molibdênio e do óxido de níquel nos catalisadores sintetizados. Quanto a concentração destes óxidos no suporte verificou-se que os teores reais dos óxidos, determinadas pela análise de EDX, foram menores que os teores teóricos.

Tabela 4.2 – Análise semi-quantitativa do suporte calcinado e dos catalisadores sintetizados, expressos em óxidos.

Amostra	SiO ₂	MoO ₃	Outros
MCM-41	98,0	0,0	2,0
1% MoO ₃ -MCM-41	96,9	0,7	2,4
3% MoO ₃ -MCM-41	97,1	2,8	0,1
5% MoO ₃ -MCM-41	95,5	4,2	0,7
Amostra	SiO ₂	NiO	Outros
MCM-41	99,0	0,0	1,0
1% NiO-MCM-41	96,6	1,1	2,3
3% NiO -MCM-41	96,0	3,1	0,9
5% NiO -MCM-41	95,0	4,9	0,1

Para os catalisadores 1%MoO₃-MCM-41, 3%MoO₃-MCM-41 e 5%MoO₃-MCM-41 foram observados erros de 30; 6,7 e 8%, respectivamente. Por outro lado, para o catalisador NiO-MCM-41 com 1, 3 e 5% de NiO, foram constatados os respectivos erros de 10; 3,3 e 2%. Com base nesses resultados observou-se que o erro experimental tende a diminuir ao se elevar a concentração dos metais, e isto pode estar relacionado com possíveis erros de procedimentos, isto é, operacional e pela falta do preparo de uma curva de calibração para a análise.

A presença de outros elementos pode estar relacionado a presença de contaminações ou derivadas dos reagentes, como também a elementos que apresentam energia de excitação similar.

4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 4.5 encontram-se os espectros de infravermelho obtidos por Transformada de Fourier (FTIR) do suporte não calcinado e calcinado, respectivamente. Em análise a Figura 4.5a verifica-se a presença dos íons hexadeciltrimetilamônio (CTMA⁺) nas bandas vibracionais de 960, 1482, 2852 e 2916 cm⁻¹. Em 960 cm⁻¹ foi observado o estiramento assimétrico da ligação CH₃-N⁺ do agrupamento polar do CTMA⁺. A banda vibracional de 1482cm⁻¹ refere-se às deformações do íon CTMA⁺ e em 2852 e 2916cm⁻¹ foram observados os estiramentos entre as ligações C-H dos grupos CH₂ e CH₃ do íon CTMA⁺ e estes

resultados encontram suporte nos resultados obtidos por KAYA *et al.* (2010) e CHEN *et al.*, (1997)), ao estudarem a síntese da MCM-41.

Diante disso, verifica-se na Figura 4.5b que a remoção do direcionador brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), durante a calcinação do suporte, foi eficiente, em virtude da ausência das bandas vibracionais 1482, 2852 e 2916 cm^{-1} . Quanto à banda vibracional de 960 cm^{-1} constatou-se redução na intensidade deste após a calcinação, a qual é atribuída a remoção do direcionador utilizado na síntese.

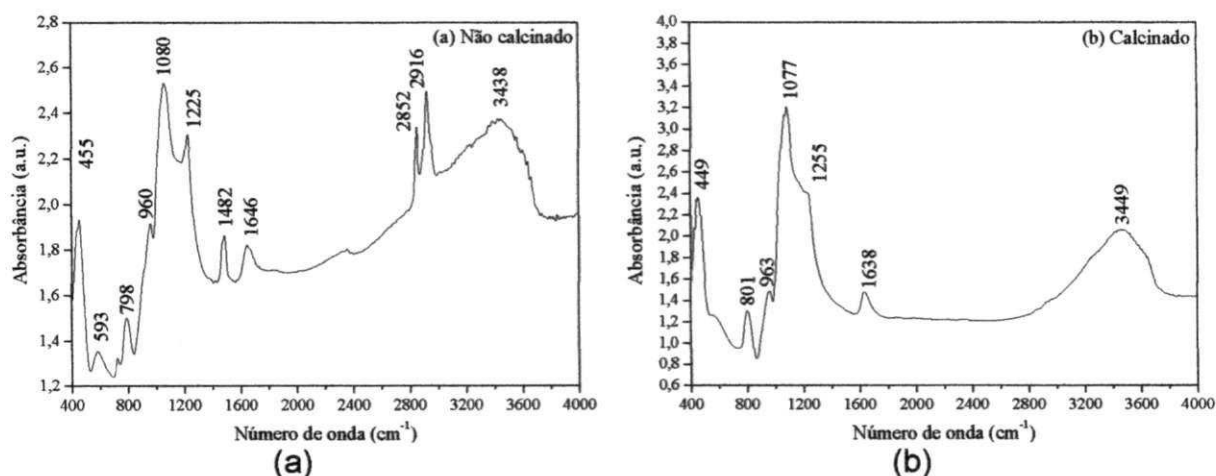


Figura 4.5 – Espectros de FTIR do suporte MCM-41 (a) não calcinado e (b) calcinado.

De acordo com Sousa (2006) a banda vibracional de 1080 cm^{-1} refere-se as vibrações das ligações Si-O-Si do tetraedro SiO_4 , da estrutura mesoporosa e em 1225 cm^{-1} encontra-se o estiramento assimétrico associado a ligação Si-O.

A presença de água e do grupo de hidroxilas interno e externo da estrutura mesoporosa foi evidenciada pelas bandas vibracionais de 1646 e 3438 cm^{-1} para a MCM-41 não calcinada e em 1638 e 3449 cm^{-1} para a MCM-41 calcinada e estes resultados encontram-se em conformidade e tal constatação foi realizada também por Selvaraj *et al.* (2003) ao estudarem a síntese hidrotérmica da Al-MCM-41 e Zn-Al-MCM-41.

Quanto às ligações Si-O da estrutura da MCM-41 verificou-se para o material não calcinado e o calcinado a presença do estiramento assimétrico desta ligação, nas respectivas bandas vibracionais de 455 e 449 cm^{-1} . Por outro lado, em 798 e 801 cm^{-1} , constatou-se a presença das ligações simétricas Si-O das amostras não calcinadas e calcinadas, respectivamente. Kaya *et al.*, 2010 ao estudarem a síntese

hidrotérmica da MCM-41 e Ba-MCM-41 constataram as mesmas bandas vibracionais para o suporte MCM-41 calcinado e não calcinado.

A análise da Figura 4.5a e 4.5b revelou ainda o deslocamento da banda vibracional de 1080 cm^{-1} , da amostra não calcinada, para 1077 cm^{-1} . De acordo com Souza (2005) e Chen *et al.* (1997) o deslocamento excessivo desta banda, para posições próximas da sílica amorfa (1115 cm^{-1}), poderia indicar que o processo de calcinação foi acompanhado de um colapso estrutural gerando espécies de sílica amorfa a partir de estruturas de sílica organizadas tipo MCM-41. Contudo, tal constatação não foi observada no estudo.

Na Figura 4.6 os espectros de FTIR dos óxidos precursores MoO_3 e NiO encontram-se apresentados. A análise da Figura 4.6a revelou a presença de bandas vibracionais em 637 , 880 , 991 , 1629 e 3455 cm^{-1} . Conforme descrito em literatura (Chen *et al.*, 2010; Li *et al.*, 1991) o estiramento vibracional da ligação $\text{Mo}=\text{O}$ é observado na banda vibracional de 991 cm^{-1} . Em 880 e 637 cm^{-1} observou-se a vibração da ligação $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ do íon Mo^{6+} e a vibração de deformação da ligação $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, em que cada íon O^{2-} encontra-se ligado a três íons Mo^{6+} . A água presente nas amostras foi observada nas bandas vibracionais de 1629 e 3455 cm^{-1} .

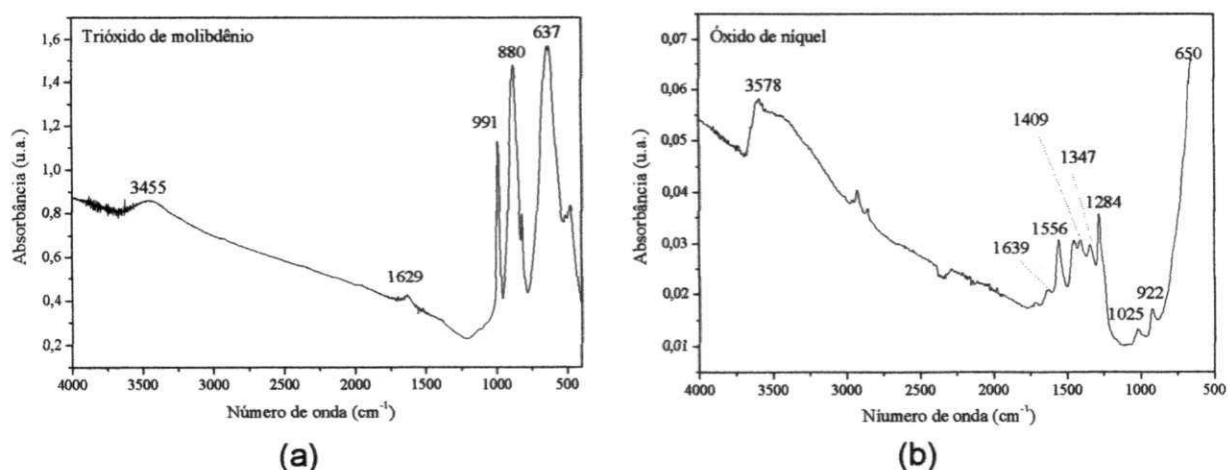


Figura 4.6 – Espectros de FTIR (a) MoO_3 e (b) NiO .

A análise da Figura 4.6b revelou bandas vibracionais a 650 , 922 , 1025 , 1284 , 1347 , 1409 , 1450 , 1556 , 1639 e 3578 cm^{-1} relacionadas ao óxido de níquel (NiO). Na banda vibracional de 650 cm^{-1} foi observada a deformação da ligação $\text{Ni}-\text{O}-\text{H}$. A banda em 922 cm^{-1} atribui-se a presença do monóxido de carbono, possivelmente proveniente da calcinação. Por outro lado, a presença da faixa das bandas

vibracionais de 1025 a 1556 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação existente do íon nitrato (NO_3^-) do nitrato de níquel hexahidratado. A presença de água em NiO foi evidenciada pelas bandas vibracionais de 1639 e 3578 cm^{-1} , as quais indicam as vibrações da ligação H-O-H (água) e a hidroxila (-OH), respectivamente. Estas constatações encontram fundamento no estudo executado por Fu *et al.* (2009).

Na Figura 4.7 encontram-se apresentados os espectros de FTIR do catalisador MoO_3 -MCM-41, nas concentrações em estudo, e do suporte MCM-41 calcinado, respectivamente.

Os resultados constantes na Figura 4.7a revelaram o mesmo perfil observado para a MCM-41. Entretanto, ao se ampliar a faixa do espectro de FTIR para a faixa de 600 a 1200 cm^{-1} (Figura 4.7b) verificou-se a presença das bandas vibracionais em 797, 914, 964 e 1047 cm^{-1} .

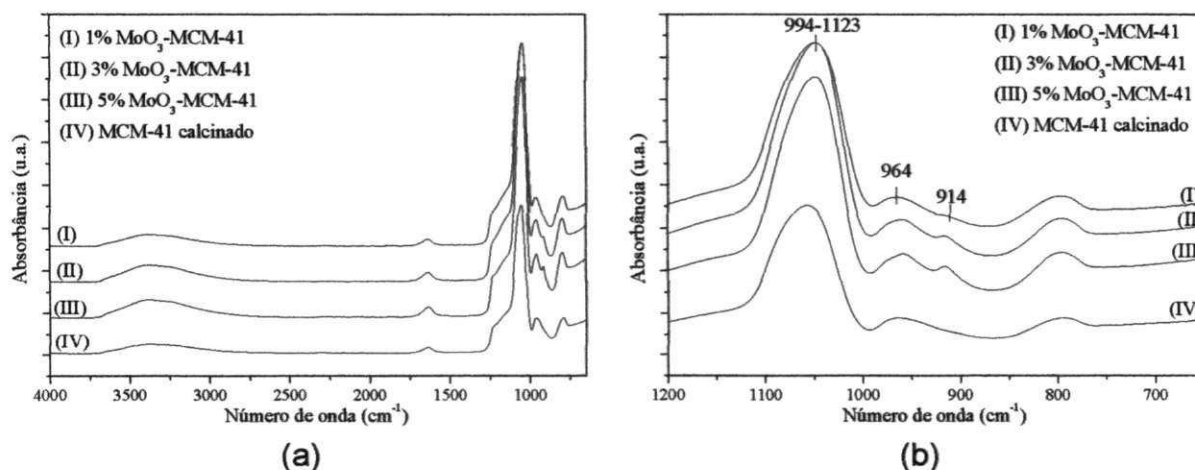


Figura 4.7 – Espectros de FTIR (a) da MCM-41 calcinada e MoO_3 -MCM-41, nas concentrações de 1, 3 e 5%, e (b) detalhe do espectro.

A banda vibracional observada em 914 cm^{-1} refere-se a vibração da ligação Mo-O-Si presente no molibdato tetraédrico ligado a superfície do suporte. Além disso, com o aumento da concentração de MoO_3 , houve acréscimo na intensidade desta banda vibracional. Na banda vibracional de 964 cm^{-1} verificou-se a presença do grupo Si=O na superfície da fase do molibdato e tal constatação encontra-se em conformidade com os resultados de FTIR de Thanabodeekij *et al.* (2007) e Li *et al.* (2002) ao estudarem a síntese de MoO_3 -MCM-41 pelo método por via úmida e por dispersão física, respectivamente. Estes resultados ainda, confirmam a redução de d_{100} e a_0 verificado para MoO_3 -MCM-41, nas concentrações em estudo, uma vez que

os espectros de FTIR confirmam a existência da ligação Mo-O-Si que é mais longa que a ligação Si-O-. A banda vibracional em 964 cm^{-1} , normalmente, é atribuída ao estiramento da ligação Si-O-H. Entretanto, foi observado que com a elevação da concentração de MoO_3 de 1 para 5%, houve aumento na intensidade desta banda vibracional, indicando assim a introdução do MoO_3 na estrutura da MCM-41. Esta constatação foi observada, também, por Cho *et al* (2000) os quais estudaram o processo de síntese de MoO_3 -MCM-41, nas razões molares de Si/ MoO_3 de 1 a 50.

De acordo com a literatura (KOSTOVA *et al.*, 2007; EL-SHAFEI *et al*, 1995) a presença de MoO_3 na estrutura da MCM-41, normalmente, é evidenciada por meio das bandas vibracionais em 915 , 960 e 994 cm^{-1} . Entretanto, no presente estudo, a banda vibracional em 994 cm^{-1} , a qual refere-se ao estiramento vibracional Si=O de MoO_3 não foi observada, e tal constatação pode estar relacionado a sobreposição da banda vibracional referente a ligação Si-O-Si e ao estiramento de superfície do grupo silanol (Si-OH). De acordo com Rana e Viswanathan (1998) as bandas vibracionais em 797 e 1043 cm^{-1} referem-se, respectivamente, aos estiramentos simétricos e assimétrico da ligação Si-O-Si().

Na Figura 4.8 os espectros de FTIR do catalisador NiO-MCM-41, nas concentrações em estudo, encontram-se apresentados. Conforme análise da Figura 4.8a, verificou-se mesmo perfil do espectro de FTIR observado para o catalisador MoO_3 -MCM-41.

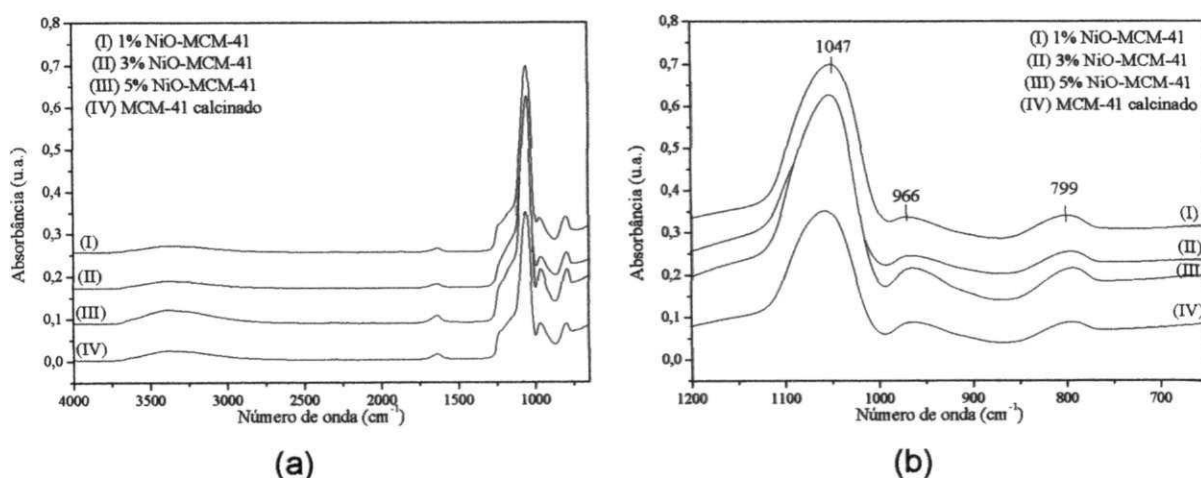


Figura 4.8 – Espectros de FTIR do suporte calcinado e NiO-MCM-41, nas concentrações de 1, 3 e 5%, e (b) detalhe do espectro.

Segundo Davar *et al* (2009) a vibração da ligação Ni-O somente é observada na banda vibracional em torno de 440 e 460 cm^{-1} , e isto não foi verificado no presente estudo em virtude da limitação de varredura do equipamento utilizado ser de 600 até 4000 cm^{-1} .

4.1.4. Análise por adsorção de nitrogênio

Na Figura 4.9 as isotermas de adsorção e a curva de distribuição de poros do suporte mesoporoso MCM-41 calcinado encontra-se apresentado. A análise destes resultados e de acordo com as observações de Sing *et al.* (1985) revelou que o material em estudo apresenta isoterma do tipo IV, típico de materiais mesoporosos, entretanto, verificou-se ausência da histerese, o que leva a classificar o material como isoterma do tipo IVc conforme descrito em Rouquerol *et al.* (1999).

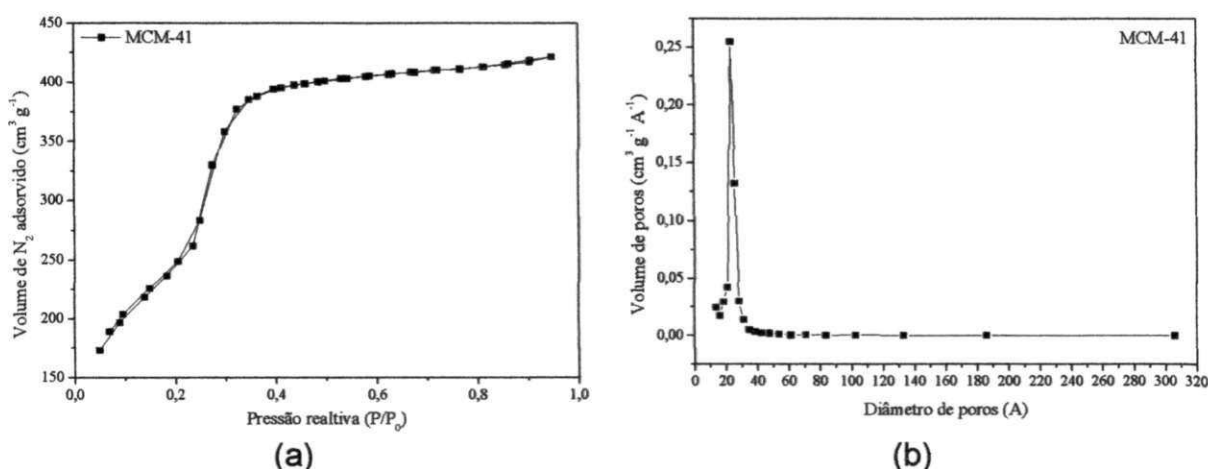


Figura 4.9 – (a) Isotermas de adsorção de N_2 e (b) distribuição de poros do suporte MCM-41.

Em materiais mesoporosos, especialmente na MCM-41 a presença da histerese nas análises texturais destes materiais, por meio de isotermas de adsorção de nitrogênio, apresenta relação direta com o diâmetro de poro (MAKOWSKI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2002). Sonwane e Ludovice (2005) relatam várias hipóteses para a ausência da histerese nas isotermas de adsorção na MCM-41, e dentre estas destacam-se o formato do menisco do nitrogênio adsorvido durante o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio, a heterogeneidade das paredes da MCM-41, a estabilidade mecânica do menisco do adsorvente, distribuição intrínseca do tamanho

Resultados e Discussão

de poro, etc. Todavia, todos estes fatores encontram-se relacionados com o diâmetro de poro crítico, ou seja, um valor mínimo em que a ausência da histerese será constatada.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 as isotermas de adsorção bem como a distribuição de poros dos catalisadores $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ e NiO-MCM-41 , com três níveis de concentração, encontram-se apresentados.

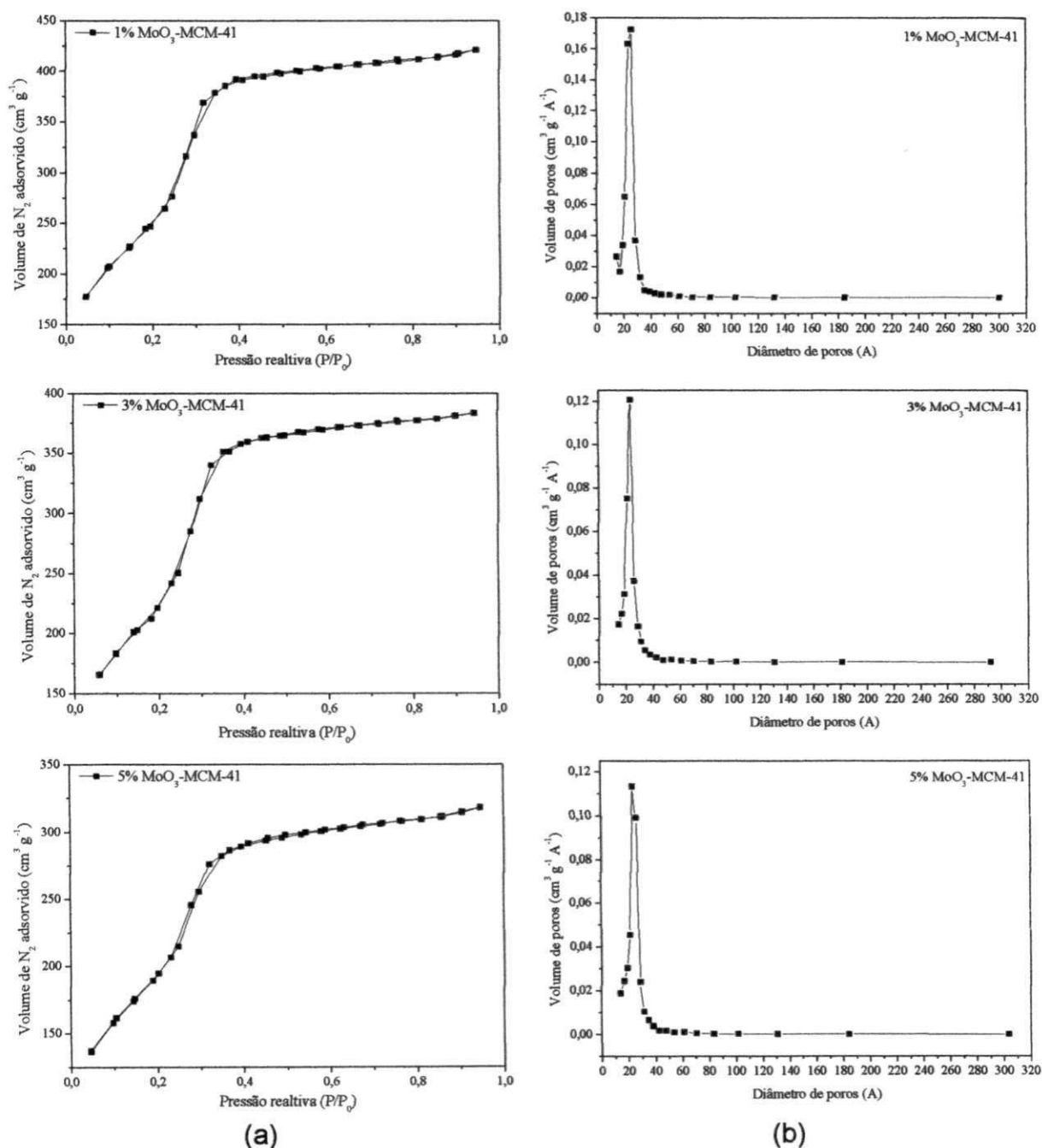


Figura 4.10 – (a) Isotermas de adsorção de N_2 e (b) distribuição de poros de $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$, obtido nas concentrações de 1, 3 e 5%.

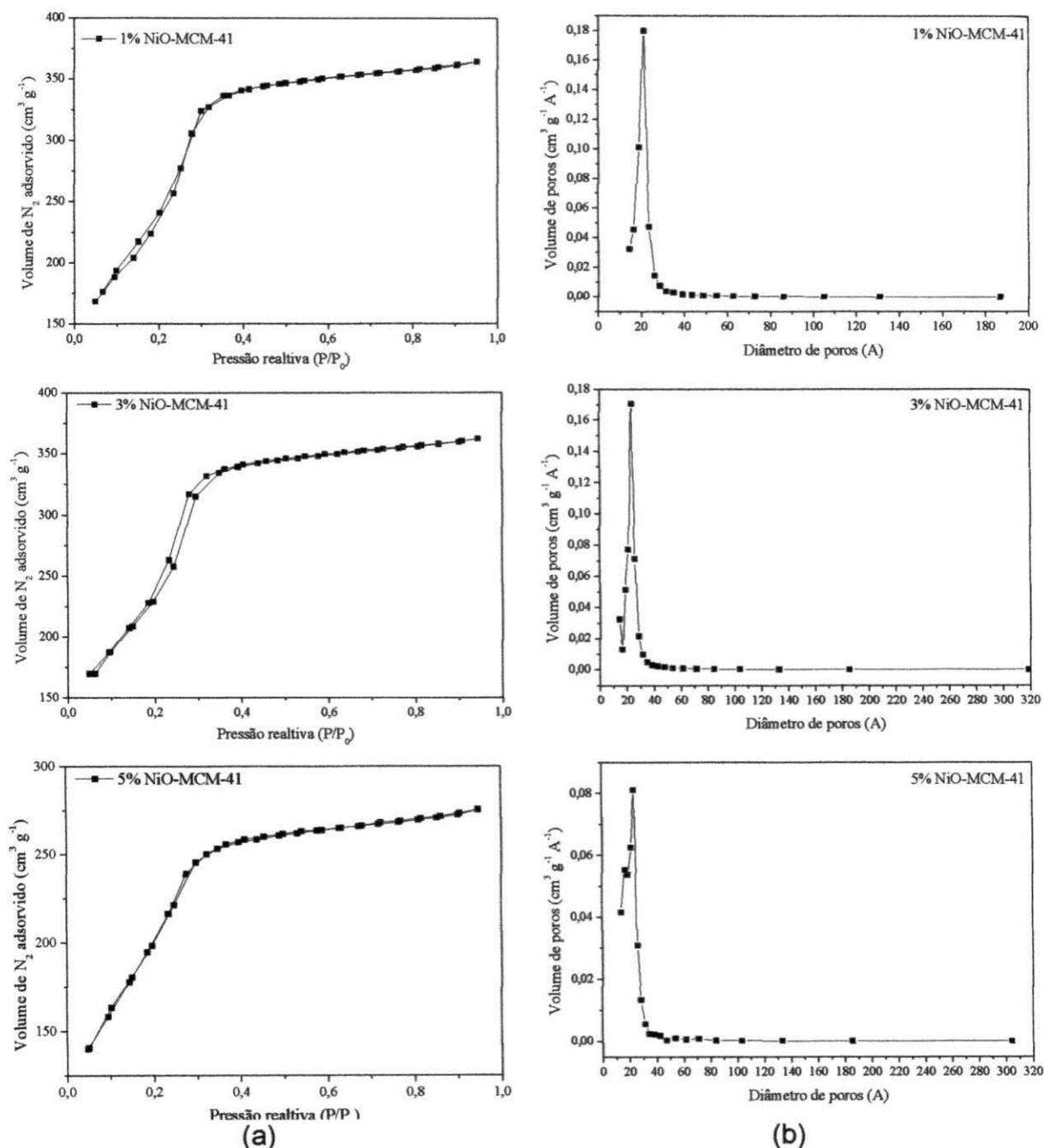


Figura 4.11 – (a) Isotermas de adsorção de N₂ e (b) distribuição de poros de NiO-MCM-41, obtido nas concentrações de 1, 3 e 5%.

Pode-se observar em todos os casos (Figuras 4.10 e 4.11) a obtenção de isotermas do tipo IVc, com exceção de 3%NiO-MCM-41, na qual é observada a presença de isoterma tipo IV (BRUNAUER *et al.*, 1938). Ademais, foi observado que a introdução de MoO₃ e NiO não comprometeu o perfil tipo IV da MCM-41, o que indica que o processo de dispersão física não promoveu alteração na estrutura mesoporosa.

Na Tabela 4.3 os resultados referentes a área superficial, área superficial externa, volume de poro, diâmetro de poro e espessura da parede do suporte calcinado e dos catalisadores MoO₃-MCM-41 e NiO-MCM-41 encontram-se apresentados.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos na análise de DRX e na caracterização textural do suporte calcinado e dos catalisadores MoO₃-MCM-41 e NiO-MCM-41 obtidos nas concentrações em estudo.

Amostras	a ₀ (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	A _{EXT} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	D _p (nm)	Ep (nm)
MCM-41 calcinada	3,697	1119,0	36,953	0,652	2,431	1,266
1% MoO ₃ -MCM-41	4,090	974,0	35,378	0,593	2,327	1,763
3% MoO ₃ -MCM-41	4,150	791,4	34,735	0,492	2,343	1,807
5% MoO ₃ -MCM-41	4,104	771,1	35,709	0,442	2,343	1,761
1% NiO MCM-41	4,028	1035,0	29,864	0,564	2,349	1,679
3% NiO MCM-41	3,993	779,9	28,872	0,437	2,341	1,652
5% NiO MCM-41	4,005	652,0	25,459	0,426	2,343	1,662

A_{BET} – área superficial específica; A_{EXT} – área superficial específica externa; V_p – volume de poro; D_p – diâmetro de poro; Ep – espessura da parede; a₀ – parâmetro unitário de célula.

A análise destes resultados revelou tendência na redução da área superficial a medida que as concentrações de NiO e MoO₃ se elevam durante o processo de dispersão física no suporte MCM-41. A mesma tendência foi observada para a área superficial externa, volume poroso e diâmetro de poro. Por outro lado, verificou-se aumento da espessura da parede ao se introduzir os óxidos MoO₃ e NiO na estrutura do suporte.

A redução observada na área superficial, volume de poro e diâmetro de poro para os catalisadores NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41 pode estar relacionado com a perda da cristalinidade do material, o que é observado pela redução na intensidade do ponto de reflexão (100) dos difratogramas, conforme descrito por Rana e Viswanathan (1998), e de acordo com Debecker *et al.* (2010) e Knözinger e Weitkamp (1999), ao processo de difusão dos óxidos metálicos sobre a superfície do suporte e no interior dos poros

Com relação a área superficial externa (A_{ext}) verificou-se maior área para o catalisador MoO_3 -MCM-41, quando comparado com o NiO-MCM-41, e tal comportamento pode estar relacionado com a maior capacidade de difusão do MoO_3 sobre a superfície do suporte. Ademais, verificou-se que A_{ext} do catalisador MoO_3 -MCM-41 apresentou valores próximos ao do suporte, o que indica a maior difusão de MoO_3 sobre a superfície do suporte.

Poucos óxidos podem ser dispersos espontaneamente na superfície de um suporte, durante um tratamento térmico, com a formação de uma monocamada ou submonocamada, por exemplo, uma fase tridimensional do óxido metálico se transforma em bidimensional na superfície do suporte (BRAUN *et al.*, 2000).

Debecker *et al* (2010) e Braun *et al* (2000) destacam o trióxido de molibdênio como uma metal com grande capacidade de dispersão, sobre a superfície de suportes, quando submetido a tratamento térmico.

4.2. Seleção dos catalisadores

Na Figura 4.12, estão apresentados as médias resultantes da análise de variância (ANOVA) (Anexo I) dos resultados experimentais obtidos na reação de transesterificação etílica e metílica do óleo de algodão, com os catalisadores MoO_3 -MCM-41 e NiO-MCM-41, nos níveis de concentração de 1, 3 e 5%. As letras constantes (a, b, c, d, e, f) nesta figura refletem o nível de relevância estatística que cada média obtida representa, ou seja, superioridade, igualdade ou inferioridade do ponto de vista estatístico.

A análise destes resultados revelou que o catalisador 5% MoO_3 -MCM-41 apresentou maior atividade para a reação de transesterificação etílica e metílica, com aumento em relação a reação em branco de 37,8 e 25,7%, respectivamente. Por outro lado o catalisador preparado com NiO, nas três concentrações em estudo, apresentou baixo desempenho para a reação de transesterificação metílica e etílica.

Resultados e Discussão

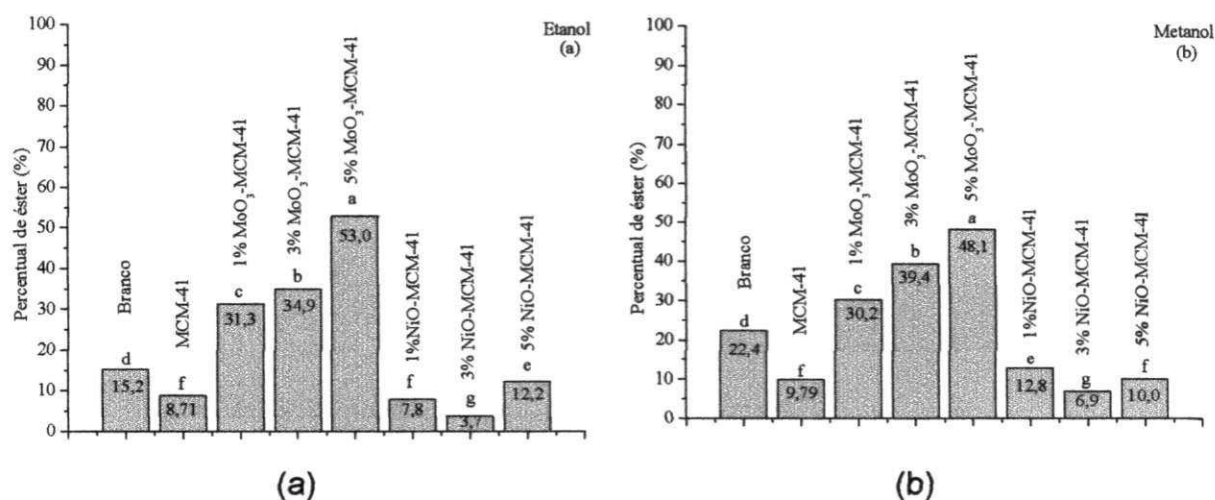


Figura 4.12 – Valores médios de conversão obtidos nas reações de transesterificação (a) etílica e (b) metílica.

Na Figura 4.13, estão apresentados as médias resultantes da análise de variância (ANOVA) (Anexo I) dos resultados experimentais obtidos na reação de esterificação etílica e metílica do óleo de algodão, respectivamente, com os catalisadores MoO₃-MCM-41 e NiO-MCM-41, nas concentrações de 1, 3 e 5%.

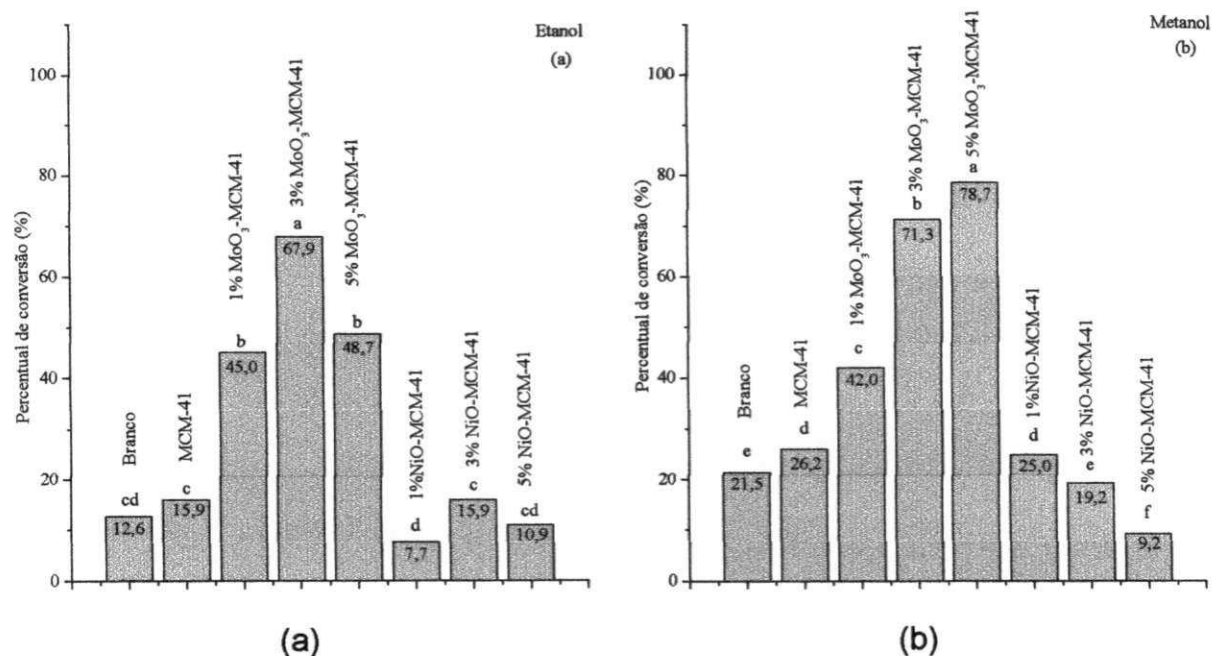


Figura 4.13 – Valores médios de conversão obtidos nas reações de esterificação (a) etílica e (b) metílica.

Embora Otera e Nishikido (2010) destaquem que compostos (acetato de níquel e cloreto de níquel hexahidratado) a base níquel tenham aplicação na reação de esterificação de ácidos carboxílicos na presença de álcool, por apresentarem características de ácidos Lewis, no presente estudo o catalisador NiO-MCM-41, sintetizado com diferentes concentrações de níquel (1, 3 e 5%) não apresentou atividade catalítica sobre este tipo de reação, tanto por via etílica quanto metílica.

A reação de esterificação conduzida pela rota metílica (Figura 4.13b) teve o 5%MoO₃-MCM-41 como o catalisador com maior atividade catalítica, seguido de 3%MoO₃-MCM-41 e 1%MoO₃-MCM-41. Para o catalisador 5%MoO₃-MCM-41 observou-se um aumento de 25,1%, quando comparado com a reação sem catalisador. Quanto aos catalisadores impregnados com NiO, observou-se comportamento semelhante aos resultados da esterificação pela rota etílica, isto é, baixa atividade.

Em estudo conduzido por Jacobson *et al.* (2008) com o catalisador MoO₃-SiO₂, em dois níveis de concentração de MoO₃ (5 e 10% em massa), constatou-se na reação de esterificação metílica de óleo de fritura percentuais de conversão de 79 e 60%, respectivamente. A reação conduzida por Jacobson e seus colaboradores foi realizada a 200°C, razão molar de 1:6, 3% de catalisador e 10 horas de reação. Os autores atribuíram o elevado percentual de conversão a presença de fortes sítios ácidos de Brönsted e de Lewis e a elevada área superficial (141 a 265 m² g⁻¹) e diâmetro de poro (21 a 33 Å).

Conforme descrito por Di Serio *et al.* (2008) os catalisadores ácidos de Brönsted são ideais, principalmente, nas reações de esterificação e os catalisadores ácidos de Lewis são mais ativos nas reações de transesterificação. Diante disso, e de acordo com Biradar *et al.*, (2005) e Mathew *et al.* (2006), pode-se afirmar que o desempenho superior do catalisador MoO₃-MCM-41 na reação de esterificação e transesterificação rota metílica e etílica, é devido à presença dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis.

Jacobson *et al.* (2008) ao estudarem a reação de transesterificação metílica do óleo de soja usado a 200°C, com razão molar de 1:6, 3% de catalisador e 2 horas de reação, obtiveram percentuais de éster de 72 e 57%. Aos resultados obtidos os autores atribuíram às características ácidas de Lewis e Brönsted e a elevada área

superficial e diâmetro de poro. Portanto, a presença destes sítios ácidos pode estar relacionado com o melhor desempenho de MoO_3 na reação de esterificação.

4.3. Planejamento fatorial 2^3 para transesterificação

Para as reações de transesterificação etílica e metílica do óleo de algodão foram avaliados os efeitos da temperatura, razão molar óleo:álcool e percentual de catalisador sobre o percentual de éster e de triacilglicerídeos. De acordo com a legislação brasileira sobre biodiesel B100 (Resolução nº 4 da ANP de 2010) (BRASIL, 2010) o percentual de ésteres no biodiesel deve ser de no mínimo de 96,5%.

Entretanto, a mesma legislação opta por anotar o valor de triacilglicerídeos, o que diferentemente é adotado pela European Normative (em), órgão responsável pela fiscalização de biodiesel na Comunidade Européia. A EN 14214 exige teor de éster de no mínimo 96,5% e ainda máximo de triacilglicerídeos de 0,20%. Triacilglicerídeos acima de 0,20% podem promover problemas no motor à diesel, isto é, formação de depósitos de cinzas, entupimento do bico injetor, etc. Diante disso, para o planejamento experimental 2^3 utilizou como resultados a serem avaliados o percentual de éster e de triacilglicerídeos.

Com base nos testes catalíticos (Item 4.2) realizados para o planejamento fatorial 2^3 realizado para a transesterificação metílica e etílica do óleo de algodão utilizou-se o catalisador 5% MoO_3 -MCM-41, o qual apresentou os maiores percentuais de ésteres.

4.3.1. Transesterificação metílica

Na Tabela 4.4 encontra-se apresentada a matriz de planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais, com os valores codificados e reais das variáveis independentes, e os resultados de éster e de triacilglicerídeos, obtidos com o catalisador 5% MoO_3 -MCM-41.

Conforme foi observado os experimentos que apresentaram maiores valores de ésteres e menores valores de triacilglicerídeos foram os experimentos número 7, 8, 5 e 6.

Tabela 4.4 – Matriz do planejamento 2^3 com os valores reais e codificados e as respostas éster e triacilglicerídeos, obtidos na transesterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO₃-MCM-41.

Nº de exp..	T (°C)	RM	C (%)	E (%)	Tri (%)
1	- (140)	- (1:6)	- (1,0)	47,3	20,3
2	- (140)	- (1:6)	+ (2,0)	36,7	30,0
3	- (140)	+ (1:12)	- (1,0)	48,2	27,0
4	- (140)	+ (1:12)	+ (2,0)	42,9	26,8
5	+ (180)	- (1:6)	- (1,0)	64,9	10,3
6	+ (180)	- (1:6)	+ (2,0)	62,4	13,3
7	+ (180)	+ (1:12)	- (1,0)	71,7	6,2
8	+ (180)	+ (1:12)	+ (2,0)	69,1	11,4
9	0 (160)	0 (1:9)	0 (1,5)	57,5	19,8
10	0 (160)	0 (1:9)	0 (1,5)	56,3	18,4
11	0 (160)	0 (1:9)	0 (1,5)	55,1	21,9

T – Temperatura; RM – Razão Molar de Óleo:Álcool; C – Catalisador; D.P. – Desvio Padrão; E – Éster; Tri – Triacilglicerídeos

Com base nestes resultados (Tabela 4.4) foi possível avaliar os efeitos das variáveis independentes (temperatura, razão molar óleo:álcool e percentual de catalisador) sobre as variáveis dependentes (ésteres e triacilglicerídeos), por meio de análise estatística, com intervalo de confiança de 95%. Além disso, observou-se que para todos os experimentos o valor mínimo de éster, cerca de 96,5%, exigido por lei (BRASIL, 2010) não foi obtido.

Na Figura 4.14 encontra-se apresentado o gráfico de Pareto referente ao éster obtido a partir da análise estatística dos dados experimentais resultantes da transesterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO₃-MCM-41.

A análise do gráfico de Pareto (Figura 4.14) revelou que as variáveis temperatura, percentual de catalisador e razão molar óleo:álcool foram estatisticamente significativas para a reação com 95% de confiança. As interações destas variáveis, conforme o gráfico de Pareto não foram estatisticamente

significativas, ou seja, não apresentaram influência na reação de transesterificação metílica do óleo de algodão em sistema estático.

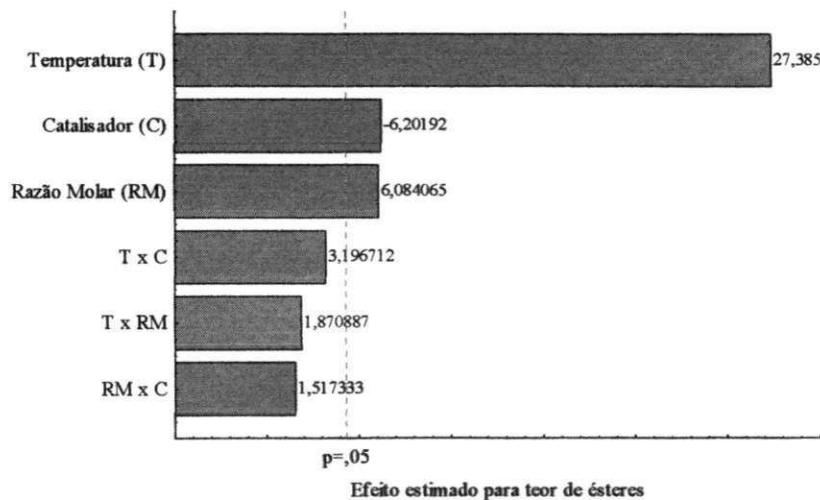


Figura 4.14 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o éster na reação de transesterificação metílica com 5%MoO₃-MCM-41.

Conforme foi observado na Figura 4.14, a variável de maior influência na reação de transesterificação metílica foi a temperatura, a qual apresentou efeito de sinal positivo sobre o éster, isto é, quanto mais elevada a temperatura maior é o valor desta variável dependente. Ademais, verificou-se que a razão molar apresentou também efeito de sinal positivo na reação. O percentual de catalisador, por outro lado, apresentou efeito negativo de sinal negativo sobre o éster, isto é, ao se elevar o percentual de catalisador do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição no valor éster.

A reação de transesterificação é um processo de obtenção de biodiesel que apresenta dependência direta da temperatura e razão molar de óleo:álcool, e esta afirmação apresenta concordância com o estudo conduzido por Lien *et al.* (2010), os quais estudaram a reação de transesterificação metílica do óleo de soja com carbono sulfatado. No estudo, Lien e seus colaboradores observaram que a elevação da temperatura de 130 para 150°C promovia o aumento no teor de éster de 60 para 95% e, conseqüentemente, da taxa de reação, de 1,2 para 1,38 mol⁻¹ L⁻¹ g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

Zanette (2010) ao estudar a transesterificação do óleo de pinhão manso na presença da argila montmorilonita KSF e da resina Amberlyst-15, por meio de

planejamento experimental fatorial, também observou efeito positivo da temperatura e da razão molar na reação. No estudo Zanette verificou que para os dois catalisadores a temperatura foi a variável de maior influência, e a tal comportamento atribuíram o fato da reação ser fortemente dependente desta variável.

O processo de transesterificação consiste em uma seqüência de três reações consecutivas, onde os triacilglicerídeos são transformados em diacilglicerídeos, por seguinte em monoacilglicerídeos, e finalmente em éster e glicerol. A razão molar óleo:álcool é um dos fatores mais importantes a afetarem a conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. De acordo com Yee *et al.* (2010), do ponto de vista estequiométrico, três moles de álcool são necessários para cada mol de triacilglicerídeo, entretanto, na prática uma quantidade maior é requerida para que a reação siga para à formação do biodiesel. Portanto, o efeito positivo da razão molar na reação de transesterificação do óleo de algodão encontra suporte nessa afirmação.

O aumento no teor de éster também foi observado por Noiroj *et al.* (2009) ao estudarem a transesterificação metílica do óleo de palma na presença de $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os autores desta pesquisa avaliaram os efeitos do tempo de reação (1 a 6 horas), da razão molar óleo:metanol (1:6 a 1:21), do teor de KOH na estrutura de Al_2O_3 (16 a 36% em massa) e da quantidade de $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre o percentual de ésteres. Foi observado que aumento da razão molar de 1:6 até 1:21 favoreceu o aumento do percentual de ésteres de 30 para 91%.

O fato relacionado ao comportamento negativo, observado para a variável percentual de catalisador pode estar relacionado ao fato do sistema reacional utilizado não apresentar agitação e, também, a possíveis reações paralelas (hidrólise). Outro possível fator envolvido refere-se à lixiviação do metal (MoO_3) no meio reacional (YEE *et al.*, 2010), uma vez que o metanol favorece a ocorrência da lixiviação. A agitação uniformiza o catalisador e o álcool presentes na reação, além de promover uma melhor difusão dos substratos aos sítios ativos do catalisador (MURUGUESAN *et al.*, 2009). O álcool metílico utilizado, embora absoluto, tem por título o valor de 99,8%.

Na Figura 4.15 os efeitos das variáveis independentes sobre o triacilglicerídeo encontram-se apresentados. A análise destes resultados revelou que somente a temperatura apresentou efeito estatístico significativo e com sinal negativo, isto é, o

aumento na temperatura da reação resultará em menores valores de triacilglicerídeo. Este fato encontra-se de acordo com o que foi observado para o éster, isto é, em temperaturas elevadas haverá maior teor de éster e, conseqüentemente, menor quantidade de triacilglicerídeos.

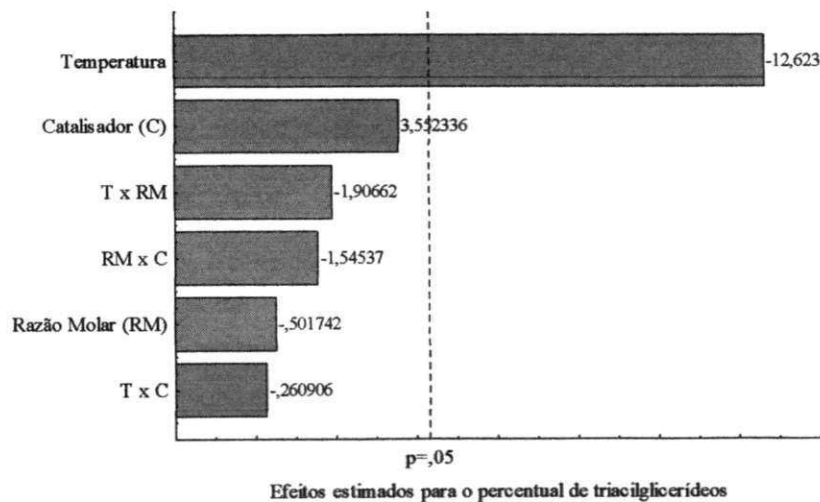


Figura 4.15 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o triacilglicerídeo na reação de transesterificação metílica com 5%MoO₃.MCM-41.

Todavia os resultados obtidos para o éster e o triacilglicerídeo apresentaram valores fora do exigido pela legislação vigente no Brasil, a qual exige percentual de éster acima de 96% (BRASIL, 2010). Para o triacilglicerídeo a mesma norma solicita apenas que o valor seja anotado.

Com base nos resultados da análise dos efeitos das variáveis independentes sobre o éster e o triacilglicerídeos realizou-se a análise de regressão para obtenção de um modelo que represente o comportamento dos resultados experimentais. No modelo foram consideradas apenas as variáveis que apresentassem efeito estatístico significativo com no mínimo 95% de confiança.

Assim os modelos codificados obtidos pela análise de regressão e que relacionam o percentual de éster (E) e de triacilglicerídeos (TG) com as variáveis independentes encontram-se descritos pelas Equações 4.1 e 4.2.

$$E (\%) = 55,650 + 11,619 \cdot T + 2,581 \cdot RM - 2,631 \cdot C$$

Equação 4.1

$$TG (\%) = 18,673 - 7,862 \cdot T$$

Equação 4.2

Em que E é o percentual de éster (%), TG é o percentual de triacilglicerídeos (%), T é a temperatura (°C), RM é a razão molar óleo:álcool e C é o percentual de catalisador (%).

Visando avaliar a adequação destes modelos aos resultados experimentais obtidos realizou-se uma análise de variância (ANOVA), as quais se encontram apresentadas nas Tabelas 4.5 e 4.6, para os modelos obtidos para éster e triacilglicerídeo, respectivamente.

Tabela 4.5 – Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para éster na transesterificação metílica com 5%MoO₃-MCM-41.

F.V.	G.L.	Q.M.	F _{calc}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}	R ²
Regressão	6	201,954	98,507	6,16	15,991	0,9933
Resíduo	4	2,050				
Falta de ajuste	2	2,660	1,847	19,00	0,097	
Erro puro	2	1,440				
Total	10					

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

Barros Neto *et al.* (2001) afirmam que uma regressão, mesmo estatisticamente significativa conforme teste F, pode não ser útil para realizar previsões de dados experimentais, por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados. Então foi sugerido por Box *et al.* (1978) que para que uma regressão seja preditiva e estatisticamente significativa, o valor de F_{cal} deve ser superior, no mínimo, ao valor de F_{tab}, cerca de 4 a 5 vezes. Portanto, conforme análise dos resultados constantes na Tabela 4.5, verificou-se que a razão entre F_{cal} e F_{tab} foi 15 vezes superior, satisfazendo assim esse critério.

Em análise aos resultados da ANOVA referentes ao percentual de triacilglicerídeo (Tabela 4.6) verificou-se R² igual a 0,9451, indicando assim que 94,5% da variação do modelo é explicado pela regressão. Entretanto, observou-se que a relação F_{cal}/F_{tab} foi apenas 1,86 superior, sugerindo assim que o modelo obtido descreve o processo apenas do ponto de vista estatístico, porém não sendo altamente preditivo.

Tabela 4.6 - Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para o triacilglicerídeo na transesterificação metílica com 5%MoO₃-MCM-41.

F.V.	G.L.	Q.M.	F _{calc}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}	R ²
Regressão	6	92,233	11,477	6,160	1,863	0,9451
Resíduo	4	8,036				
Falta de ajuste	2	12,969	4,179	19,000	0,220	
Erro puro	2	3,103				
Total	10					

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

Na Figura 4.16 os valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos na análise de variância dos modelos obtidos, encontram-se apresentados. A análise da Figura 4.16a revelou que a relação entre os valores previstos e observados para a resposta éster, apresentam baixa dispersão, que a distribuição destes valores se deu de forma aleatória e que não há, portanto, um comportamento tendencioso do modelo, indicando a eficiência do modelo em representar o comportamento dos dados experimentais referente a resposta éster. Por outro lado, verifica-se aumento na dispersão dos valores previstos versus observados para o modelo obtido para o triacilglicerídeo (Figura 4.16b), embora estes valores sejam aleatórios e não tendenciosos.

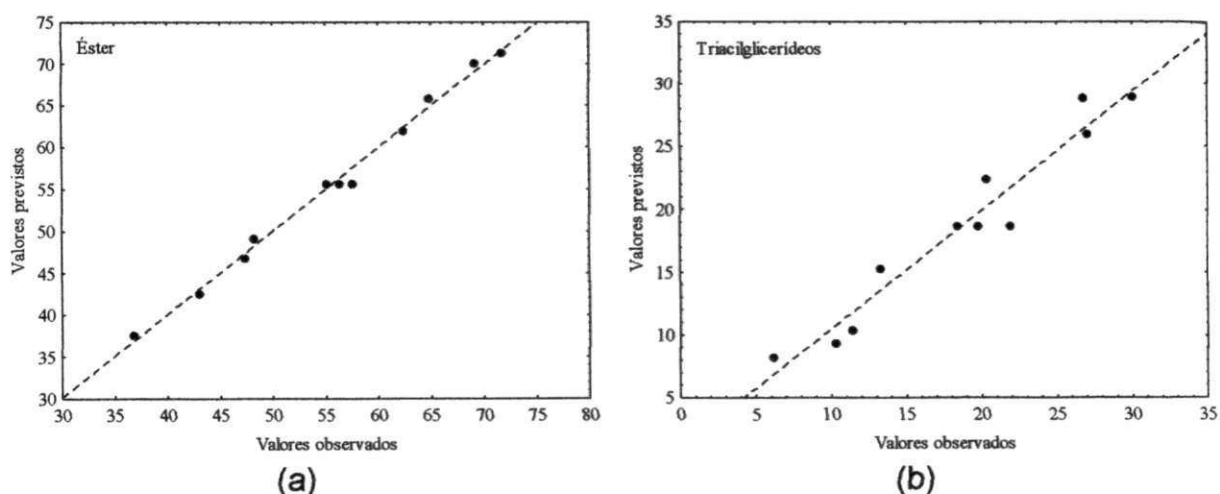


Figura 16 – Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos para o percentual de (a) éster e (b) triacilglicerídeos na reação de transesterificação etílica com 5%MoO₃-MCM-41.

Com os modelos validados, foi possível gerar as curvas de níveis para a resposta éster e triacilglicerídeos, as quais encontram-se descritas nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente. As figuras, obtidas para a temperatura de 180°C, indicam que com 1% do catalisador 5%MoO₃-MCM-41 e razão molar óleo:álcool de 1:12, obtém-se os maiores teores de éster e os menores de triacilglicerídeos.

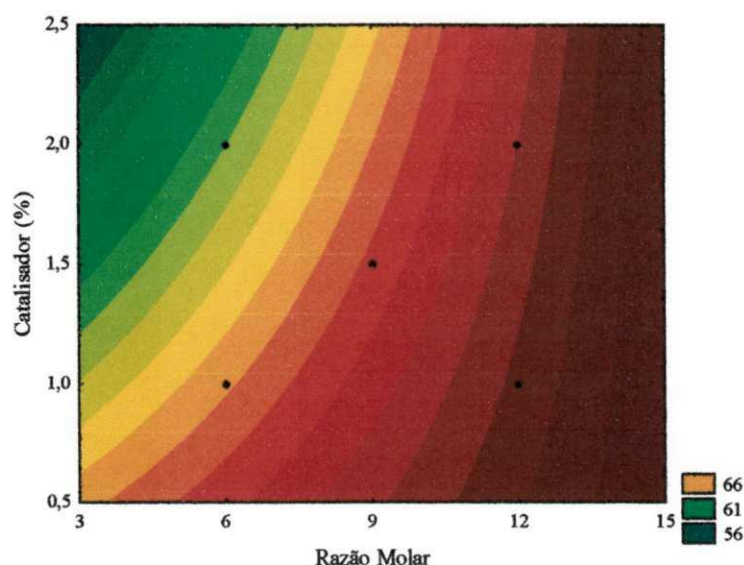


Figura 4.17 – Curvas de nível obtidas para o éster na reação de transesterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO₃.MCM-41.

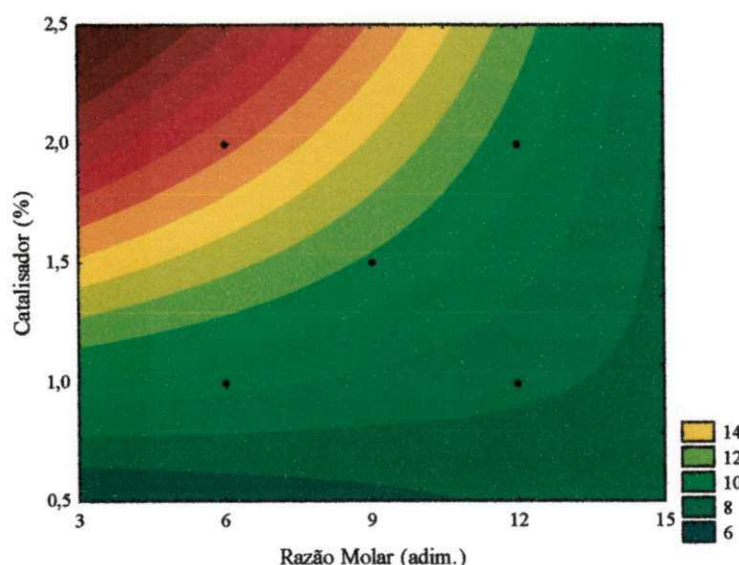


Figura 4.18 – Curvas de nível obtidas para o triacilglicerídeo na reação de transesterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO₃.MCM-41.

4.3.2. Transesterificação etílica

Na Tabela 4.7 encontra-se apresentada a matriz de planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais, os valores codificados e reais das variáveis independentes, e os resultados referentes ao éster e triacilglicerídeo para a reação de transesterificação etílica do óleo de algodão. Os resultados apresentados foram obtidos com o catalisador 5%MoO₃-MCM-41.

A análise destes resultados revelou que o experimento número 8 foi o que apresentou maior percentual de éster (80,3%), seguido dos experimentos 6, 7 e 5, com 69,14; 67,9; e 65,22%, respectivamente. Estes experimentos por sua vez apresentaram os menos valores para o percentual de triacilglicerídeos. Observa-se ainda que os percentuais de ésteres encontram-se abaixo do valor adotado pela ANP.

Tabela 4.7 – Matriz do planejamento 2^3 com os valores reais e codificados e as respostas éster e triacilglicerídeos, obtidos na transesterificação etílica do óleo de algodão com 5%MoO₃-MCM-41.

Nº de exp.	T (°C)	RM	C (%)	E (%)	Tri (%)
1	- (140)	- (1:6)	- (1,0)	39,32	34,3
2	- (140)	- (1:6)	+ (2,0)	38,38	34,2
3	- (140)	+ (1:12)	- (1,0)	38,76	30,1
4	- (140)	+ (1:12)	+ (2,0)	43,31	29,9
5	+ (180)	- (1:6)	- (1,0)	65,22	10,5
6	+ (180)	- (1:6)	+ (2,0)	69,14	7,4
7	+ (180)	+ (1:12)	- (1,0)	67,9	8,2
8	+ (180)	+ (1:12)	+ (2,0)	80,28	3,5
9	0 (160)	0 (1:9)	0 (1,5)	53,16	21,56
10	0 (160)	0 (1:9)	0 (1,5)	54,35	20,43
11	0 (160)	0 (1:9)	0 (1,5)	53,17	21,7

T – Temperatura; RM – Razão Molar de Óleo:Álcool; C – Catalisador; D.P. – Desvio Padrão; E – Éster; Tri – Triacilglicerídeos

A análise dos efeitos das variáveis independentes sobre o percentual de éster e de triacilglicerídeos, representadas pelo gráfico de Pareto, encontra-se apresentada, respectivamente, nas Figuras 4.19 e 4.20. Os resultados constantes na Figura 4.19 indicam, em ordem decrescente, que a temperatura, catalisador, razão molar, bem como as interações, razão molar versus catalisador, e temperatura vs catalisador, foram significativas do ponto de vista estatístico, ao nível de 95% de confiança. O efeito positivo na variável temperatura indica que ao se elevar a temperatura de 140 para 180°C, o percentual de éster será elevado em 30%. Da mesma forma foi observado para a razão molar e catalisador, aumento de 4,55 e 4,98%, respectivamente, ao se elevar a razão molar de 1:6 para 1:12 e percentual do catalisador 5%MoO₃-MCM-41 de 1 para 2% em relação a massa do óleo de algodão.

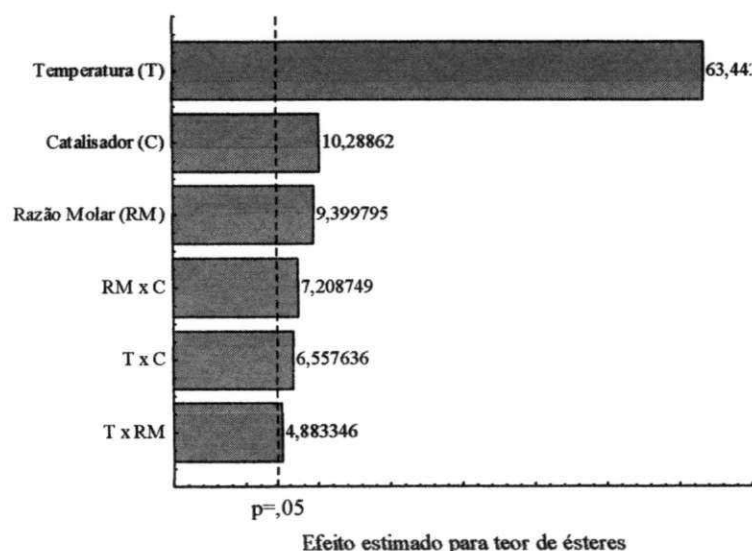


Figura 4.19 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o éster na reação de transesterificação etílica com 5%MoO₃-MCM-41.

O diagrama de Pareto relacionado ao percentual de triacilglicerídeos (Figura 4.20) revelou que somente a temperatura e a razão molar foram estatisticamente significativas e com efeito negativo, isto é, quanto maior o valor destas variáveis menor será o percentual de triacilglicerídeos.

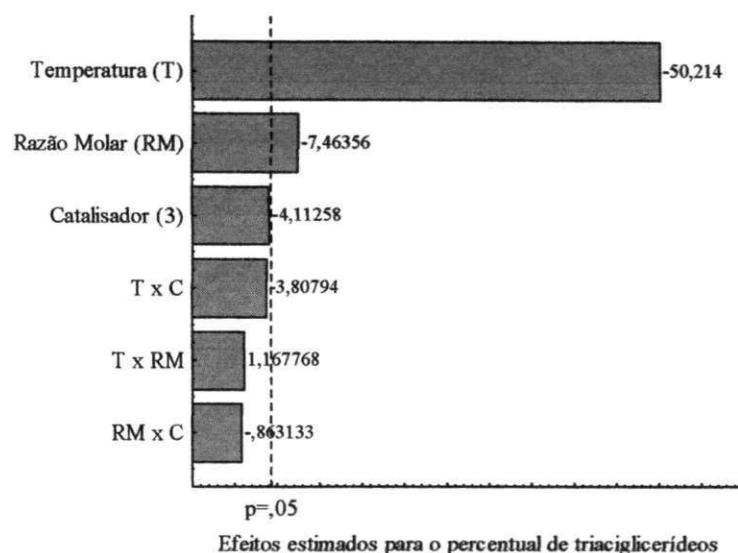


Figura 4.20 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre o triacilglicerídeo na reação de transesterificação etílica com 5%MoO₃-MCM-41.

A elevação da temperatura de 140 para 180°C promoveu a redução do percentual de triacilglicerídeos em 24,7%. A reação de transesterificação é fortemente influenciada pela temperatura, em estudo conduzido por Demirbas (2009) que avaliou a transesterificação metílica e etílica do óleo de linhaça em condições sub e supercrítica nas temperaturas de 230 e 250°C e razão molar de 1:41. No estudo o autor constatou que o aumento da temperatura elevou o percentual de ésteres de 65 para 85%, na reação com etanol, e de 70 para 98%, na reação com metanol.

A transesterificação etílica seja pela rota homogênea ou pela rota heterogênea, quando comparada com a transesterificação metílica, quase sempre, apresenta baixo percentual de éster. Em geral, a maior dificuldade por parte do etanol em quebrar a molécula de triacilglicerídeo, diacilglicerídeo e monoacilglicerídeo, ao longo da reação, é contornada com o aumento da razão molar óleo:álcool de 1:6 (MURUGUESAN *et al.*, 2009).

Farella *et al.* (2010) estudaram a transesterificação do óleo de canola e constataram que o aumento da razão molar óleo:álcool também promoveu a redução no percentual de triacilglicerídeo.

Portanto, conforme foi observado, o aumento da razão molar de seu nível inferior (1:6) para o superior (1:12) promoveu o aumento no percentual de éster.

Somado a essa observação tem-se os efeitos positivos das interações da razão molar com a temperatura e da razão molar com o catalisador.

Gui *et al.* (2009) estudaram a transesterificação etílica do óleo de palma por meio de planejamento experimental e em condições supercríticas (300 a 400°C) sem catalisador e observaram efeito positivo da variável razão molar sobre o percentual de éster. Estes autores ainda constataram efeito positivo da interação entre temperatura e razão molar, contudo Gui e seus colaboradores não descreveram possíveis fatores que levaram a esta constatação.

Embora a reação de transesterificação etílica ocorra na ausência de catalisador, porém com baixas conversões e requerendo elevado tempo processual, a aplicação do catalisador visa a redução da energia de ativação do processo o que, conseqüentemente, promove o aumento do percentual de éster e redução do tempo da reação. Portanto, o efeito positivo isolado do catalisador pode estar relacionado com este fato. Além disso, verificou-se, também, efeitos positivos para as interações catalisador vs razão molar e catalisador versus temperatura para o percentual de éster.

Com a análise destes resultados um modelo de 1ª ordem foi utilizado para representar o comportamento dos resultados experimentais, portanto, os modelos codificados para o percentual de éster e de triacilglicerídeos encontram-se apresentados, respectivamente, nas Equações 4.3 e 4.4.

$$E(\%) = 54,817 = 15,346 \cdot T + 2,274 \cdot RM + 2,488 \cdot C + 1,181 \cdot T \cdot RM + 1,586 \cdot T \cdot C + 1,744 \cdot RM \cdot C$$

Equação 4.3

$$TG(\%) = 20,163 - 12,32 \cdot T - 1,837 \cdot RM$$

Equação 4.4

Em que E é o percentual de éster (%), TG é o percentual de triacilglicerídeos (%), T é a temperatura (°C), RM é a razão molar de óleo:álcool e C é o percentual de catalisador (%).

A análise de variância (ANOVA) para o modelo do percentual de éster (Tabela 4.8), revelou coeficiente de determinação (R^2) de 0,9953, indicando que 99,52% das variações dos resultados obtidos pode ser explicado pelo modelo obtido. Ademais,

tem-se que o valor do teste F calculado (F_{cal}) foi 25 vezes superior ao valor de F tabelado (F_{tab}). Somado a isso, tem-se indicação de que não há falta de ajuste no modelo ($F_{cal} < F_{tab}$). Portanto, o modelo obtido além de ser estatisticamente significativo é altamente preditivo para o comportamento dos resultados obtidos na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão catalisado por 5%MoO₃-MCM-41.

A ANOVA obtida para o modelo que descreve o percentual de triacilglicerídeos indicou que o modelo obtido é preditivo e estatisticamente significativo. O R^2 foi superior a 0,99, o valor de F_{cal} foi 23 vezes superior a F_{tab} e não há indicação de falta de ajuste.

Tabela 4.8 – Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para éster na transesterificação etílica com 5%MoO₃-MCM-41.

F.V.	G.L.	Q.M.	F_{calc}	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	R^2
Regressão	6	338,431	158,158	6,160	25,675	0,9953
Resíduo	4	2,140				
Falta de ajuste	2	3,812	8,143	19,00	0,429	
Erro puro	2	0,468				
Total	10,000					

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

Tabela 4.9 – Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para o triacilglicerídeo na transesterificação etílica com 5%MoO₃-MCM-41.

F.V.	G.L.	Q.M.	F_{calc}	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	R^2
Regressão	6	210,986	141,846	6,160	23,027	0,9953
Resíduo	4	1,487				
Falta de ajuste	2	2,490	5,135	19,000	0,270	
Erro puro	2	0,485				
Total	10,000					

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

Na Figura 4.21 os valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente para o éster e triacilglicerídeos estão apresentados, e a análise destes resultados revela baixa dispersão e distribuição aleatória destes valores, indicando que o modelo não é tendencioso.

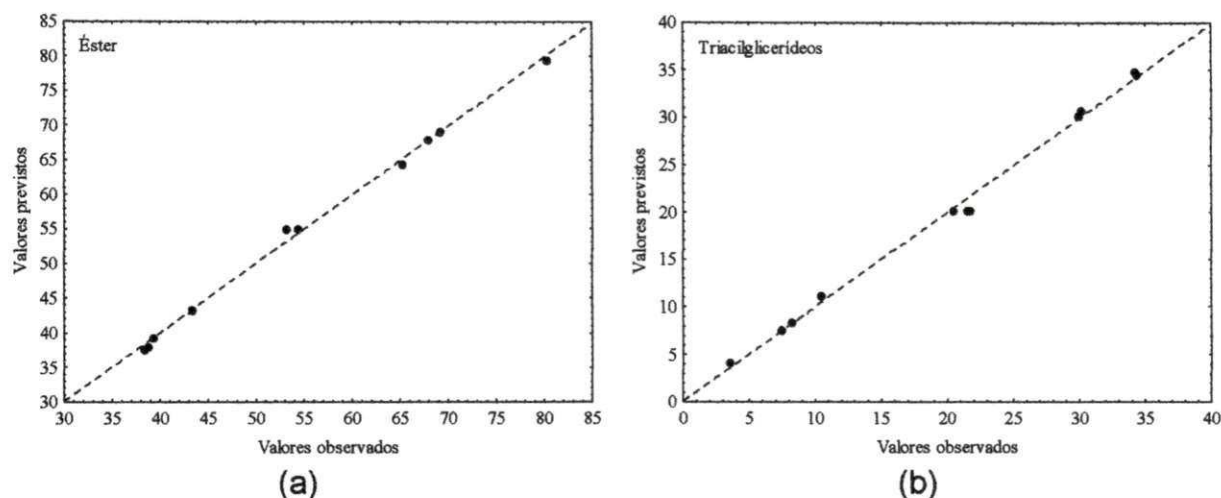


Figura 21 – Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos para (a) éster e (b) triacilglicerídeos na reação de transesterificação etílica com 5%MoO₃-MCM-41.

Com os modelos validados as curvas de nível para o éster (Figura 4.22) e triacilglicerídeo (Figura 4.23) foram geradas. Estas figuras foram geradas fixando-se a temperatura em 180°C, uma vez que a temperatura demonstrou ser a variável de maior influência. A análise da Figura 4.22 sugere que com o aumento do percentual de catalisador e da razão molar existe uma tendência na elevação do éster. Por outro lado, a elevação destas mesmas variáveis também indica redução nos triacilglicerídeos (Figura 4.23).

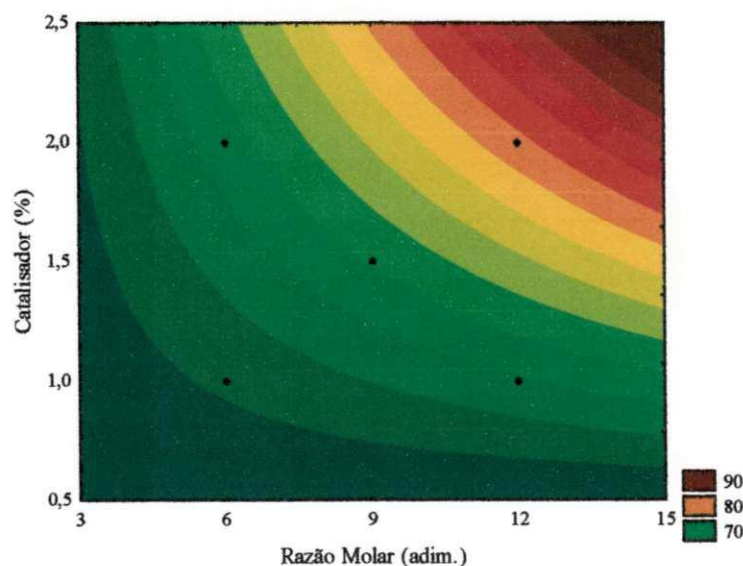


Figura 4.22 - Curvas de nível obtidas para o éster na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão com 5%MoO₃-MCM-41.

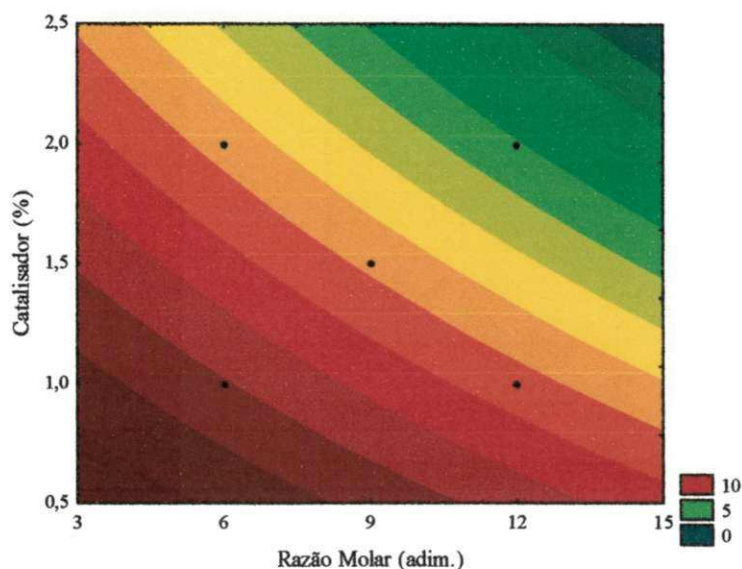


Figura 4.23 - Curvas de nível obtidas para o triacilglicerídeo na reação de transesterificação etílica com 5%MoO₃.MCM-41.

4.4. Planejamento fatorial 2³ para esterificação

A reação de esterificação é um processo reacional, atualmente, utilizado na obtenção de biodiesel. Este processo permite o aproveitamento de fontes lipídicas, animal ou vegetal, de elevada acidez, que antes eram destinados a processos químicos que agregavam baixo valor, como o caso da indústria de sabão. Quando aplicada em conjunto com a transesterificação, o objetivo maior desta reação é reduzir a acidez a valores abaixo de 3 mg KOH g⁻¹ (WANG *et al.*, 2007).

4.4.1. Esterificação metílica

Na Tabela 4.10 os valores codificados e reais das variáveis estudadas, e o resultados conversão para a reação de esterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO₃-MCM-41, encontram-se apresentados. Para os experimentos foi utilizada uma matriz de planejamento experimental de delineamento composto central rotacional (DCCR). A inserção dos pontos axiais foi em decorrência do modelo de 1^a ordem, primeiramente testado, não representar satisfatoriamente o comportamento dos resultados experimentais obtidos e pelo fato do teste estatístico de curvatura ser significativo, ou seja, evidenciou que o perfil de regressão não linear

dos dados experimentais é curvo. Assim um modelo de 2ª ordem poderá explicar melhor o comportamento da regressão.

Tabela 4.10 - Matriz do planejamento DCCR com os valores reais e codificados e a resposta conversão, obtidos na e esterificação metílica do óleo de algodão com 5%MoO₃-MCM-41.

Nº de exp.	T (°C)		RM		C (%)		Conv. (%)	
							R ₁	R ₂
1	-	(140)	-	(1:6)	-	(1,0)	50,3	50,7
2	-	(140)	-	(1:6)	+	(2,0)	43,7	54,9
3	-	(140)	+	(1:12)	-	(1,0)	46,5	50,6
4	-	(140)	+	(1:12)	+	(2,0)	61,7	61,7
5	+	(180)	-	(1:6)	-	(1,0)	88,5	88,4
6	+	(180)	-	(1:6)	+	(2,0)	92,7	92,8
7	+	(180)	+	(1:12)	-	(1,0)	94,3	94,2
8	+	(180)	+	(1:12)	+	(2,0)	93,9	93,9
9	-1,68	(118)	0	(1:9)		(1,5)	18,9	19,9
10	+1,68	(202)	0	(1:9)	0	(1,5)	91,2	91,3
11	0	(160)	-1,68	(1:3,9)	0	(1,5)	67,0	66,9
12	0	(160)	+1,68	(1:14)	0	(1,5)	72,5	72,9
13	0	(160)	0	(1:9)	-1,68	(0,6)	68,7	68,8
14	0	(160)	0	(1:9)	+1,68	(2,3)	90,9	91,1
15	0	(160)	0	(1:9)	0	(1,5)	87,9	87,9
16	0	(160)	0	(1:9)	0	(1,5)	87,8	89,5

T – Temperatura; RM – Razão molar de óleo:álcool; C – Catalisador; Conv. - Conversão

O diagrama de Pareto referente a conversão (Figura 4.19) obtido mediante análise estatística dos resultados na Tabela 4.10, indicaram que as variáveis temperatura (linear e quadrático), razão molar (linear e quadrático), catalisador (linear e quadrático) e a interação razão molar versus catalisador foram estatisticamente significativas, com 95% de confiança.

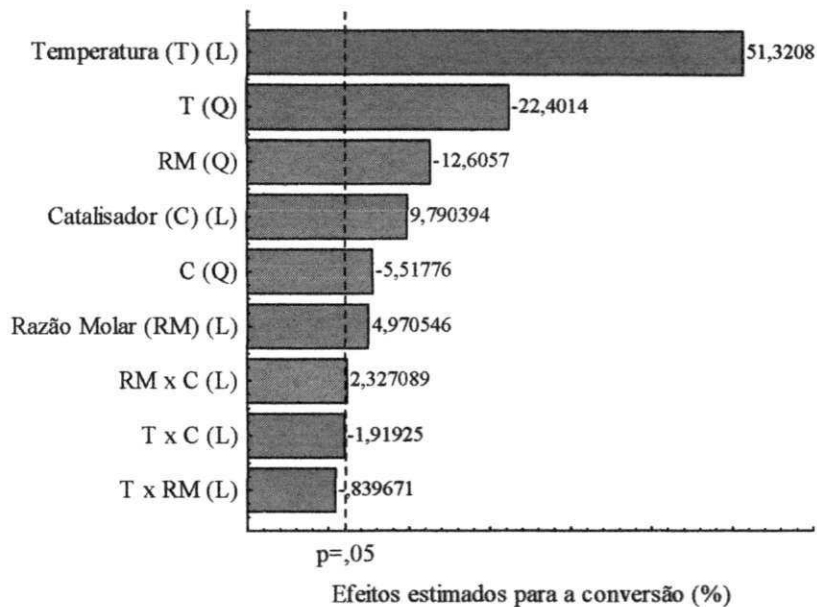


Figura 4.24 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre a conversão na reação de esterificação metílica com 5%MoO₃-MCM-41.

A temperatura foi a variável de maior influência no processo, e a predominância da temperatura, como variável de maior influência, pode ser resultado da falta de agitação do meio reacional, que conseqüentemente limita a homogeneização do álcool e do catalisador no meio.

De acordo com estudo conduzido por Yan *et al.* (2009), que estudaram a esterificação metílica seguida pela transesterificação metílica de óleo residual na presença de ZnO-La₂O₃ como catalisador, foi observado que a reação de esterificação é bastante dependente da temperatura. A elevação na temperatura de 120 para 200°C promoveu o aumento na conversão de 2,5% para valor acima de 96%.

Santos *et al.* (2009) ao estudarem a esterificação do óleo de soja hidrolisado, por meio de planejamento experimental, na presença de ácido sulfúrico como catalisador, constataram que o aumento da razão molar de óleo:álcool resultava na elevação da conversão.

Marchetti *et al.* (2007) ao estudarem a esterificação metílica de óleo de fritura catalisada por uma resina básica, observaram que o aumento da temperatura (30 para 50°C) promoveu aumento da conversão de 25 para 87%. No mesmo estudo os autores verificaram que o aumento da razão molar (1:4 para 1:6) resultava no aumento de 55% na conversão.

Embora o sistema reacional seja estático, a presença do catalisador na reação foi suficiente para elevar os valores da conversão. Assim, o aumento da quantidade de catalisador, possivelmente, resultou em uma maior área de contato dos insumos reacionais com a fase ativa do catalisador.

Brito (2008) ao estudar a esterificação do óleo de soja hidrolisado na presença de complexos de titânio e zircônio observou que tanto o aumento da razão molar quanto da temperatura e do catalisador resultava no aumento do percentual de conversão. Ao elevarem a temperatura de 120 para 160°C, constataram que o percentual de conversão aumentou em mais de 32%, quando catalisado com $Ti(n\text{-butóxido})_4$. Quando a quantidade do catalisador foi elevado de 0,5 para 1 mol a conversão aumentou cerca de 10%.

Uma vez avaliado os efeitos das variáveis sobre o processo de esterificação metílica, um modelo quadrático foi gerado para representar o comportamento da regressão dos dados experimentais obtidos para a conversão na reação de esterificação metílica. Assim, o modelo proposto para a conversão encontra-se apresentado na Equação 4.5.

$$C(\%) = 88,407 + 18,44 \cdot T - 7,398 \cdot T^2 + 1,982 \cdot RM - 6,519 \cdot RM^2 + 3,904 \cdot C - 2,766 \cdot C^2 + 1,21 \cdot RM \cdot C \quad \text{Equação 4.5}$$

Em que C é o percentual de conversão (%), T é a temperatura (°C), RM é a razão molar óleo:álcool e C é o percentual de catalisador (%).

Diante do modelo proposto realizou-se a análise de variância (ANOVA) com o objetivo de se validar a significância e a precisão com que este prevê descreve o comportamento dos dados experimentais obtidos para a conversão.

Na Tabela 4.11 os resultados da ANOVA referentes a conversão encontram-se apresentados e estes revelaram que o modelo descreve as variações dos resultados com 97% de precisão. Os valores calculados no teste F (F_{cal}) foram 40 vezes superior ao valor de F tabelado (F_{tab}), entretanto foi constatado, para a análise de falta de ajuste, significância estatística. Mesmo apresentando a falta de ajuste significativo, o modelo matemático obtido representa com

Tabela 4.11 – Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para a conversão na reação de esterificação metílica com 5%MoO₃-MCM-41.

F.V.	G.L.	Q.M.	F _{calc}	F _{tab}	F _{calc} /F _{tab}	R ²
Regressão	9	1667,66	95,939	2,342	40,965	0,9742
Resíduo	22	17,382				
Falta de ajuste	5	61,714	14,208	2,810	5,056	
Erro puro	17	4,344				
Total	31					

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

Na Figura 4.25 os valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente para a conversão estão apresentados. Conforme pode-se observar, existe uma pequena dispersão dos valores, porém, de modo não tendencioso. Embora a falta de ajuste para o modelo matemático seja significativa, a ausência de comportamento tendencioso para estes valores e a relação F_{calc}/F_{tab} ser de 40 vezes, indica que o modelo matemático descreve o comportamento dos dados experimentais, porém, sem ser altamente preditivo.

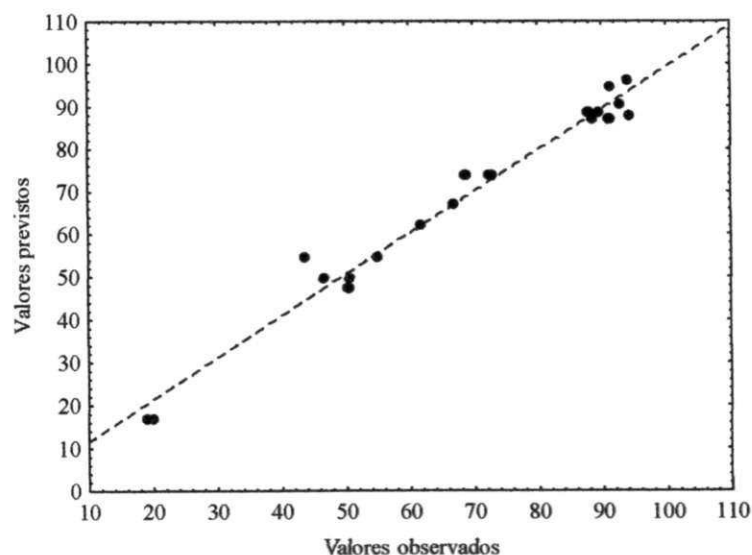


Figura 4.25 – Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos para conversão na reação de esterificação metílica com 5%MoO₃-MCM-41.

Na Figura 4.26 as curvas de nível referentes a conversão, obtidas para a temperatura em 180°C, encontra-se apresentada, e a análise deste resultado revelou que a 180°C com razão molar de 1:9,5 e 1,8% de catalisador resultará em um percentual de conversão de cerca de 100%, ou seja, reduzir a acidez de 57,4 mg KOH g⁻¹ até valores abaixo de 0,5 mg KOH g⁻¹.

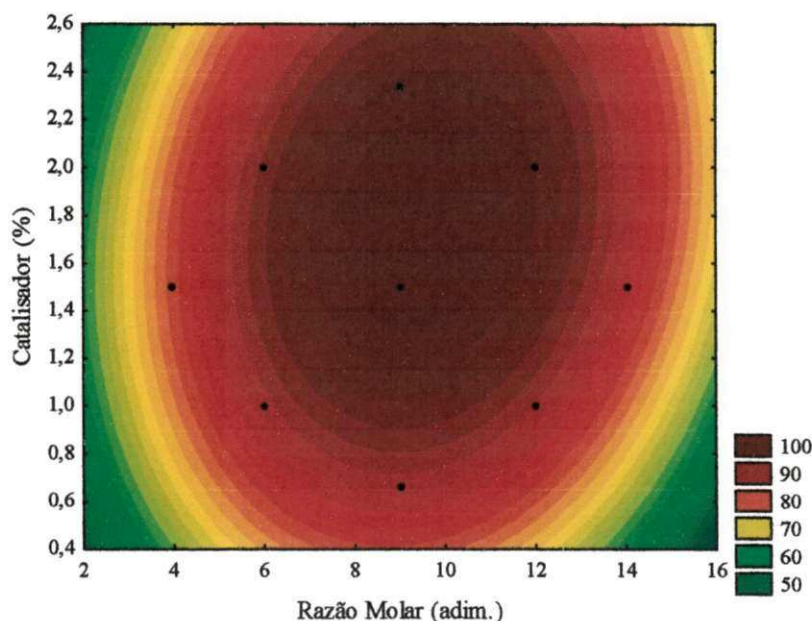


Figura 4.26 - Curvas de nível obtidas para a conversão na reação de esterificação metílica 5%MoO₃-MCM-41.

4.4.2. Esterificação etílica

Na Tabela 4.12 os valores codificados e reais das variáveis de entrada, e o resultado de conversão, para a reação de esterificação etílica do óleo de algodão com 3%MoO₃-MCM-41, encontram-se apresentados.

Com estes resultados o gráfico de Pareto referente aos efeitos das variáveis independentes sobre a conversão (Figura 4.27) foi obtido. Com relação aos efeitos sobre a conversão, a temperatura, razão molar óleo:álcool, catalisador, interações temperatura versus catalisador (T x C) e temperatura versus razão molar (T x RM) foram estatisticamente significativos com 95% de confiança.

Tabela 4.12 - Matriz do planejamento 2³ com os valores reais e codificados e a resposta conversão, obtidos na esterificação etílica do óleo de algodão com 3%MoO₃-MCM-41.

Nº de exp.	T (°C)	RM	C (%)	Conv. (%)	
				R ₁	R ₂
1	- (140)	- (1:6)	- (1,0)	27,8	27,5
2	- (140)	- (1:6)	+ (2,0)	52,1	50,7
3	- (140)	+ (1:12)	- (1,0)	51,9	52,2
4	- (140)	+ (1:12)	+ (2,0)	63,7	60,6
5	+ (180)	- (1:6)	- (1,0)	87,3	86,1
6	+ (180)	- (1:6)	+ (2,0)	82,7	86,6
7	+ (180)	+ (1:12)	- (1,0)	91,1	87,3
8	+ (180)	+ (1:12)	+ (2,0)	92,6	87,4
9	0 (160)	0 (1:9)	0 (1,5)	63,9	63
10	0 (160)	0 (1:9)	0 (1,5)	76,2	76,4

T – Temperatura; RM – Razão molar de óleo:álcool; C – Catalisador; Conv. - Conversão

Quanto aos efeitos isolados da temperatura, razão molar e catalisador, verificou-se que a elevação da temperatura de 140 para 180°C promoveu um aumento médio de 39,3% para a conversão. Para a razão molar a variação de 1:6 para 1:12 e o aumento no teor do catalisador, de 1 para 2%, resultou no acréscimo de 8 e 10% na conversão, respectivamente.

Cardoso (2008) ao estudar a esterificação etílica do ácido oléico, catalisado com cloreto de estanho bihidratado (SnCl₂ 2 H₂O) na faixa de temperatura de 25 a 75°C, razão molar óleo:álcool de 1:9 e 10% de catalisador, observou que a elevação da temperatura resultou no acréscimo de mais de 65% sobre a conversão. No estudo o autor também avaliou o efeito do metanol, etanol, propanol e butanol e constatou que o metanol e etanol foram os alcoóis com maior percentual de conversão, 80 e 70%, respectivamente. O melhor desempenho do metanol, conforme descrito pelo autor se deve ao efeito de impedimento estereoquímico, ao se elevar a cadeia do álcool.

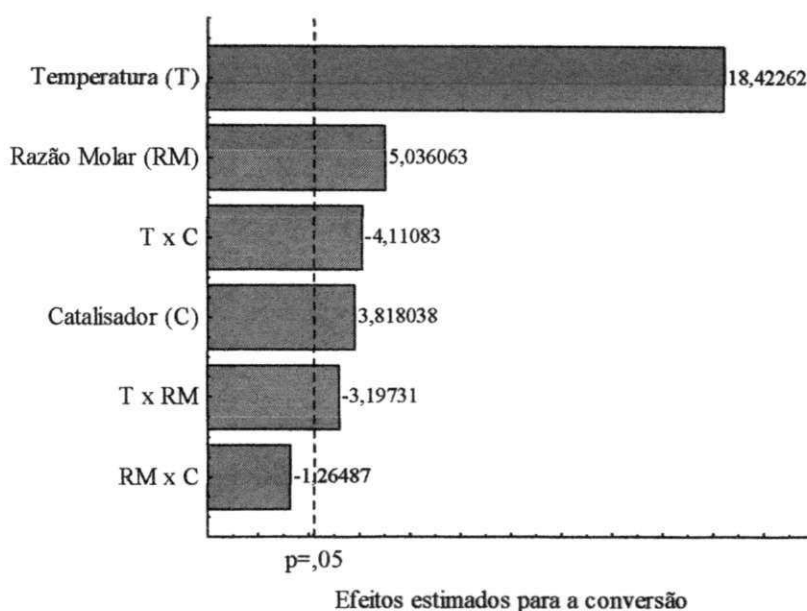


Figura 4.27 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre a conversão na reação de esterificação etílica com 3%MoO₃-MCM-41.

Em estudo desenvolvido por Leão *et al.* (2009) os quais estudaram a esterificação etílica do ácido esteárico, láurico e palmítico, por meio de planejamento experimental fatorial, tendo o ácido nióico em pó como catalisador, foi constatado que a razão molar apresentou efeito positivo sobre a conversão, ou seja, o aumento desta variável resultou em maiores valores para a conversão.

Avaliados os efeitos das variáveis independentes os modelos de 1ª ordem, para a representação do comportamento das regressões dos dados experimentais, foram propostos para a conversão (Equação 4.6).

$$C(\%) = 68,355 + 19,662 \cdot T + 5,375 \cdot RM + 4,075 \cdot C - 3,412 \cdot T \cdot RM - 4,387 \cdot T \cdot C \quad \text{Equação 4.6}$$

Em que C é o percentual de conversão (%), T é a temperatura (°C), RM é a razão molar óleo:álcool e C é o percentual de catalisador (%).

A análise de variância (ANOVA) para o modelo matemático da conversão (Tabela 4.13) indicou significância estatística, com o valor calculado de F (F_{cal}) 19 vezes superior ao valor de F tabelado (F_{tab}), para a conversão.

Tabela 4.13 – Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para a conversão na reação de esterificação etílica com 3%MoO₃-MCM-41.

F.V.	G.L.	Q.M.	F _{calc}	F _{tab}	F _{calc} / F _{tab}	R ²
Regressão	6	1239,541	57,529	2,915	19,736	0,9652
Resíduo	13	21,546				
Falta de ajuste	2	39,807	2,184	3,982	0,548	
Erro puro	11	18,226				
Total	19					

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

Na Figura 4.28 embora os valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente apresentem-se poucos dispersos sobre a reta ($y=x$), verificou-se a ausência de comportamento tendencioso o que indica que o modelo obtido representa o comportamento dos dados experimentais obtidos.

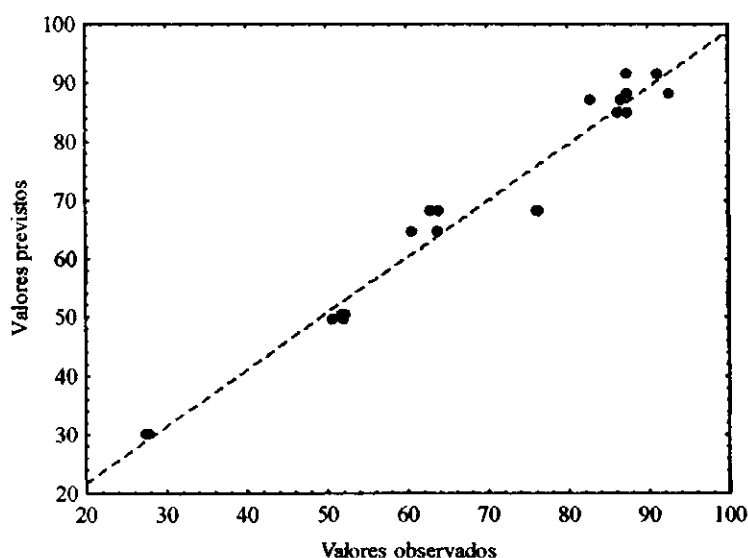


Figura 4.28 – Valores previstos pelo modelo versus os valores observados experimentalmente, obtidos para conversão na reação de esterificação etílica com 3%MoO₃-MCM-41.

Na Figura 4.29 as curvas de nível para o modelo matemático validado, referente conversão encontram-se apresentados. Estas curvas foram obtidas a 180°C, e a análise destas indicou que os maiores valores de conversão, acima de 90%, serão obtidos a 180 °C, razão molar 1:12 e 1%.

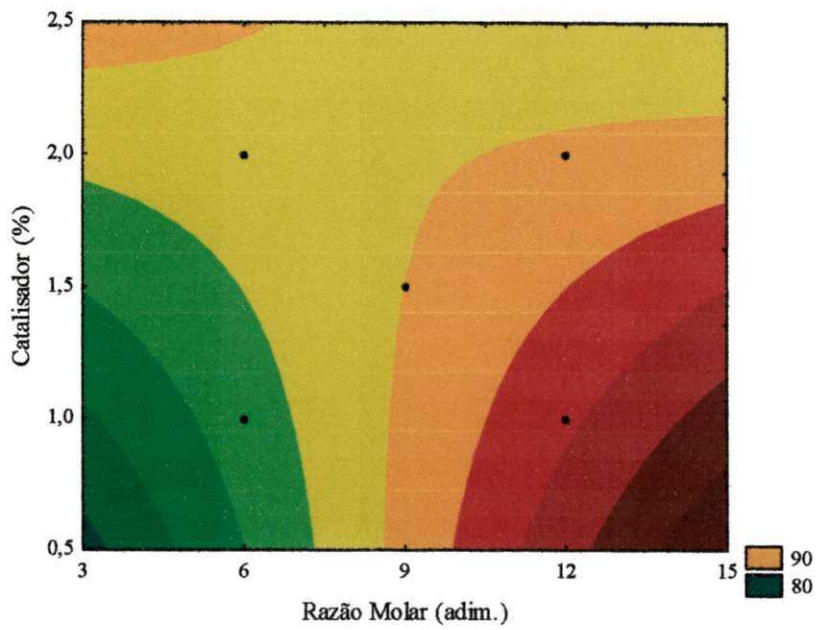


Figura 4.29 - Curvas de nível obtidas para a conversão na reação de esterificação etílica com 3%MoO₃-MCM-41.

5. CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que:

- O método de dispersão física de óxidos metálicos pode ser utilizado na síntese dos catalisadores para a síntese de biodiesel;
- A reação conduzida em sistema reacional estático pode ser utilizada na obtenção de biodiesel, por meio das reações de transesterificação e esterificação;
- O catalisador MoO_3 -MCM-41 apresentou-se como um novo catalisador para a obtenção de biodiesel por meio da reação de esterificação e transesterificação;
- O percentual mínimo de trióxido de molibdênio para a reação de transesterificação pela rota metílica e etílica é de 5%;
- O percentual mínimo de trióxido de molibdênio para a reação de esterificação etílica é de 3% e para a metílica é de 5%;
- A temperatura, segundo os planejamentos experimentais, foi a variável de maior influência nas reações de transesterificação e esterificação etílica e metílica do óleo de algodão, operando em sistema reacional estático;
- Para as reações de transesterificação e esterificação, etílica e metílica, operando em sistema reacional estático, as condições mínimas as serem utilizadas exigem temperatura de 160°C , razão molar 1:12, 1% de catalisador e tempo superior a 2 horas;

▪

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS

A presente pesquisa possibilitou a inserção de um novo catalisador para a obtenção de biodiesel e, também, permitiu a abertura de uma série de oportunidades para pesquisa e desenvolvimento no seguimento de biocombustíveis. As sugestões estão descritas a seguir:

1. Otimizar o teor de molibdênio na estrutura da MCM-41 visando a obtenção de biodiesel;
2. Aplicar o catalisador $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ na reação de hidroesterificação;
3. Avaliar o desempenho do catalisador $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ na hidrólise heterogênea de materiais lignocelulósicos;
4. Estudar o efeito porosidade, área superficial e acidez ou basicidade sobre a reação de transesterificação, esterificação e hidrólise de óleo vegetal;
5. Avaliar o desempenho do catalisador $\text{MoO}_3\text{-MCM-41}$ na esterificação, transesterificação e hidrólise da mistura de diferentes fontes lipídicas;
6. Comparar um sistema reacional estático com um dinâmico.

7. REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 209, n. 1-2, p. 29-33, 2004.

ADAMS, C.; PETERS, J. F.; RAND, M. C. SCHOER, B. J. ZIEMKE, M. C. Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: endurance tests. **Journal of American Oil Chemistry Society**, vol. 60, p. 1574-1579, 1983.

ALENEZI, R.; LEEKE, G. A.; SANTOS, R. C. D.; KHAN, A. R. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, vol. 87, p. 867-873, 2009.

ALFREDSSON, V.; ANDERSON, M. W. Structure of MCM-48 revealed by transmission electron microscopy, **Chemical Materials**, vol. 8, p. 1141-1146, 1996.

ANON, P. Filtered used frying fat powers diesel fleet. **Journal of American Oil Chemistry Society**, vol. 59, p. 780-781, 1982.

ARANDA, D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; MELO JR, C. A. R.; *et al.* The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, vol. 22, p. 709-716, 2009.

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of biodiesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**, vol. 49, p. 2227-2741, 2008.

BARRETT, E. P.; JOYNER, 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**, vol. 73, p. 373, 1953.

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 3 ed., Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001. 300p.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; *et al.* L., A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates, **Journal of American Chemical Society**., vol. 114, p. 10843, 1992.

BELTRÃO, N. E. M.; **O Agronegócio do Algodão no Brasil**, 1ª ed. EMBRAPA, v.1, Campina Grande, 1999.

BIRADAR, A. V.; UMBARKAR, S. B.; DONGARE, M. K. Transesterification of diethyl oxalate with phenol using MoO₃/SiO₂ catalyst. **Applied catalysis A: General**, vol. 285, p. 190-195, 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experiments: an introduction to design, data analysis and model building**, New York:Wiley e Sons Inc, 1978, 653p.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; CAMORIN, V. L.; SCHMAL, M. Thermal spreading of MoO₃ onto silica supports. **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 104, p. 6584-6590, 2000.

BRASIL. IBGE – Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa anual de serviços**, 2005a, vol. 7, p. 1-196.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos** / Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. – Brasília: Ministério da Saúde, 2005b, p. 1018.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 4, de 02/02/2010**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%

20-%202010.xml?f=templates\$fn=document-frame.htm\$3.0\$q=\$x=>. Acessado em 14 de janeiro de 2011.

BRITO, Y. C. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio**. Maceió, AL: UFAL, p. 100, 2008. Dissertação de Mestrado em Química.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society.*, vol 60, p. 309, 1938.

CALADO, V. MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003, 260p.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, vol. 77, p. 299-314, 2003.

ÇANAKÇI, M.; ÖZSEZEN, A. N. Evaluating waste cooking oils as alternative diesel fuel, *Journal of Science*, vol. 18, p. 81-91, 2005.

CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel**. Viçosa, MG: UFV, p. 129, 2008, Dissertação de Mestrado em Agroquímica.

CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**. Natal, RN: UFRN, p. 140, 2009. Dissertação de Mestrado.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M.; ROCHA, M. S.; DUARTE, M. E. M. Teor de água limite para crioconservação de sementes de algodão arbóreo variedade 6M. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, vol. 6, n. 2, p. 179-189, 2004.

Referências

CHEN, Y.; LU, C.; XU, L.; HOU W. *et al.* Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis a photocatalytic properties. **Crystalline Engineering Communication**, vol. 12, p. 3740-3747, 2010.

CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. K. Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 mesoporous materials. **Microporous Materials**, vol. 12, p. 323-330, 1997.

CHENG, C. F.; HE, H.; ZHOU, W.; KLINOWSKI, J., Crystal morphology supports the liquid-crystal formation mechanism for the mesoporous molecular-sieve MCM-41, **Chemical Physics Letters.**, vol. 244, p. 117, 1995

CHE, M.; CLAUSE, O; MARCILLY, C. Supported catalysis. In: ERL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of solid catalyst**, 1ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 650p.

CHO, D. H.; CHANG, T. S.; RYU, S. K.; LEE, Y. K. Characterization and catalytic activities of MoMCM-41. **Catalysis letters**, vol. 64, p. 227-232, 2000.

CHUNG, K. H.; PARK, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil in zeolite catalyst with different acidity, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 15, p. 388-392, 2009.

CONDON, J. B. **Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory**. 1ª ed., Oxford: Elsevier, 2006, 297p.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTON, J. B. Hydrocracking of vacuum gasoil on the novel mesoporous MCM-41 aluminosilicate catalyst. **Journal of Catalysis**, vol.153, p.25-31, 1995.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, vol. 23, n.4, p. 531-537, 2000.

DAVAR, F.; FERESHTEH, Z.; SALAVATI-NIASARI, M. Nanoparticles NiO and NiO: synthesis, characterization and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 476, p. 797-801, 2009.

DEBECKER, D. P.; STOYANOVA, M.; RODEMERCK, U.; ELOY, P.; LÉONARD, A. *et al.* Thermal spreading as an alternative for the impregnation method: advantage and downsides in the preparation of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 114, p. 18664-18673, 2010.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, vol. 31, n 5-6, p. 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion Management**, vol. 47, p.2271-82, 2006.

DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions. **Bioresource Technology**, vol. 99, n. 5, p. 1125-1130, 2008a.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines**. 1ª ed. London: Springer-Verlag, 2008b, 208p.

DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. **Biomass and Bioenergy**, vol. 33, p. 113-118, 2009.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L. SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy and Fuels**, vol. 22, p. 207-217, 2008.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R. SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using

heterogeneous basic catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 45, n. 9, p. 3009-3014, 2006.

EL-SHAFEI, G. M. S.; MOKTHAR, M. M. Interaction between molybdena and silica: FT-IR/PA studies of surface hydroxyl groups and pore structure assessment. **Coloids and Surface A**, vol. 94, p. 267-277, 1995.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRIGUES, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy and Fuels**, vol. 16, p. 443-450, 2002.

FARELLA, F.; DI CELSO, G. M.; DE MICHELIS, I.; STANISCI, V.; VEGLIÒ, F. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. **Fuel**, vol. 89, p. 36-42, 2010

FÉLIX, C. R. O. **Avaliação de catalisador mesoporoso na reação de hidrocraqueamento do cumeno**. Campina Grande, PB: UFCG, p. 92, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

FERRARI, R. A. P.; SILVA, V. SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agricola**, vol. 62, n. 3, p. 291-295, 2005.

FREEDMAN B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil, **Journal of American Oil Chemistry Society**, vol. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

FRENHANI, G. N. **Formação de híbridos e compósitos a partir de peneiras moleculares**. Campinas, SP, UNICAMP, p. 150, 2002. Dissertação de Mestrado em Química.

FU, G. R.; HU, Z.; XIE, L.; JIN, X.; XIE, Y. *et al.* Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor. **International Journal of Electrochemical Science**, vol. 4, p. 1052-1062, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience e Bioengineering**, vol. 92, p. 405-416, 2001.

GAI, L.; JIANG, H.; CUI, D.; WANG, Q. Room temperature blue-green photoluminescence of MCM-41, MCM-48 and SBA-15 mesoporous silicas in different conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 120, p. 410-413, 2009.

GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; JHA, R. K.; KUMAR, R.; JOSHI, P. N. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica, **Material Research Bulletin**., vol. 42, p. 1473-1484, 2007.

GONÇALVES, J. A.; RAMOS, A. L. D.; ROCHA, L. L. L.; DOMINGOS, A.K.; MONTEIRO, R.S. *et al.* Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical Organic Chemistry**, vol. 24, p. 54-64, 2011

GÜÇBİLMEZ, Y. **Vanadium and molybdenum incorporated MCM-41 catalysts for selective oxidation of ethanol**. Çankaya Ankara, Turquia, Middle East Technical University, p.144, 2005. Tese de Doutorado em Engenharia Química.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: process optimization studies. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 49, p. 286-292, 2009.

GUNSTONE, F. D.; ALANDER, J.; ERHAN, S. Z.; SHARMA, B. K.; MCKEON, T. A.; *et al.* Nonfood uses of oils and fats. In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook**. 3^{ed.} Boca Raton: CRC Press, 2007, 808 p.

HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. **Process Biochemistry**, vol. 40, n. 9, p. 3145-3151, 2005.

Referências

HAN, Y.; YING, J. Y. Generalized fluorocarbon-surfactant-mediated synthesis of nanoparticles with various mesoporous structures. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 44, p. 288-292, 2004

HARWOOD, H. J. Oleochemicals as a fuel: mechanical and economic feasibility. **Journal of American Oil Chemistry Society**, vol. 61, n. 2, p. 315-324, 1984.

HATTORI, H. Solid base catalysts: generation, characterization and catalytic behavior of basic sites. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, vol. 47, n. 2, p. 67-81, 2004.

HSU, C. H.; WANG, Y. L.; KO, A. N. Liquid phase hydrogenation of t,t,c-1,5,9-cyclododecatriene over Ni/MCM-41 and Ni/SiO₂. **Journal of the Chinese Chemical Society**, vol. 56, p. 908-915, 2009.

HUANG, Y.; WANG, G.; VALENZUELA, R. X.; CORBERÁN, V. C. The thermal spreading of antimony oxides onto F₂O₃. **Applied Surface Science**, vol. 210, p. 346-352, 2003.

HUO, Q. S.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials, **Chemistry of Materials**, vol. 8, p. 1147-1160, 1996.

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T. *et al.* Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Amsterdam, NL, vol. 16, n. 1, p. 53-58, 2001.

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

JITTIPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; *et al.* Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut

Referências

oil by different solid catalysts, **Chemical Engineering Journal**, vol. 116, p. 61-66, 2006.

JONG, K. P. Basic principles and tools. In: JONG, K. P. **Synthesis of solid catalyst**, 1ª ed. Weinhein: Wiley-VCH, 2009, p. 423.

JOTHIRAMALINGAN, R.; WANG, M. K. Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 48, p. 6162-6172, 2009.

JURAN, J. M.; GRZYNA, F. M.; BINGHAM, R. S. **Quality Control handbook**. 3ª ed., New York: McGraw-Hill, 1951, p. 49.

KAIEDA, M.; SAMUKAWA, T.; KONDO, A.; FUKUDA, H. Effect of methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system. **Journal of Bioscience e Bioengineering**, vol. 91, p. 12--15, 2000.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy**, vol. 33, p. 271-276, 2009.

KAYA, E.; OKTAR, N.; KARAKAS, G.; MÜRTEZAOGLU, K. Synthesis and characterization of Ba/MCM-41. **Turkish Journal of Chemistry**, vol. 34, p. 935-943, 2010.

KHAN, A. K. **Research into biodiesel: kinetics catalyst developments**. Queensland, Austrália, University of Queensland, p. 120, 2002. Tese de Doutorado em Engenharia Química.

KILSON, L. P. **Criopreservação de germoplasma de oleaginosas de importância econômica para o nordeste brasileiro**. Areia, PB: UFPB, p. 131, 2005, Tese de Doutorado, Centro de Ciências Agrárias.

KIM, H. J., KANG, B. S.; KIM, M. J. , PARK, Y. M.; KIM, D. K.; *et al.* Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, vol. 93-95, n. 1, p. 315-320, 2004.

KLEITZ, F.; LIU, D. N.; ANILKUMAR, G. M.; PARK, I. S.; SOLOVYOV, L. A.; *et al.* Large cage face-centered-cubic $fm3m$ mesoporous silica: synthesis and structure, **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 107, p. 14296-14300, 2003.

KNÖZINGER, H.; TAGLAUER, E. Spreading and wetting. In: ERL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of solid catalyst**, 1ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 650.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; MICHAEL, E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. **Synthetic Mesoporous Crystalline Material**, US Pat. 5098684, (1992).

KOSTOVA, N. G.; KRALEVA, E.; SPOJAKINA, A. A.; GODOCIKOVA, E. BALAZ, P. Effect of preparation technique on the properties of Mo-containing Al-MCM-41. **Journal of Material Science**, vol. 42, p. 3321-3325, 2007.

LEÃO, L. S.; JORDÃO, R. G.; ARANDA, D. A. Estudo empírico da esterificação de ácidos graxos saturados com etanol hidratado utilizando catálise heterogênea. In: **Anais 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul**, Angra dos Reis, p. 4, 2009.

LEITE, C. E. T.; ANTUNES JÚNIOR, A. U.; SILVA, A. S.; PEREIRA, K. R. de O.; CARVALHO, M. W. N. C. Avaliação de catalisador silicoaluminofosfático na reação de esterificação do óleo de soja. In: **Anais 8º Encontro Nacional de Catálise – Regional 1**, Natal, 2010ª.

LEITE, C. E. T.; ANTUNES JÚNIOR, A. U.; SANTOS, T. S. S.; PEREIRA, K. R. de O.; SILVA, A. S.; CARVALHO, M. W. N. C. Development of the catalyzer FeMCM-41 and NiMCM-41 aiming the soybean hydrolysis. In: **IX Brazilian MRS Meeting**, Ouro Preto, MG, 2010b.

LENSVELD, D. J.; MESU, J. G.; VAN DILLEN, J.; JONG, P. Synthesis and characterization of MCM-41 supported nickel oxide catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 44-45, p.401-407, 2001.

LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S. Investigation of the dispersion of MoO₃ onto the support of mesoporous sílica MCM-41. **Applied catalysis A: General**, vol. 236, p. 163-171, 2002.

LI, C.; XIN, Q.; WANG, K. L.; GUO, X. FT-IR emission spectroscopy studies of molybdenum oxide and supported molybdenum on alumina, silica, zirconia, and titania. **Applied Spectroscopy**, vol. 45, p.874-882, 1991.

LIEN, Y. S.; HSIEH, L. S.; WU, J. C. S. Biodiesel synthesis by simultaneous esterification and transesterification using oleophilic acid catalyst. **Industrial e Engineering Chemical Research**, vol. 49, p. 2118-2121, 2010.

LIMA, L. N. **Obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e algodão usando catalisador homogêneo e heterogêneo**. Campina Grande, PB: UFCG, p. 113, 2008. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, vol. 8, p. 1007-1111, 2007.

LIU, X.Y.; TIAN, B.Z.; YU, C.Z.; GAO, F.; XIE, S. H.; *et al.* Room-temperature synthesis in acidic media of large-pore three-dimensional bicontinuous mesoporous silica with Ia3d symmetry. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 41, p. 3876-3878, 2002.

LOK, M. Coprecipitation. In: JONG, K.P. **Synthesis of solid catalyst**, 1ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, p. 423.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. **Transactions of the ASAE**, vol. 41, n. 5, p. 261-264, 1998.

MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F. *et al.* New heterogeneous metal-oxide based catalyst for vegetable oil transesterification. **Journal of Brazilian Chemical Society**, vol. 17, p. 1291-1296, 2006.

MAGALHÃES, J. B. T. **Síntese de peneiras moleculares MCM-41 ativas em catálise básica para produção de chalconas**. Rio de Janeiro, RJ, UFRRJ, p. 51, 2006, Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia.

MAKOWSKI, W.; CHMIELARZ, L.; KUSTROWSKI, P. Determination of the pore size distribution of mesoporous silicas by means of quasi-equilibrated thermodesorption of n-nonane. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 120, p. 257-262, 2009.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, vol. 87, p. 3477-3480, 2008.

MARCHETTI, J. M.; MIGUAL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable e Sustainable Energy Review**, vol. 11, p. 1330-1311, 2007.

MARTÍN-ARANDA, R. M.; CEJKA, J. Recent advances in catalysis over mesoporous molecular sieves. **Topics in Catalysis**, vol. 53, p. 141-153, 2010.

MATHEW, S. M.; BIRADAR, A. V.; UMBARKAR, S. B.; DONGARE, M. K. Regioselective nitration of cumene to 4-nitro cumene using nitric acid over solid acid catalyst. **Catalysis Communications**, vol. 7, p. 394-398, 2006.

- MCBAIN, J. W., **The Sorption of Gases and Vapors by Solids**, Rutledge and Sons, London, 1932
- MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkalicatalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresources Technology**, vol. 97, p. 1392-1397, 2006a.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 10, p. 248-268, 2006b.
- MELLO, V. M.; POUSA, G. P. A. G.; PEREIRA, M. S. C.; DIAS, I. M.; SUAREZ, P. A. Z. Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, vol. 92, p. 53-57, 2011.
- MODY, H. M.; KANNAN, S.; BAJAJ, H. C.; MANU, V.; JASRA, R. V. A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability. **Journal of Porous Materials**, vol. 15, p. 571-579, 2008.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**, 3^a ed., New York: John Wiley and Sons, 1991, 450p.
- MOULIJIN, J. A.; LEEUVEN, P. W. N. M.; VAN SANTEN, R. A. Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. In: DELMON, B.; YATES, J. T. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, 1993, 485p.
- MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R., KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, *et al.* Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 13, p. 825-834, 2009.
- NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. Catalyst in production of biodiesel: a review. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, vol. 1, p. 19-30, 2007.

- NARES, R.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; CUEVAS, R. Characterization and hydrogenation activity of Ni/Si(Al)-MCM-41 catalysts prepared by deposition-precipitation. **Industrial and Engineering Chemical Research**, vol. 48, p. 1154-1162, 2009.
- NOIROJ, K.; INTARAPONG, P. LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**, vol. 34, p. 1145-1150, 2009.
- O'BRIEN, R. D. **Fat and oils: formulating and processing for applications**. 2^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2004, p. 537.
- OLIVEIRA, L. C. **Uso integrado do método QFD e de técnica estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo**. Belo Horizonte, MG, UFMG, p.270, 1999. Dissertação de Mestrado.
- OTERA, J.; NISHIKIDO, J. **Esterification**. 2^a ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 2010, 376p.
- PARK, Y. M.; LEE, J. Y.; CHUNG, S. H.; PARK, I. S. LEE, S. Y.; *et al.* Esterification of used vegetables oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, vol. 101, p. 559-561, 2010.
- PERCHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. 1^aed., New York: Springer, 2005, 731p.
- PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. João Pessoa, PB: UFPB, p.98, 2010. Dissertação de Mestrado em Química.

Referências

PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. **Journal of American Oil Chemistry Society**, vol. 60, p. 1579-1587, 1983.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, vol. 41, p. 129-137, 1998.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A.; *et al.* Biodiesel: an overview. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, vol. 16, n. 6b, p. 1313-1330, 2005.

POUSA, G. P. A. G. **Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel.** Brasília, DF, UnB, p. 55, 2007. Dissertação de Mestrado em Físico-Química.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Characterization and effect of using rubber seed oil as fuel in the compression ignition engines, **Renewable Energy**, vol. 30, n. 5, p. 795-803, 2005.

RAMOS, M. J.; CASAS, S.; RODRIGUES, L.; ROMERO, R.; PEREZ, A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: a case of leaching and agglomeration studies. **Applied Catalysis A: General**, vol. 346, p. 79-85, 2008.

RANA, R. K.; VISWANATHAN, B. Mo incorporation in MCM-41 type zeolite. **Catalysis Letters**, vol. 52, p. 25-29, 1998.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel. **Bioresource Technology**, vol. 99, n. 17, p. 8175-8179, 2008.

REN, J.; WANG, A.; LI, X.; CHEN, Y.; LIU, H.; HU, Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite. **Applied Catalysis A: General**, vol. 344, p. 175-182, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Campinas, SP: Casa do Pão Editora. Campinas, SP. 2005.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids**. 1ª ed., San Diego, USA: Academic Press, 1999, 485p.

ROYO, J. **Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro**, 2010. Disponível em: <http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21674&secao=Pacotes%20Tecnol%F3gicos>. Acessado em 06 de janeiro de 2011.

RUTZ, D.; JANSSEN, R. **Biofuel technology handbook**. 2ª ed., München, Alemanha:WIP, 2008, 152p.

SAAD, E. B. **Etanolise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos**. Curitiba, PR: UFPR, p. 115, 2005, Dissertação de Mestrado em Química Orgânica.

SAKAMOTO, Y.; KANEDA, M.; TERASAKI, O.; ZHAO, D.Y.; KIM, J.M.; *et al.* Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials, **Nature**, vol. 408, p. 449-453, 2000.

SANTOS, T. S. S.; LEITE, C. E. T.; ANTUNES JÚNIOR, A. U. SILVA, A. S.; PEREIRA, K. R. de O. , CARVALHO, M. W. N. C. Influência dos metais Ni e Mo, suportados em zeólita USY, na reação de esterificação de óleo de soja. In: **Anais 8º Encontro Nacional de catálise – Regional 1**, Natal, 2010a

SANTOS, F. F. P.; FARIAS, F. E. M. F.; ALMEIDA, F. D. L.; FERNANDES, F. A. N. Esterificação de ácidos graxos para a síntese de biodiesel via irradiação ultrassônica. In: **Anais IV Simpósio de Engenharia de Produção da Região Nordeste**, Fortaleza, 2009

SELVARAJ, M.; LEE, T. G. A novel route to produce phthalic anhydride by oxidation of o-xylene with air over mesoporous V-Mo-MCM-41 molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 85, p. 39-51, 2005.

SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHA, P. K.; LAL, K. B. Synthesis, characterization and catalytic application of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. **Applied Catalysis A: General**, vol. 242, p.347-364, 2003.

SHERIF A.; E.; YOSHIMICHI K.; TAKAAKI H.; FUJIO M., Heterogeneous catalytic activity of NiO-silica composites designated with cubic Pm3n cage nanostructures. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 82, p. 169-179, 2008.

SILVA, A. S.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CARVALHO, M. W. N. C.; SILVA, F. L. H da;. Aplicação de peneiras mesoporosas na esterificação e hidrólise do óleo de algodão. In: **Anais 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, Belo Horizonte, 2010.

SILVA, F. A. S. A.; AZEVEDO, C. A. V. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 4, n. 1, p. 71-78, 2002.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, vol.57, p.603-619, 1985.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. Campina Grande, PB: UFCG, p.164, 2009. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos.

SOUSA, A. **Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. Belo Horizonte, MG: CDTN, 2004 p. 95. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais.

SOUZA, M. J. B. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo**. Natal, RN, UFRN, p. 224, 2005. Tese de Doutorado em Engenharia Química.

SONWANE, C. G.; LUDOVICE, P. J. A note on micro- and mesoporous in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 238, p.135-137, 2005.

SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A: General**, vol. 314, p. 148-159, 2006.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 4, n. 2, p.111-133, 2000.

STATSOFT. **Statistica for Windows v. 5.0** (Data analysis software system). Tulsa, USA, 1997

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUESE, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, vol. 32, n. 32, p. 768-775, 2009.

SUGIYAMA, S.; KATO, Y.; WADA, T.; OGAWA, S.; NAKAGAWA, K.; *et al.* Ethanol conversion on MCM-41 and FSM-16, and on Ni-doped MCM-41 and FSM-16 prepared without hydrothermal conditions. **Topics in Catalysis**, vol. 53, p. 550-554, 2010.

SUPPES, G. J.; DASRI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; *et al.* Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, NL., vol. 257, n. 2, p. 213-223, 2004.

TASHTOUSH, G. M.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-JARRAH, M. M., Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, 45:2697, 2004.

THANABODEEKIJ, N.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S. Highly dispersed Mo-MCM-41 produced from silatrane and molybdenum glycolate precursors and its peroxidation activity. **Powder Technology**, vol. 173, p. 211-216, 2007.

UMBARKAR, S. B.; BIRADAR, A. V.; MATHEW, S. M.; SHELKE, S. B.; MALSHE, K. M.; *et al.* Vapor phase nitration of benzene using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst. **Green Chemistry**, vol. 8, p. 448-493, 2006.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M. ARACIL, J. Application of the factorial design experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, vol. 8, p. 29-35, 1998.

YU, J.; SHI, J. L.; WANG, L. Z.; RUAN, M. L.; YAN, D. S. Room temperature synthesis of mesoporous aluminosilicate materials. **Ceramics International**, vol. 26, p. 359-362, 2000.

WAN, Y.; ZHAO, D. Ordered mesoporous material. In: JONG, K.P. **Synthesis of solid catalyst**, 1^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, p. 423.

- WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, vol. 48, p. 184-188, 2007.
- WANG, Y. D.; AL-SHEMMERI, T.; EAMES, P.; MCMULLAN, J.; HEWITT, N.; HUANG, Y.; REZVANI, S. An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil. **Applied Thermal Engineering**, vol. 26, n. 14-15, p. 1684-1691, 2006.
- WARDLE, D. A. Global sale of green air travel supported using biodiesel. **Renewable Sustainable Energy Review**, vol. 7, p. 1-64, 2003.
- WINJNGAARDEN, R. J.; KRONBERG, A.; WESTERTERP, K. R. **Industrial catalysis: optimizing catalysts and process**. New York: Wiley-VCH, 1996.
- XIAO, F. S.; ZHENG, S.; SUN, J.; YU, R.; QIU, S. *et al.* Dispersion of inorganic salts into zeolites and their pore modification. **Journal of catalysis**, vol. 176, p. 474-487, 1998.
- YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. **Topics in Catalysis**, vol. 53, p. 721-736, 2010.
- YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 353, p. 203-212, 2009.
- YEE, K. F.; KANSEDO, J.; LEE, K. T. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification: optimization study. **Chemical Engineering Communications**, vol. 197, p. 1597 - 1611, 2010.

ZABETI, M.; WAN DAND, W. M. A.; AROWA, M. K. Activity of solid catalyst for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, vol. 90, p. 770-777, 2009.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. Toledo, PR, UEOP, p. 107, 2010. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

ZHANG, Y.; WU, D.; SUN, Y.; PENG, S. Synthesis of more stable MCM-41 under high-pressurized conditions. **Materials Letters**, vol. 55, p. 17-19, 2002.

ZHANG, W.; FRÖBA, M.; WANG, J.; TANEV, P.T.; WONG, J.; PINNAVAIA, T.J. Mesoporous titanasilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (S+I-, S+X-I+) and neutral (si) assembly pathways: a comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidations. **Journal of American Chemical Society**, vol. 118, p.9164-9171, 1996.

ZHAO, D. Y., HUO, Q. S., FENG, J. L., CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 120, p. 6024-6036, 1998.

ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J., Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, **Industrial and Engineering Chemical Research**, vol. 35, p. 2075, 1996.

8. APÊNDICE

8.1 Tipos de isotermas

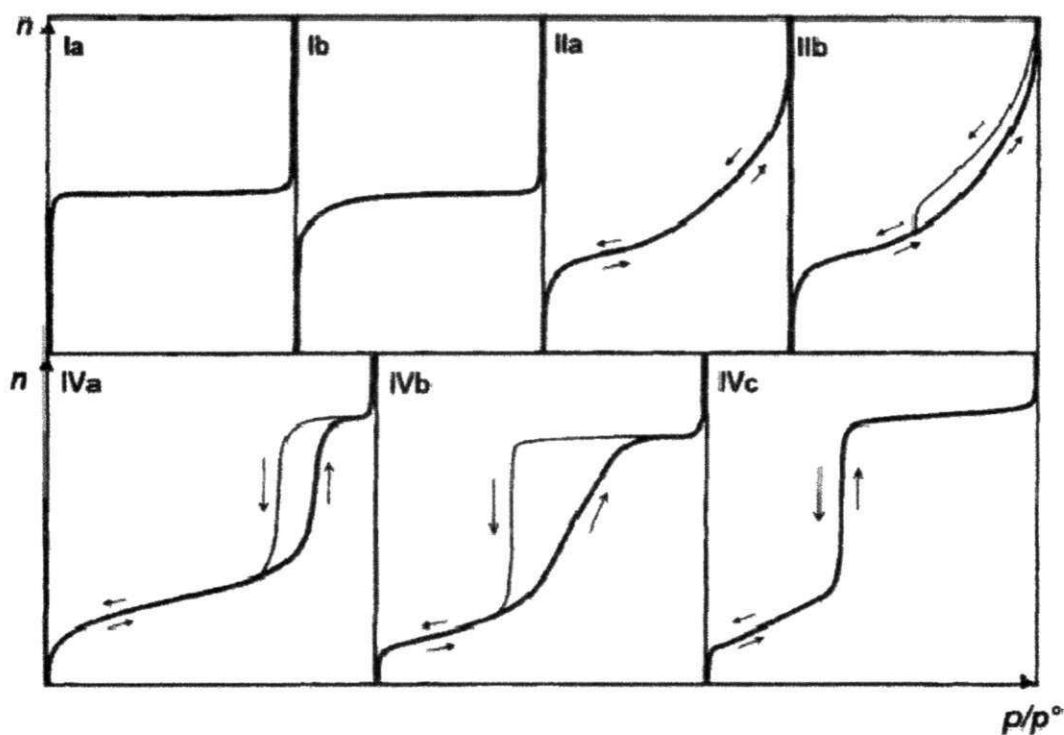


Figura 8.1 – Tipos de isotermas que podem ser observadas na caracterização textural.

Fonte: Rouquerol *et al.* (1999)

9. ANEXOS

9. ANEXOS

9.1. Resultados das análises de variância dos testes catalíticos

Tabela 9.1 – Resultados da ANOVA, referentes aos testes catalíticos, obtidos para a reação de esterificação metílica.

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	13565,64526	1937,94932	2344,282**
Resíduo	16	13,22673	0,82667	
Total	23	13578,872		

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$); ns não significativo ($p \geq ,05$)

Média geral = 36,64%; Coeficiente de variação = 2,48%

Tabela 9.2 – Resultados da ANOVA, referentes aos testes catalíticos, obtidos para a reação de esterificação etílica.

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	10647,33	1521,047	253,5963 **
Resíduo	16	95,96647	5,9979	
Total	23	10743,29		

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$); ns não significativo ($p \geq ,05$)

Média geral = 28,12%; Coeficiente de variação = 8,71%

Tabela 9.3 – Resultados da ANOVA, referentes aos testes catalíticos, obtidos para a reação de transesterificação metílica.

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	4961,885	708,8407	4127,566 **
Resíduo	16	2,74773	0,17173	
Total	23	4964,633		

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$); ns não significativo ($p \geq ,05$)

Média geral = 22,44%; Coeficiente de variação = 1,85%

Tabela 9.4 – Resultados da ANOVA, referentes aos testes catalíticos, obtidos para a reação de transesterificação etílica.

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos	7	6188,486	884,0694	5709,506 **
Resíduo	16	2,47747	0,15484	
Total	23	6190,963		

F.V. – fontes de variação; G.L. – grau de liberdade; Q.M. – quadrado médio

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$); * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$); ns não significativo ($p \geq ,05$)

Média geral = 20,87%; Coeficiente de variação = 1,88%