



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

CATALISADORES HETEROGÊNEOS SUPORTADOS EM CARVÃO
ATIVADO DESTINADOS À SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE
ALGODÃO

JANAINA MOREIRA DE MENESES

CAMPINA GRANDE

2015

JANAINA MOREIRA DE MENESES

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS SUPORTADOS EM CARVÃO
ATIVADO DESTINADOS À SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE
ALGODÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof^a. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UFCG

Prof. Dr. José Geraldo Pacheco - UFPE

CAMPINA GRANDE

2015

JANAINA MOREIRA DE MENESES

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS SUPORTADOS EM CARVÃO
ATIVADO DESTINADOS À SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE
ALGODÃO**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho
UAEQ / CCT / UFCG
(Orientadora)

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco
DEQ/CTG/UFPE
(Orientador)

Prof. Dr^a. Líbia de Souza Conrado de Oliveira
UAEQ / CCT / UFCG
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
UAEQ / CCT / UFCG
(Examinador Interno)

Prof Dr. Adriano Sant'Ana Silva
CCTA/ UATA / UFCG
(Examinador Externo)

Prof Dr. Vimário Simões Silva
UAEQ / CCT / UFCG
(Examinador Externo)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M543c Meneses, Janaina Moreira de.
 Catalisadores heterogêneos suportados em carvão ativado destinados á
 síntese de biodiesel de óleo de algodão / Janaina Moreira de Meneses. –
 Campina Grande, 2016.
 142 f. : il. color.

 Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
 Campina Grande, Centro de Centro de Ciências e Tecnologia.
 "Orientação: Prof.^a Dr.^a Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, Prof.
 Dr. José Geraldo Pacheco."

 Referências.

 1. Catalisadores Heterogêneos. 2. Reação Simultânea. 3. Catalisador -
 Reuso. I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. II. Pacheco, José
 Geraldo. III. Título.

CDU 544.47:544.344(043)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por não ter me deixado desistir deste desafio, e em sua infinita perfeição colocou diversas pessoas para me ajudar a superar esta etapa.

À minha família pelo apoio nas horas mais difíceis.

Ao meu esposo pela paciência de todos os dias, principalmente quando toda vez que pensei em desistir e ele não deixou.

Aos professores orientadores Maria Wilma e José Geraldo, pelo apoio durante a execução deste trabalho.

Aos professores que colaboraram para a realização das análises nos materiais utilizados. Prof. Ana Cristina e Prof. Kleberson Pereira, LabsMAc – UFCG. Prof. Eudésio Vilar, laboratório de engenharia eletroquímica – UFCG. Prof. Heber Sivini, laboratório de materiais cerâmicos – UFPB. Prof. Kristerson Freire, laboratório de tecnologia farmacêutica – UFPB. Prof. Antônio Gouveia, laboratório de combustíveis e materiais – UFPB.

Aos meus queridos alunos, que torceram e torcem por cada realização, e que me faz amar cada vez mais a profissão de professor.

À todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”

(Chico Xavier)

RESUMO

Diante de uma demanda crescente por energia no mundo e o aumento da poluição atmosférica causada pelo uso de combustíveis fósseis, a busca por fontes de energia renováveis vem crescendo consideravelmente. O processo utilizado pelas usinas de biodiesel emprega catalisadores homogêneos básicos, que apesar de conduzir a elevados rendimentos requer óleos altamente refinados e necessita de etapas de purificação do produto final o que vem a contribuir para um alto custo de produção. Partindo desta premissa, busca-se desenvolver um catalisador heterogêneo de baixo custo que simplifique o processo de produção, que seja estável e forneça altas conversões em temperaturas brandas de reação. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo preparar catalisadores metálicos suportados em carvão ativado comercial e aplicá-los na produção de biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de algodão degomado e neutralizado, avaliando a conversão em ésteres. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida na concentração de 5% em massa. Foram caracterizados pelas técnicas de DRX, FRX, IFTR, MEV, titulação de Boehm e análise textural. Testes preliminares identificaram que o catalisador molibdênio ofereceu os melhores resultados na reação simultânea de esterificação/transesterificação metílica e etílica, com conversão de 43 % e 40 % respectivamente. Uma vez selecionado o catalisador este foi aplicado em um planejamento fatorial 2^3 para verificar o efeito das variáveis: temperatura de reação (80-160 °C), razão molar óleo:álcool (1:6 a 1:12) e concentração de catalisador (1 a 3 %); sob a resposta teor de ésteres. Verificou-se que a temperatura foi a variável de maior influência e atua de forma positiva nas reações de éster/transesterificação, conduzindo a conversão de 91 % em teor de ésteres. A partir de análise das superfícies de resposta, verificou-se que as condições ótimas de operação que conduzem a uma maior conversão em ésteres seriam: temperatura de 160 °C, razão molar óleo:álcool de 1:13 e concentração de catalisador de 3,2 %. Os resultados do ensaio de reuso mostrou que o catalisador pode ser reutilizado de forma consecutiva atingindo bons resultados, observou-se um decaimento de apenas 7 % no teor de éster ao ser reutilizado no 3º ciclo. O acompanhamento cinético demonstrou que com 5 horas de reação nas melhores condições reacionais é possível alcançar um teor de éster de 96,3 %.

Palavras-chave: catalisadores heterogêneos, reação simultânea, reuso de catalisador.

ABSTRACT

Faced with a growing demand for energy in the world and the increase of air pollution caused by the use of fossil fuels, the search for renewable energy sources has grown considerably. The process used in biodiesel plants use basic homogeneous catalysts, although they lead to high yields, this requires highly refined oil and purification steps of the final product which contribute to a high production cost. Starting from this premise, we seek to develop a low-cost heterogeneous catalyst to simplify the production process, which could be able and provides high conversions under mild reaction temperatures. Thus, this study aimed to prepare metal catalysts supported on activated carbon and apply them in the production of methyl and ethyl biodiesel using degummed and neutralized cottonseed oil, in batch reactor with agitation, evaluating the conversion into esters. The catalysts were prepared by wet impregnation at a mass concentration of 5%. They were characterized by techniques of DRX, FRX, IFTR, MEV, Boehm titration and textural analysis. Preliminary tests identified that the molybdenum catalyst offered the best results in the simultaneous reaction of methyl and ethyl ester/transesterification, with conversion of 43% and 40% respectively. Once selected the catalyst, this was applied to a 2^3 factorial design to determine the effect of variables: reaction temperature (80-160°C), molar ratio oil:alcohol (1:6 to 1:12) and catalyst concentration (1 to 3%); and the response variable was ester content. And it was found that the temperature variable was the greatest influence and acts positively on the ester/transesterification reactions, leading to 91% conversion in ester content. From analysis of response surfaces, it was found that the optimal operating conditions leading to a higher conversion to esters are: temperature 160°C oil molar ratio: 1:13 alcohol and catalyst concentration 3,2%. The results of the recycle showed that reuse of the catalyst can be reused consecutively achieving good results, there was a decay of only 7% in the ester content to be reused in the 3rd cycle. The kinetic monitoring demonstrated that 5 hours of reaction with the best reaction conditions it is possible to achieve a 97.3% ester content.

Keywords: heterogeneous catalyst, simultaneous reaction, transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Consumo mundial de energia (2013).....	18
Figura 2.2	Distribuição dos custos do diesel versus biodiesel.....	20
Figura 2.3	Participação das matérias-primas usadas na produção de biodiesel.....	22
Figura 2.4	a) flor do algodoeiro; b) arbustos do algodoeiro; c) semente coberta com linter; d) caroço de algodão.....	24
Figura 2.5	Estrutura química do triglicerídeo.....	26
Figura 2.6	Reação global de transesterificação de um triglicerídeo.....	30
Figura 2.7	Etapas sequenciais da transesterificação.....	31
Figura 2.8	Reação de saponificação.....	32
Figura 2.9	Reação de hidrólise.....	32
Figura 2.10	Reação de esterificação.....	32
Figura 2.11	Produção de biodiesel em única etapa a partir de óleos não refinados ou óleos usados na presença de um catalisador em potencial.....	33
Figura 2.12	Adsorção do álcool sobre a superfície do catalisador óxido de cálcio.....	41
Figura 2.13	Representação esquemática dos poros de um material carbono.....	46
Figura 2.14	Representação esquemática do sistema de poros do carvão ativado.....	46
Figura 2.15	Grupos oxigênio contidos na superfície do carvão.....	48
Figura 3.1	Reator de aço inox utilizado no processo de síntese de biodiesel. Sistema reator e placa de aquecimento com agitação.....	66
Figura 3.2	Representação esquemática da montagem do sistema realizado para o acompanhamento cinético.....	70
Figura 4.1	Difratograma de raios-X do suporte carvão ativado Kurita.....	73
Figura 4.2	Difratograma de raios-X catalisador Fe_2O_3/CA	73
Figura 4.3	Difratograma de raios-X catalisador Co_2O_3/CA	74
Figura 4.4	Difratograma de raios-X catalisador MoO_3/CA	75
Figura 4.5	Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K, (a) suporte carvão ativado, (b) catalisador Fe_2O_3/CA	77
Figura 4.6	Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K, (a) catalisador MoO_3/CA ,.....	78

	(b) catalisador Co ₂ O ₃ /CA.....	
Figura 4.7	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica diferencial (DTG) do suporte carvão ativado Kurita.....	79
Figura 4.8	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica diferencial (DTG) do catalisador Fe ₂ O ₃ /CA.....	80
Figura 4.9	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica diferencial (DTG) do catalisador Co ₂ O ₃ /CA.....	81
Figura 4.10	Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica diferencial (DTG) do catalisador MoO ₃ /CA.....	82
Figura 4.11	Espectros de infravermelho para o suporte carvão ativado e catalisadores suportados.....	89
Figura 4.12	Micrografia do suporte carvão ativado Kurita, sem impregnação, não calcinado, em ampliação de 2.500x (a) e 5.000x (b).....	90
Figura 4.13	Micrografia do catalisador Co ₂ O ₃ /CA calcinado.....	91
Figura 4.14	Micrografia do catalisador MoO ₃ /CA calcinado.....	92
Figura 4.15	Micrografia do catalisador Fe ₂ O ₃ /CA calcinado.....	92
Figura 4.16	Teor de éster obtidos após as reações simultâneas de esterificação/transesterificação metílica (a) e etílica (b). Condição reacional fixa: tempo = 2 horas, temperatura = 140 °C, percentual de catalisador = 2% e razão molar álcool/óleo 9:1 (metanol) e 12:1 (etanol).....	96
Figura 4.17	Esquema do mecanismo da reação simultânea de esterificação/transesterificação catalisada por um sólido ácido.....	99
Figura 4.18	Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo para os efeitos das variáveis independentes sobre a resposta teor de éster na reação simultânea de esterificação/transesterificação metílica.....	103
Figura 4.19	Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para a resposta teor de ésteres.....	106
Figura 4.20	Superfície de resposta para o teor de éster (%) em função do percentual de catalisador e razão molar óleo:álcool, quando a temperatura é fixada em 160°C.....	107
Figura 4.21	Superfície de resposta para teor de éster (%) em função da temperatura (T) e da razão molar óleo/álcool, fixando a quantidade de catalisador em 2%.....	109
Figura	Superfície de resposta para teor de éster (%) em função da temperatura	110

4.22	(T) e percentual de catalisador, fixando a razão molar óleo/álcool em 1:9.....	
	
Figura 4.23	Acompanhamento cinético para a reação simultânea de esterificação/transesterificação do óleo de algodão ao longo do tempo de reação.....	
	
Figura 4.24	Atividade catalítica (% teor de éster) do catalisador MoO ₃ /CA após ciclos de reuso.....	112
	
	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais ácidos graxos.....	27
Tabela 2.2	Principal composição de ácidos graxos de óleos vegetais determinados por cromatografia.....	27
Tabela 2.3	Comparação de diversos catalisadores heterogêneo na obtenção de ésteres alquílicos de ácido graxo.....	40
Tabela 3.1	Níveis reais e codificados das variáveis de entrada para a reação de éster/transesterificação metílica.....	68
Tabela 3.2	Matriz do planejamento realizado para a reação ester/transesterificação metílica.....	68
Tabela 4.1	Área superficial, diâmetro e volume de poros do suporte carvão ativado e dos catalisadores metálicos suportados.....	76
Tabela 4.2	Fluorescência de raios-X do suporte carvão ativado Kurita.....	83
Tabela 4.3	Fluorescência de raios-X do catalisador Fe ₂ O ₃ /CA.....	83
Tabela 4.4	Fluorescência de raios-X do catalisador Co ₂ O ₃ /CA.....	83
Tabela 4.5	Fluorescência de raios-X do catalisador MoO ₃ /CA.....	84
Tabela 4.6	Grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do suporte carvão ativado nos catalisadores.....	85
Tabela 4.7	Características do óleo de algodão semi refinado e um óleo comercial alimentício.....	94
Tabela 4.8	Planejamento experimental com matriz das variáveis independentes codificadas e reais, para o biodiesel metílico de algodão.....	10 2
Tabela 4.9	Resultados da análise de variância – ANOVA da regressão linear, para a conversão em ésteres metílicos utilizando o catalisador MoO ₃ /CA.....	10 5

LISTA DE SIGLAS

AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Brunauer, Emmett e Teller
TG	Triglicerídeos
DG	Diglicerídeos
MG	Monoglicerídeos
CA	Carvão ativado
DRX	Difração de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetris Derivada
RM	Razão molar óleo:álcool
V _b	volume da solução padrão gasto nas titulações do branco
V _{am}	volume da solução padrão gasto nas titulações da amostra
V _T	volume da solução de HCl, NaOH, NaHCO ₃ ou Na ₂ CO ₃ , usado no ensaio de adsorção
V _{al}	volume da alíquota do filtrado
C _{NaOH}	concentração da solução de NaOH
M _c	massa de carvão
ΣA	total da área dos picos de metil ésteres entre C ₁₄ a C ₂₄ ;
A _{EI}	área do pico referente ao padrão interno;
C _{EI}	concentração em mg/mL da solução do padrão interno;
V _{EI}	volume em mL da solução do padrão interno;
M	massa em mg de amostra.
R ²	Coefficiente de Determinação
PC	Ponto Central
ANOVA	Análise de Variância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Objetivo geral.....	16
1.1.1	Objetivo específicos.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	17
2.1	O biodiesel no Brasil e no mundo.....	17
2.2	Uso dos óleos vegetais para a produção de biodiesel.....	21
2.2.1	Óleo algodão.....	de 23
2.3	Produção de biodiesel.....	25
2.3.1	Processo de obtenção de óleos vegetais.....	26
2.3.1.1	Extração e refino do óleo vegetal.....	28
2.3.2	Síntese do biodiesel.....	30
2.3.3	Fatores que afetam o processo de síntese do biodiesel.....	33
2.3.3.1	Temperatura.....	34
2.3.3.2	Tipo de álcool e razão molar álcool/óleo.....	34
2.3.3.3	Intensidade de agitação.....	35
2.3.3.4	Tipo e concentração de catalisador.....	36
2.4	Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.....	37
2.5	Suporte catalíticos.....	44
2.5.1	Carvão ativado.....	45
2.6	Incorporação do metal ao suporte.....	49
2.7	Acompanhamento cinético da reação de esterificação e transesterificação.....	52
2.8	Planejamento de experimentos.....	54
3.	MATERIAL MÉTODOS.....	E 59
3.1.	Material.....	59

3.2	Etapa 1 - Preparação do suporte carvão ativado e dos catalisadores.....	60
3.2.1	Preparação catalisadores metálicos.....	60
3.2.2	Calcinação catalisadores.....	61
3.3	Técnicas de caracterização dos suportes e catalisadores.....	61
3.3.1	Determinação dos grupos funcionais na superfície do suporte carvão ativado pelo método da Titulação (Método de Boehm).....	61
3.3.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	63
3.3.3	Analises termogravimétrica.....	63
3.3.4	Fluorescência de raios-X (FRX).....	64
3.3.5	Difração de raios-X.....	64
3.3.6	Caracterização Textural – Área específica, volume e diâmetro de poro.....	64
3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
3.4	Etapa 2 - Testes preliminares – seleção de catalisador.....	65
3.4.1	Procedimento experimental para os testes preliminares.....	65
3.5	Análise dos produtos reacionais.....	66
3.6	Etapa 3 - Planejamento experimental.....	67
3.6.1	Realização dos ensaios referente ao planejamento experimental.....	69
3.7	Acompanhamento cinético da reação simultânea de esterificação e transesterificação.....	69
3.8	Ensaio de reutilização do catalisador.....	70
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.1	Caracterização do suporte e catalisadores.....	72
4.1.1	Difração de raios-X (DRX).....	72
4.1.2	Caracterização Textural – Área específica, volume e diâmetro de poro.....	75
4.1.3	Caracterização Termogravimétrica (TG/DTG).....	78
4.1.4	Fluorescência de Raios –	82

	X.....	
4.1.5	Determinação dos grupos oxigenados na superfície do carvão ativado.....	84
4.1.6	Espectroscopia na região do infravermelho.....	86
4.1.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	89
4.2	Caracterização do óleo empregado na reação simultânea de esterificação e transesterificação.....	93
4.3	Seleção dos catalisadores - testes preliminares.....	95
4.4	Análise dos ensaios de éster/transesterificação utilizando planejamento experimental.....	102
4.4.1	Análise dos efeitos e Análise de Variância (ANOVA).....	103
4.5	Acompanhamento cinético da reação simultânea de esterificação e transesterificação.....	111
4.6	Ensaio de reuso do catalisador.....	113
5	CONCLUSÕES	116
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
7	REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um éster obtido a partir de óleos vegetais ou gordura animal, e pode ser um substituto ideal ao diesel de petróleo. Apesar de ser renovável, este biocombustível não é utilizado em larga escala devido, principalmente, à limitação da disponibilidade de matérias-primas para a sua produção. Inserido na matriz energética brasileira em 2005, foi estabelecido um percentual obrigatório de 5% de biodiesel em volume na mistura com o diesel em 2010 e 7% (B7) em novembro de 2014. Segundo o Ministro de Minas e Energia, o teor de 7% permite reduzir as importações para um valor de 4,2 bilhões de litros de diesel ao ano (OLIVEIRA e ALENCASTRO, 2014). Outro fato importante é que a mistura B7 pode reduzir 1,2 mil mortes e 7,3 mil internações por problemas cardiorrespiratórios e uma economia hospitalar de R\$ 21,7 milhões nos próximos 10 anos (APROBIO, 2014).

Há previsões de que esse percentual seja aumentado nos próximos anos até 20% em 2020 (APROBIO, 2014). Contudo, os desafios para usar o biodiesel em larga escala e torná-lo economicamente competitivo são muitos. A escolha da matéria-prima oleaginosa possui grande influência no custo final do biocombustível, assim como a logística de entrega do produto nas distribuidoras.

Diversos fatores estão envolvidos no processo de produção do biodiesel, e muitas são as oportunidades encontradas para tentar reduzir os custos associados à etapa de produção. Uma destas oportunidades é variar o tipo de oleaginosa, buscando matérias-primas que ofereçam baixo custo de produção. No Brasil, no mês de setembro de 2015, a soja foi a *commodity* mais empregada para produzir biodiesel, alcançando uma participação de 77%, contra 18% de gordura bovina, 2,35% de participação do óleo de algodão e 2,65% de demais materiais graxos (ANP, 2015). Isto acontece porque os empresários ainda não sentem que é possível arriscar no uso de outras oleaginosas, visto que a soja já tem mercado consolidado, e é uma agricultura bem desenvolvida (RODRIGUES, 2012).

No Brasil diversas culturas podem ser inseridas nessa matriz energética como, o óleo de pinhão-mansão, de macaúba, de dendê e outros. No entanto, empresários do setor relatam que a disponibilidade da soja e a capacidade de produção da oleaginosa favorecem para que esta permaneça como a principal *commodity* (APROBIO, 2014). Outra dificuldade é que algumas oleaginosas alternativas apresentam acidez elevada o que requer um processo de produção diferente do convencional usado com o óleo de soja.

Dentre a diversidade de culturas de oleaginosas no país, o algodão também pode ser incentivado a ser inserido de forma mais ativa na cadeia de produção de biodiesel. Esta oleaginosa teve seu auge de produção na década de 70 e, atualmente, é bastante difundida no Centro-Oeste do Brasil. A cultura do algodoeiro é citada por pesquisadores e produtores como o “boi vegetal” visto que tudo é aproveitado na planta. Órgãos de pesquisa agropecuária vêm estudando o melhoramento genético para aumentar o teor de óleo nas sementes do algodão, bem como estudos sobre a prevenção contra as pragas que acomete o algodoeiro.

Outro desafio na produção do biodiesel é o desenvolvimento de uma produção mais limpa e menos onerosa. O processo utilizado por grande parte das usinas de biodiesel, atualmente, é a transesterificação alcalina, a qual emprega catalisadores homogêneos, e requer óleos altamente refinados com baixa acidez para evitar a reação de saponificação. Este processo possui a vantagem de conduzir a uma rápida conversão dos triacilglicerídeos em ésteres alquílicos, em condições de baixa temperatura e pressão ambiente. No entanto, o catalisador homogêneo é de difícil remoção, sendo necessárias etapas de purificação após a reação, incluindo a lavagem e secagem do biodiesel, aumentando desta forma o custo de produção e gerando grandes quantidades de efluentes líquidos prejudiciais ao meio ambiente.

Um catalisador heterogêneo pode representar uma alternativa de redução de custo de produção do biodiesel por ser facilmente separado do produto final e ser adequado para uso em processo contínuo sem a necessidade de muitas etapas de purificação. Contudo, o principal desafio deste processo é desenvolver um material sólido capaz de conduzir a elevadas conversões em curto tempo, empregando temperaturas brandas de reação, ser de baixo custo e que possa ser reutilizado diversas vezes. Além disso, outro desafio é obter catalisadores sólidos que gerem pouco impacto ambiental na sua preparação, na utilização e no seu destino final.

Dentre as diversidades de materiais já pesquisadas para o processo de produção de biodiesel, o carvão ativado comercial possui potencial como suporte para a deposição da fase metálica ativa, visto que possui elevada área superficial, macro, meso e microporos. O carvão ativado pode oferecer boa difusão dos reagentes de alto peso molecular como o triglicerídeo e permitindo o acesso aos sítios ativos, podendo conduzir a elevadas conversões dos ácidos graxos em ésteres alquílicos (FAROOQ e RAMLI, 2015; SANI et al., 2014).

1.1. OBJETIVO GERAL

Preparar, caracterizar e avaliar catalisadores heterogêneos a base de ferro, cobalto e molibdênio suportados em carvão ativado na reação simultânea de esterificação e transesterificação do óleo de algodão semi refinado, utilizando a metodologia de planejamento de experimentos para definição dos melhores parâmetros reacionais.

1.1.1. Objetivos específicos

- i. Impregnar metais Co, Fe e Mo no suporte carvão ativado comercial com teor de 5% em massa de metal;
- ii. Avaliar os catalisadores quanto às suas propriedades texturais, cristalinidade, e por meio de análises físico-químicas;
- iii. Realizar testes de atividade catalítica para produção de biodiesel a partir do óleo de algodão degomado, e selecionar o catalisador de maior atividade;
- iv. Executar um planejamento experimental com o catalisador selecionado no item iii para avaliar a influência das variáveis temperatura, razão molar álcool:óleo e concentração de catalisador sobre a variável resposta: teor de ésteres, obtendo-se as melhores condições operacionais;
- v. Realizar acompanhamento cinético nas melhores condições de reação obtidas no item iv, para avaliar a taxa de conversão dos produtos ao longo do tempo de reação, quando se utiliza álcool metílico;
- vi. Avaliar a estabilidade do catalisador por meio de sua reutilização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

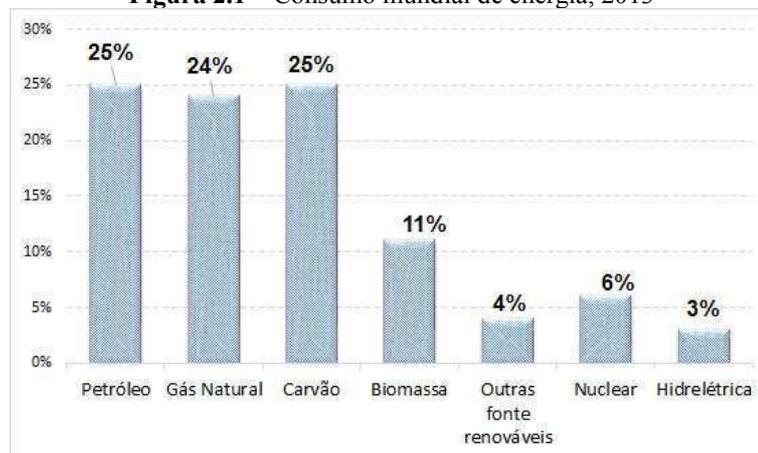
2.1. O biodiesel no Brasil e no mundo

Em 1997 diversos países firmaram compromisso de estabelecer metas para reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa. O protocolo de Kyoto deu início então à discussão sobre a transformação das matrizes energéticas, promovendo o uso de fontes energéticas renováveis e outros mecanismos redutores da emissão de CO₂.

Na última década, as preocupações globais em torno da segurança energética cresceram (SEMWAL et al., 2011), e segundo a Agencia Internacional de Energia advertiu, o consumo global de energia deve crescer 37% até 2040 conduzindo a população mundial à insegurança e à instabilidade (IEA, 2014). Na Figura 2.1 é possível observar o percentual de consumo energético no mundo em 2013, e verifica-se que do total de energia consumida no mundo, 76% correspondeu aos combustíveis fósseis contribuindo então para o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera.

Alguns especialistas têm alertado sobre o esgotamento dessa fonte de energia em um futuro próximo (BORGES e DÍAZ, 2012). No entanto, acredita-se que os combustíveis fósseis continuarão a dominar a matriz energética pelo menos nos próximos 50 anos devido aos investimentos já realizados para a atual infraestrutura energética, e a matriz energética mundial tende a evitar mudanças no cenário atual (FGV, 2013). Atualmente, o consumo mundial de combustíveis fósseis representa 74%, conforme mostrado na Figura 2.1. Contudo, há a necessidade de desenvolvimento de tecnologias alternativas aos combustíveis fósseis, visando diminuir a emissão de gases poluentes.

O biodiesel surge então como uma fonte promissora de energia, como uma alternativa ao diesel combustível. Os óleos vegetais são as matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel devido aos seus benefícios ambientais, são fontes renováveis e biodegradáveis, e após modificações químicas torna-se promissor substituto ao diesel combustível (KOH et al., 2011).

Figura 2.1 – Consumo mundial de energia, 2013

Fonte: Statistical Review downloads (EIA, 2014)

O biodiesel pode ser definido quimicamente como um combustível composto de monoalquil ésteres de longas cadeias de ácidos graxos derivado de óleos vegetais ou animal (BORGES e DIÁZ, 2012). Conforme a Lei nº 11.095/2005 Art. 6º, inciso XXIV, o biodiesel é definido como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente.

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa, sendo este o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala (BIODIESEL BR, 2012). As principais plantas de biodiesel estão localizadas principalmente na Alemanha, Itália, Áustria, França e Suécia. Em 2011 a produção de biodiesel na Europa foi de 8 mil toneladas segundo a European Biodiesel Board (EBB, 2013).

No Brasil a introdução dos biocombustíveis na matriz energética se deu através da Lei nº 11097, de 13 de Janeiro de 2005. Segundo essa lei, foi opcional a utilização de B2 (2% de Biodiesel e 98% de diesel de petróleo) desde 2005 até o final de 2007, passando a ser obrigatória no início de 2008 (TRZECIAK et al., 2008). Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter 5% de biodiesel (ANP, 2011). E em novembro de 2014 foi aumentado o percentual obrigatório do biodiesel misturado ao óleo diesel para 7% (BIODIESEL BR, 2014).

Em fevereiro de 2015 já existiam 59 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 21.506,51 m³/dia. Além disso, há ainda 1 nova planta de biodiesel autorizada para construção, 1 planta

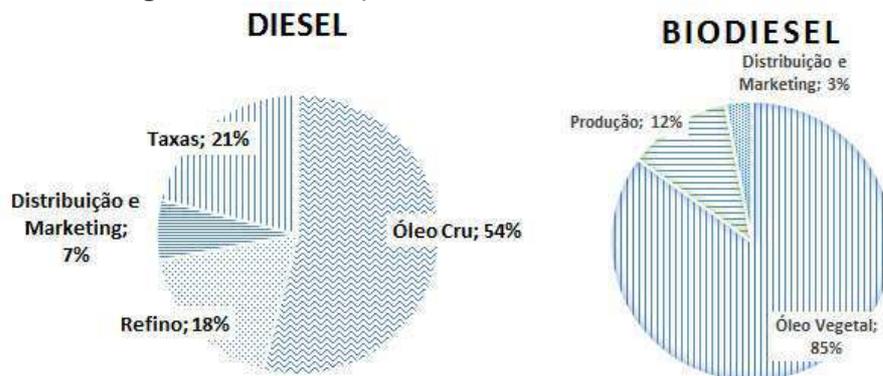
autorizada para modificação e 3 plantas de biodiesel autorizadas para aumento da capacidade de produção. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 1.025 m³/dia, que representa um acréscimo de 5% na capacidade atual (ANP, 2015).

Conforme o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) criado em 2004 esperava-se que fossem gerados trabalho e renda em áreas pobres e rurais no semiárido brasileiro com a produção de oleaginosas e biodieseis (RATHMAN et al. 2012). No entanto, o processo idealizado ainda não promoveu a inclusão social de forma definida, o governo ainda precisa incentivar a agricultura familiar e gerar políticas públicas para desenvolver essa agricultura na cadeia produtiva do biodiesel com uso de oleaginosas diferentes da monocultura de soja (DUARTE, 2010). Fato este observado em Goiás, onde Resende (2015) verificou que ainda são necessários ajustes no PNPB para que os agricultores realmente obtenham melhorias de vida. Rocha et al. (2014) observou após pesquisas que há um desarranjo dos fundamentos das políticas públicas com relação ao PNPB no contexto regional na Bahia, evidenciado pela falta de compromisso e planejamento do Governo.

Os custos relacionados à produção de biodiesel é um fator que deve ser aprimorado para torná-lo mais competitivo, e a maior parcela deste custo depende essencialmente do valor da matéria-prima, que é o óleo vegetal ou outra substância graxa, e dos custos de processamento industrial (Caderno NAE, 2005). Comparando os custos de produção do diesel de petróleo com o biodiesel conforme a EVOFUEL (2015) (Figura 2.2), verifica-se que o custo do óleo vegetal corresponde a cerca de 85% do custo do biodiesel, contra 65% do custo do diesel.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, por meio de relatório informa que o custo associado aos óleos vegetais e gorduras é relativamente alto e constitui cerca de 80% do custo total de produção de biodiesel, conforme mostrado na Figura 2.2 (MMA, 2015). Conforme Zaccheria (2009) um fator que deve ser uma prioridade para a redução dos custos é evitar o uso de matérias-primas refinadas que tem preços elevados, o autor sugere então que devem ser realizadas pesquisas com novas fontes de óleos não convencionais e que não pertençam a cadeia alimentar, o mesmo é sugerido por Alcaniz-Monge et al (2013).

Figura 2.2 – Distribuição dos custos do diesel versus biodiesel.



Fonte: EVOFUEL(2015) e Red Birch Energy (2015)

Knothe et al. (2006) conclui que produzir biodiesel a partir de óleos vegetais de grau alimentício não apresenta viabilidade econômica em relação ao diesel de petróleo. Já na visão do ex-ministro da agricultura Roberto Rodrigues a questão biocombustíveis versus alimentos é um argumento inconsistente para o Brasil, uma vez que no país é possível crescer a produção em vários setores (como carne, grãos, alimentos e energia) sem que um produto afete o outro (RODRIGUES, 2012).

O processo tradicionalmente utilizado para produção de biodiesel utiliza-se de catalisadores homogêneos que requer óleo refinado. Dabdoub (2009) considera o uso destes catalisadores ultrapassado, visto que neste processo são necessárias várias operações unitárias para purificação da glicerina e dos ésteres. Desta forma, o autor relata, para que a produção de biodiesel seja economicamente viável na indústria é necessária a eficiência energética de todo o processo industrial, recuperando todas as substâncias químicas envolvidas, permitindo um completo reaproveitamento destas no mesmo processo produtivo. Helwani et al. (2009) afirmam que a criação de um processo contínuo na síntese de biodiesel pode contribuir para reduzir os custos de produção e, conseqüentemente, diminuir o custo global do biodiesel, fazendo com que seu preço seja mais competitivo.

Um exemplo de promoção ao uso do biodiesel vem sendo realizado na Europa onde há uma alta tributação sobre produtos derivados do petróleo, fazendo diminuir a diferença entre combustíveis fósseis e renováveis (KNOTHE et al., 2006). Visando melhorar as condições ambientais através da utilização de energias mais limpas, o governo Europeu garante incentivo fiscal aos produtores de biodiesel, como também promove leis específicas para o produto (BIODIESEL BR, 2012). Da mesma forma que na Europa, alguns países estão

promovendo estratégias para induzir o uso de biocombustíveis, a partir de atos legislativos, como a instituição de uma compensação financeira para os produtores ou a eliminação de impostos que incidem sobre combustíveis (KNOTHE et al., 2006). No Brasil o debate sobre a redução de impostos cobrados e incentivos para a indústria é permanente. Os produtores relatam que o governo pode fazer mais, principalmente para os produtores que buscam diversificar a produção com outras matérias-primas além da soja. Com isso, verifica-se a necessidade de encontrar um equilíbrio entre impostos e incentivos para que todos possam ganhar (FREITAS, 2010).

2.2. Uso dos óleos vegetais para a produção de biodiesel

Quando Rudolph Diesel inventou o motor de ignição por compressão no ano de 1900, utilizou o óleo de amendoim como combustível para dar partida ao motor. Naquela época o petróleo estava disponível em abundância, e foi refinado para servir como combustível e dar partida nos motores. E conseqüentemente, os óleos vegetais foram negligenciados como fonte de combustível (SHARMA e SINGH, 2008a). No entanto, atualmente diante da busca por fontes de energias renováveis os óleos vegetais são vistos como uma alternativa aos combustíveis oriundos do petróleo. Entretanto, o uso direto destes óleos nos motores a diesel não modificado pode causar diversos problemas como, a alta viscosidade do óleo vegetal que interfere no processo de injeção conduzindo a uma pobre atomização, e alto depósito de carbono. Estes problemas estão associados às grandes moléculas dos triglicerídeos e a sua alta massa molecular, a qual pode ser evitada pela modificação química do óleo vegetal em biodiesel (MURUGESAN et al., 2009).

O Brasil é um dos países com grande potencial para a produção de combustíveis a partir de biomassa e explora menos de um terço de sua área agriculturável, que constitui uma das maiores fronteiras para expansão agrícola do mundo, cerca de 150 milhões de hectares (TRZECIAK et al., 2008). O governo Brasileiro afirmava que o país tinha área de cerca de 3 milhões de hectares para suprir o diesel B5 com oleaginosas locais como a soja, o dendê e a mamona, e que a área possível para expansão era de 90 milhões de hectares (CADERNO NAE, 2005). Conforme Kohlhepp (2010) nas últimas três décadas as áreas de plantio e colheita da soja para produção de biodiesel foram expandidas. Desta forma, o país tem a possibilidade de incorporar novas áreas à agricultura para geração de energia sem competir com a agricultura para alimentação.

Os óleos vegetais incluem os comestíveis e os não comestíveis (LEUNG et al., 2010). O óleo de soja é atualmente a principal matéria prima da produção de biodiesel no Brasil, responsável por 75,6% (APROBIO, 2015), enquanto que em 2014 o percentual era de 74,28% da produção do biocombustível (ANP, 2014). Dentre outras matérias-primas que são empregadas na produção do biocombustível estão o sebo bovino, o qual aumentou sua participação de 16,0% em 2013 para 20,7% em Maio de 2015, e o óleo de algodão permaneceu como terceira matéria-prima, subindo de uma percentual de 1,1% em 2013 para 3,61% em 2014 (ANP, 2014), mas atualmente encontra-se com um percentual de 1,3% (APROBIO, 2015), outros materiais graxos participam residualmente, como pode ser observado na Figura 2.3. A partir desses dados, é possível verificar que discretamente a soja vem sendo substituída por outras matérias-primas na cadeia de produção.

Figura 2.3 – Participação das matérias-primas usadas na produção de biodiesel.
Mês de referência: Mai/2015.



Fonte: APROBIO (2015).

Há pesquisadores que defendem a ideia de que o uso de óleos comestíveis para combustíveis pode causar alguns problemas, como a competição com o óleo comestível do mercado, o qual eleva tanto os custos do óleo quanto do biodiesel. Por isto, alguns pesquisadores estão interessados em óleos não comestíveis, os quais não são adequados para o consumo humano devido a presença de componentes tóxicos no óleo. Além disto, algumas oleaginosas não comestíveis podem ser cultivadas em terrenos áridos, onde não são adequadas para as culturas alimentares e os custos de cultivo é muito menor porque estas culturas ainda podem sustentar altos rendimentos sem cuidados intensivos (KUMAR, 2007 *apud* LEUNG et al., 2010).

Conforme Farias (2010) para evitar a competição entre os óleos para fins alimentares em relação a aqueles para fins de combustíveis, seria necessário que ocorresse o desenvolvimento da produção em larga escala de óleos não comestíveis, e uma aposta do autor é a utilização do pinhão manso, cuja semente pode conter 35 % de óleo, e cujo custo de produção do óleo pode ser de US\$ 1.00 por galão ou US\$ 0,70/litro segundo a empresa americana SG Biofuels, citada pelo mesmo. No entanto, empresas e órgãos agrícolas no Brasil relatam que como essa cultura é nova, ainda são necessárias pesquisas sobre produção, área plantada e produtividade nas regiões do Brasil. A principal dificuldade desta cultura continua sendo a ausência de uma política agrícola estruturada para acelerar a sua domesticação. As variedades existentes de pinhão manso requerem colheita manual do fruto que não amadurece uniformemente e torna o custo de produção inviável. Outra dificuldade é que o óleo extraído sem rigoroso controle de produção torna-se muito ácido devido à hidrólise natural (GOMES e SALDANHA, 2010).

A escolha correta da matéria-prima é muito importante, uma vez que esta é o encarece o custo total da produção de biodiesel, (SINGH e SINGH, 2009 e GUI, 2008). Então, pesquisas estão sendo concentradas na redução destes custos e observa-se que devem ser cumpridos dois requisitos: preço (baixo custo de matéria-prima e produção) e disponibilidade local (volume de produção grande e constante) (DERMIBAS, 2008 *apud* SIVASAMY et al., 2009).

O óleo de algodão também é uma promissora matéria-prima, o algodoeiro (*Gossypium*) tem mais de 90% de aproveitamento, a fibra tem inúmeras aplicações industriais, e a semente, que é obtida após o processo de beneficiamento do algodão, e deste, vários subprodutos são obtidos. Desta forma, o algodão é considerado o “boi vegetal” visto que há inúmeras possibilidades de uso de produtos e subprodutos deste vegetal. O caroço (semente) de algodão tem sido cada vez mais reconhecido pelo mercado, é excelente fonte de óleo e proteínas, bem como suplemento na alimentação humana e animal (ABRAPA, 2011). O óleo de algodão refinado é utilizado na cozinha, por possuir inúmeros benefícios, como ser rico em vitamina E, fonte de ômega 3 e 6, bem como ser livre de gorduras trans (FRAGA, 2008).

2.2.1. Óleo de algodão

O algodoeiro é um arbusto (ou árvore) da família *Mavalceae* do grupo *Gossypieae* e do gênero *Gossypium*. As principais espécies de algodão domesticadas e de importância

comercial são a *hirsutum*, *barbadense*, *arboreum*, e *herbaceum* (O'BRIAN et al., 2005). É uma cultura importante que produz fibra natural utilizada pela indústria têxtil, e tem seu óleo extraído a partir das sementes do algodão após a remoção das fibras (RASHID et al., 2009).

O caroço de algodão é a maior parte da semente de algodão (Figura 2.4), a semente inteira contém 15-24% de óleo e o caroço cerca de 30-38% (MORETTO e FETT, 1998). Além de ser uma planta fibrosa e oleaginosa, o algodoeiro é também produtora de proteína de qualidade, podendo funcionar como suplemente protéico na alimentação animal, quando este é ausente de gossipol (EMBRAPA, 2003). No ano de 2012 o caroço de algodão teve valorização de 34% devido à grande procura de pecuaristas para inserir a torta do algodão na alimentação do rebanho (PORTAL G1 MT, 2012).

A semente ou caroço de algodão é proveniente da retirada da pluma que compreende a amêndoa e as cascas. O principal produto após a separação da fibra é o óleo, e no processamento de extração do óleo são obtidos os seguintes subprodutos primários: o línter, a casca e a amêndoa; os secundários são a farinha integral, o óleo bruto, a torta e o farelo; por fim os terciários que são o óleo refinado, a borra, e a farinha desengordurada (EMBRAPA, 2003). A semente de algodão apresenta, em média, a seguinte composição: 12,5% de línter, 20,7% de casca, 15,2% de óleo bruto, 46,7% de torta (resíduo da extração do óleo) e, 4,9% de resíduos produzidos no processo industrial (BELTRÃO, 2000). Os elementos da planta do algodão são mostrados na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Elementos da planta do algodão: a) flor do algodoeiro; b) arbustos do algodoeiro; c) caroço coberto com línter; d) caroço (semente) de algodão sem línter.



Fonte: Banco de imagens - TerraStock (2015).

A semente do algodão representa aproximadamente entre 58 a 65% do peso da produção, e a fibra varia entre 35% a 42%, dependendo da cultivar, local de cultivo, das condições de cultivo e das condições de descaroçamento (BELTRÃO, 1999). A qualidade do óleo e o conteúdo de ácidos graxos livres dependem em parte das condições climáticas durante o tempo que o algodão permanece no campo, após a colheita (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Royo (2010), o óleo de algodão é a terceira matéria-prima mais importante para a produção do biodiesel nacional, fica atrás apenas da soja e da gordura bovina. A desvantagem desta matéria-prima é a quantidade de óleo presente na semente que é baixa em relação a outras culturas. No entanto, a Embrapa Algodão desenvolveu a cultivar BRS Arueira, em parceria com a Fundação Goiás, que produz 26% de óleo. Conforme Beltrão (2010) a vantagem do algodão em relação às outras culturas é o preço, mesmo possuindo um baixo potencial de óleo. O autor ainda relata que o custo para produzir biodiesel a partir do algodão é um dos mais baratos no mundo, visto que o óleo de algodão é mais barato do que o óleo de soja, mamona, e muito mais barato do que o óleo de girassol. Além disso, o algodão é uma das cadeias de mercado mais importantes do mundo, perdendo apenas para a indústria automobilística e de petróleo.

O agronegócio do algodão é uma das principais atividades tanto na geração de renda como na ocupação de mão-de-obra e na geração de empregos em todo mundo, especialmente nos setores primário e industrial. A presença de novas cultivares, algumas das quais com mais de 42 % de fibra (rendimento industrial) e resistência múltipla a doenças (virose, bactérias e fungos) e a nematóides, e novas tecnologias de manejo cultural têm garantido produtividades acima de 1.000 kg de fibra por hectare, só atingida por cinco países produtores no mundo (BELTRÃO e AZEVEDO, 2008).

O clima do semi-árido favorece a produção de algodão. Essa cultura quando realizada em condições de sequeiro destaca-se como uma das mais importantes para a região Nordeste, em especial para os pequenos e médios produtores, tendo assim importância social e econômica muito elevada para o agronegócio nordestino (BELTRÃO et al., 2009).

2.3. Produção de Biodiesel

O processo de produção de biodiesel envolve várias etapas que vai desde a escolha da matéria-prima até a entrega do biocombustível às distribuidoras. Nos custos de produção do

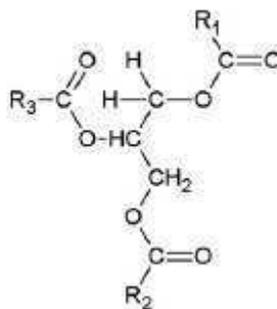
biodiesel estão incluídos os gastos com a produção dos grãos, extração e refino do óleo vegetal. Outros fatores também vão influenciar no custo final do biodiesel a ser comercializado, como os produtos usados na etapa de síntese, por isso é necessário a pesquisa e análise detalhada das etapas que têm influência no processo de produção do biocombustível, avaliando previamente quais as mais adequadas.

2.3.1. Processo de obtenção de óleos vegetais

A maioria dos óleos vegetais usados para a produção de biodiesel contém de 90-98% de triacilglicerídeos (TG) (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Quimicamente, os TG são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol (1,2,3-propanotriol). Os TG de óleos vegetais e gordura animal contêm diferentes tipos de AG que pode estar ligado à cadeia do glicerol. Os diferentes AG que estão contidos nos TG revelam a composição em AG de óleos vegetais e gorduras animais (KNOTHE et al., 2006). A estrutura química dos triglicerídeos é mostrada na figura 2.5.

Os três ácidos graxos que forma o TG podem ter diferentes números de comprimento da cadeia de carbono e grau de insaturação (ENDALEW et al., 2010a). As propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acilas presentes nas moléculas dos triacilglicerídeos (MORETTO e FETT 1998).

Figura 2.5 – Estrutura química do triglicerídeo. R1, R2 e R3 representam cadeias de ácidos graxos.



Fonte: Endalew et al. (2011a).

Óleos vegetais cru geralmente contêm além dos triacilglicerídeos, ácidos graxos livres (AGL), fosfolípidos, fosfatídeos, carotenos, tocoferol, componentes de enxofre e traços de água (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). A quantidade, bem como os tipos de ácidos graxos

dos quais são formados, dependem da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidas. Os ácidos graxos diferem um do outro pelo número de carbonos que constitui a sua cadeia, pelo número e posição das duplas ligações (MORETTO e FETT, 1998). Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo os mais importantes listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Principais ácidos graxos

Ácido graxo	Nome sistemático	Símbolo
Láurico	Dodecanóico	C12:0
Mirístico	Tetradecanóico	C14:0
Palmítico	Hexadecanóico	C16:0
Estearico	Octadecanóico	C18:0
Oléico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:3
Linoéico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12- Octadecadienóico	C18:2
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- Octadecatrienóico	C18:3

Cxx:y indicam - xx carbonos na cadeia de ácido graxo e y a quantidade de duplas ligações. Fonte: Moretto e Fett, 1998.

Na Tabela 2.2, são mostradas composições típicas em ácidos graxos de alguns óleos de origem vegetal.

Tabela 2.2 – Principal composição de ácidos graxos de óleos vegetais determinados por cromatografia.

Ácido Graxo	Óleo de babaçu ^a	Óleo de Algodão ^a	Óleo de Soja ^a	Óleo de Pinhão-manso ^b
C12:0	40,0-55,0	ND-0,2	ND-0,1	ND
C14:0	11,0-27,0	0,6-1,0	ND-0,2	0,1
C16:0	5,2-11,0	21,4-26,4	8,0-13,5	14,2
C18:0	1,8-7,4	2,1-3,3	2,0-5,4	7,0
C18:1	9,0-20,0	14,7-21,7	17-30	44,7
C18:2	1,4-6,6	46,7-58,2	48,0 -59,0	32,8

ND = não identificado; ^a CODEX, 1999; ^bAransiola et al. (2012)

O uso direto do óleo vegetal bruto não é aplicável nos atuais motores a diesel, devido a sua alta viscosidade (BORGES e DÍAZ, 2012). Além disso, causa alguns inconvenientes como, pobre atomização do combustível devido a injeção imprópria e a compressão no motor conduz a formação de goma e coque. A mistura pobre de combustível-ar diminui a eficiência térmica, bem como a alta emissão de hidrocarbonetos e fumaça (ENDALEW et al., 2010a). Portanto, esta é a razão pela qual os óleos vegetais devem ser convertidos em alquil ésteres, visto que a viscosidade do biodiesel é muito mais próxima ao do diesel de petróleo do que a dos óleos vegetais brutos (KNOTHE et al., 2006).

2.3.1.1. Extração e refino do óleo vegetal

O processo de industrialização das oleaginosas é dividido em duas partes, uma é a produção do óleo bruto e de torta (ou farelo residual), a outra é a refinação dos óleos brutos produzidos. A extração do óleo é a primeira etapa de produção do óleo puro e do processamento do biodiesel (JANSSEN, 2008).

A produção das matérias-primas utilizadas na síntese de biodiesel começa no armazenamento das sementes, que tem influência direta no rendimento e qualidade do produto final. As más condições de armazenamento das sementes podem acarretar em um aumento de acidez do seu conteúdo de óleo, devido a umidade, bem como escurecimento do óleo, modificações no sabor e cheiro dos farelos e dos óleos produzidos, e por fim alterações estruturais no conteúdo de óleo das sementes (MORETTO e FETT, 1998).

A primeira etapa do processo de extração do óleo é a limpeza das sementes, nesta são removidas as impurezas mais grosseiras (SANTORI et al., 2012), em seguida acontece o processo de trituração e laminação, que é realizada para facilitar a saída do óleo, um cozimento é então realizado com o objetivo de romper as paredes das células para facilitar a saída do óleo. O cozimento coagula e desnatura parcialmente substâncias proteicas e, inativa as enzimas lipolíticas, diminuindo a produção de ácidos graxos livres e o conteúdo decompostos de enxofre (MORETTO e FETT, 1998).

A tecnologia de extração do óleo vegetal é caracterizada por uma série de operações, porém há duas técnicas principais de extração, a mecânica e a química utilizando um solvente, e esses dois sistemas geralmente são combinados. Na mecânica, as sementes são alimentadas em prensas contínuas e então comprimidas, o óleo é extraído e a torta que deixa a prensa contém um teor mínimo de óleo de 10 a 15% (SANTORI et al., 2012). A torta segue então para a extração por solvente, onde é dissolvido o óleo residual da torta. O óleo bruto obtido nestes processos é submetido a uma filtração para eliminar impurezas mecânicas, e por fim a torta é submetida a uma moagem e armazenada (MANDARINO, 2001).

Os óleos brutos obtidos da extração contêm componentes indesejáveis para óleos comestíveis. Entre os componentes presentes neste, estão proteínas, gomas, resinas, fosfatídeos, cetonas e aldeídos. Essas impurezas geralmente são grandes partículas em suspensão (pedaços de plantas, produtos com resina), finas partículas coloidais (que é invisível em óleos transparentes), ácidos graxos livres produzidos pela hidrólise dos

acilglicéris e substâncias corantes, semi-voláteis dissolvidas no óleo (SANTORI et al., 2012) que torna o óleo escuro, susceptível a formação de espuma e fumaça no aquecimento e sujeito à precipitação de materiais sólidos (GIOIELLI, 1996). Então, para a remoção destes componentes, é realizado o processo de refinação de forma a torná-lo adequado à alimentação humana. Segundo O'Brian et al. (2005) o processo de refino tem mais impacto sobre a qualidade e o desempenho econômico do óleo vegetal do que qualquer outro processo de acabamento de produto.

O processo de refino do óleo bruto é iniciado com a degomagem, que tem como objetivo remover os fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais (gomas) do óleo. Neste processo, é adicionado água ao óleo bruto aquecido (em torno de 70°C), acarretando na hidratação do material coloidal e levando a formação de emulsões (RAMALHO, 2012), ou também pode ser realizado utilizando ácido fosfórico (85% de concentração) removendo 90% das gomas (MANDARINO, 2001). A neutralização com solução alcalina (Ex.: hidróxido de sódio), elimina do óleo os ácidos graxos livres formando sabões (borra), e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos graxos oxidados e produtos resultantes da decomposição de glicerídeos). O óleo neutralizado ainda pode conter pequenas quantidades de impurezas como as clorofilas, que são removidas na etapa de branqueamento, que é realizado adicionando adsorventes como, argilas ativadas ou naturais ao óleo. A etapa final do refino é a desodorização, que visa a remoção de odores e sabores indesejados. Para isso, é realizado um processo de destilação por arraste de vapor em altas temperaturas e alto vácuo. Durante este contato, o vapor retira as substâncias que conferem odor ao óleo (RAMALHO, 2012; MORETTO e FETT, 1998).

Diante do exposto, verifica-se que óleos vegetais com elevado grau de pureza requerem unidades de processamento subsequentes a extração do óleo bruto, atribuindo a este produto final alto valor de mercado. Contudo, um aumento no custo do óleo vegetal tem impacto direto no valor final do biodiesel. Os óleos não refinados também são adequados para a obtenção do biodiesel, no entanto, são necessários que sejam removidos os fosfolípidios (lecitina e gomas) pelo processo de degomagem, evitando complicações durante a lavagem do biodiesel. A neutralização, o branqueamento e a desodorização do óleo são desnecessários para produzir uma matéria-prima aceitável para a conversão a biodiesel. Essas etapas seguintes a degomagem são realizadas uma vez que o processo de transesterificação, o mais utilizado para se obter biodiesel, requer materiais com baixo teor de ácidos graxos livres

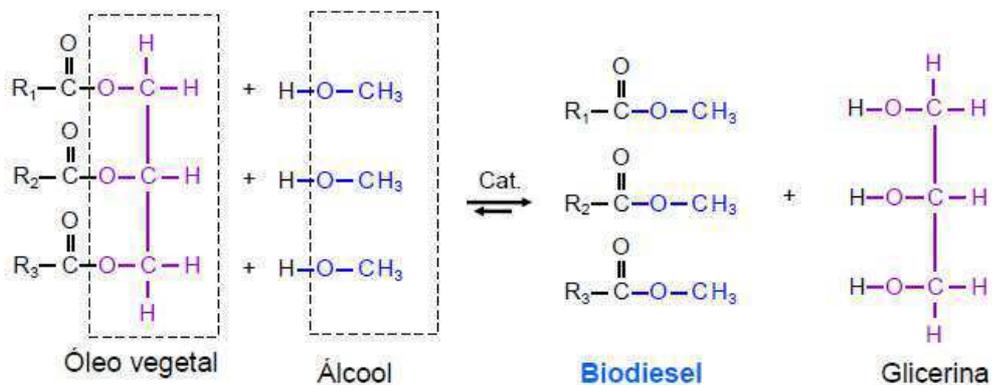
(menor que 0,5%). Contudo, Knothe et al. (2006) relata que os óleos não refinados podem ser de 10 a 15% mais baratos que os óleos altamente refinados.

2.3.2. Síntese do Biodiesel

Há diversos métodos para produzir biodiesel, tais como a formação de microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação (MATH et al., 2010). Contudo, a transesterificação é o método mais utilizado atualmente devido a sua ampla e fácil aplicação, tecnologia de baixo custo, e condições brandas de reação (SIVASAMY et al., 2009). O biodiesel obtido por formação de microemulsão e craqueamento térmico pode conduzir a uma combustão incompleta devido ao baixo número de cetano (BORGES e DÍAZ, 2012).

A transesterificação também chamada de alcoólise (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000) é uma reação na qual o triglicerídeo reage com um álcool na presença de catalisador produzindo uma mistura de alquil ésteres de ácido graxo e glicerol (SCHUCHARDT, 1998). Esse catalisador pode ser ácido, básico ou enzimático, bem como homogêneo ou heterogêneo (CORDEIRO et al., 2011). A forma global desta reação química é exibida na Figura 2.6 a seguir.

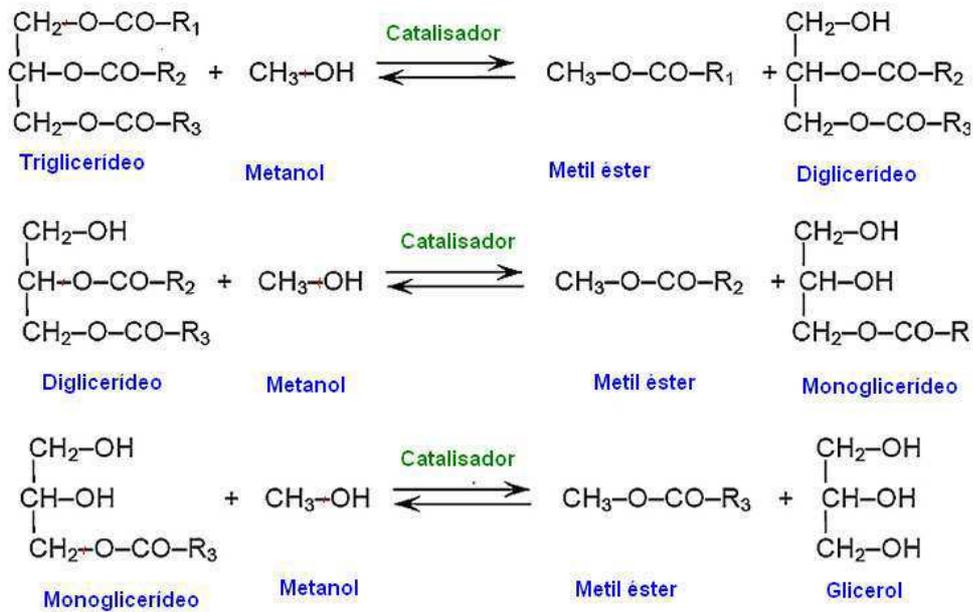
Figura 2.6 –Reação global de transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: Autor

A estequiometria desta reação requer 1 mol de triglicerídeo e 3 moles de álcool, no entanto, um excesso de álcool é usualmente utilizado para aumentar o rendimento dos alquil ésteres e para permitir a sua separação do glicerol formado (SCHUCHARDT, 1998). A reação de transesterificação com um álcool procede em uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis conforme verificado na Figura 2.7a seguir, onde di- e monoglicerídeos são formados como intermediários (LEE et al., 2009).

Figura 2.7 – Etapas sequenciais da transesterificação.



Fonte: BORGES et al. (2012)

A primeira etapa é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, seguido pela conversão de diglicerídeos a monoglicerídeos, e por fim de monoglicerídeos em glicerol, produzindo uma molécula de alquil éster a partir de cada glicerídeo em cada etapa (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). A transesterificação é uma reação reversível, no entanto, durante a produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a reação inversa não ocorre ou é consideravelmente pequena, porque o glicerol formado na reação não é miscível no produto, conduzindo a um sistema de duas fases (KNOTHE, et al., 2006). Além disso, outro fator que torna a reação irreversível é uso em excesso do álcool.

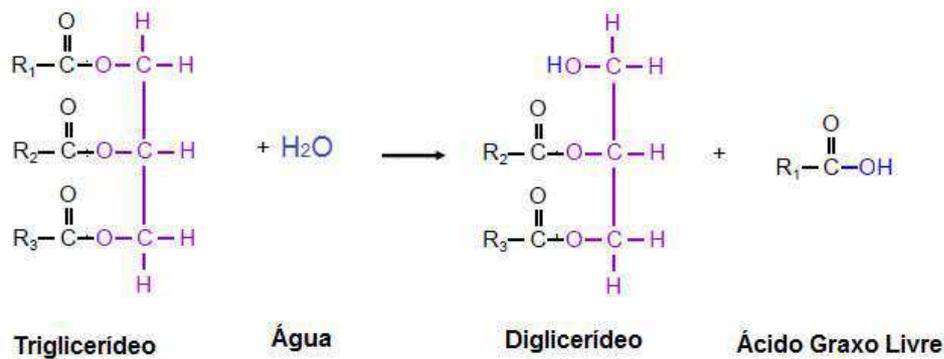
No processo industrial, os catalisadores alcalinos homogêneos KOH e NaOH são os mais comumente empregados na reação de transesterificação. A vantagem da utilização deste no processo é que empregando condições moderadas de temperatura (em torno de 60°C) são obtidos altos rendimentos em pouco tempo de reação (SANTORI et al., 2012). No entanto, esse processo tem alguns inconvenientes e o principal é requerer o uso de óleos altamente refinados com acidez e umidade muito baixas. Os AGL reagem com o catalisador formando sabões (Figura 2.8) (SANTACESARIA et al., 2012). O sabão formado consome o catalisador e decresce o rendimento em ésteres, como também torna difícil a separação da glicerina do

biodiesel (BORGES e DÍAZ, 2012). A umidade presente no óleo pode acarretar na hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados convertendo a AGL (Figura 2.9), o mesmo pode ocorrer com os triglicerídeos, porque estas substâncias também são ésteres (KNOTHE et al., 2006). Desta forma, a umidade e a presença de AGL acabam retardando e reduzindo o rendimento da reação de transesterificação (SANTACESARIA et al., 2012).

Figura 2.8 – Reação de saponificação.

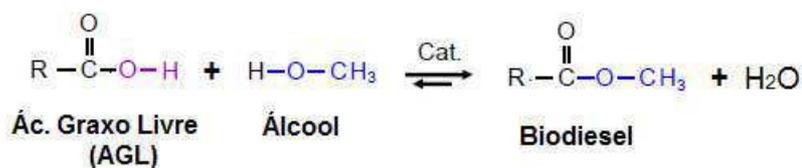


Figura 2.9 – Reação de hidrólise.



Contudo, óleos com alto teor de AGL podem ser convertidos em biodiesel pela reação de esterificação na qual os ácidos graxos livres reagem com um álcool na presença de um catalisador ácido formando ésteres alquílicos (Figura 2.10). No entanto, como este processo possui uma lenta taxa de reação e requer alta razão molar álcool/óleo, a esterificação não tem ganhado tanta atenção quanto à transesterificação (LEUNG et al., 2010).

Figura 2.10 – Reação de esterificação.

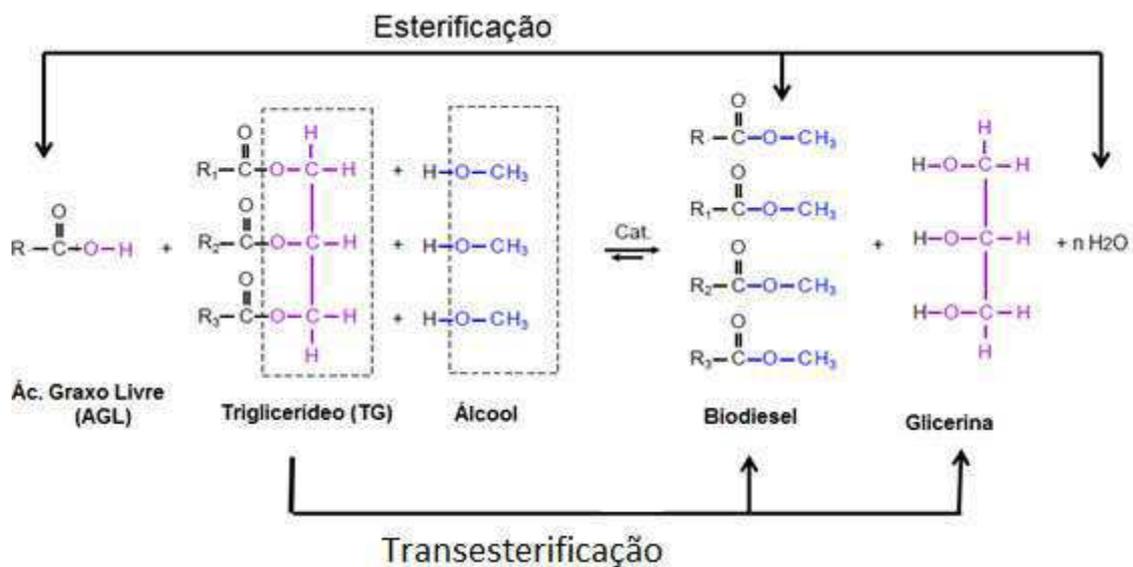


Devido ao fato da transesterificação alcalina requerer matéria-prima altamente refinada e como o custo que este material tem sobre o processo de produção de biodiesel, e somando a este a perda de catalisador pela reação de saponificação, é que alguns

pesquisadores vêm reportando sobre a produção de biodiesel em duas etapas quando a matéria-prima é ácida (CANAKCI, 2005; WANG et al., 2006; SHU et al., 2009). A primeira é a esterificação dos AGL a ésteres utilizando catalisadores ácidos (H_2SO_4 , HCl), e em seguida a transesterificação alcalina ($NaOH$, KOH) é empregada. Neste método podem ser utilizados óleos não refinados e óleos usados para produzir biodiesel, no entanto, este processo requer diferentes catalisadores em cada etapa e a remoção destes catalisadores em ambas as etapas. Além disso, são necessárias diversas operações de lavagem e neutralização para remoção dos catalisadores homogêneos, acarretando em significativa geração de efluentes líquidos, bem como na perda de catalisador (YAN et al., 2009; DEHKHODA, 2010; BORGES e DÍAZ, 2012).

Portanto, é importante e vantajoso para a produção de biodiesel o desenvolvimento de catalisador heterogêneo de baixo custo que promova simultaneamente esterificação dos AGL e a transesterificação dos triglicerídeos. A presença de um catalisador sólido pode conduzir o processo em única etapa, de forma contínua por meio de um reator de leito fixo, eliminando etapas de lavagem e neutralização, assegurando maior rentabilidade e eficiência ao processo, reduzindo assim os custos totais de produção de biodiesel (ABBASZADEH et al., 2012). Na Figura 2.11 é ilustrada a reação simultânea de esterificação e transesterificação.

Figura 2.11 – Produção de biodiesel em única etapa a partir de óleos não refinados ou óleos usados na presença de um catalisador em potencial.



2.3.3 Fatores que afetam o processo de síntese do biodiesel

A reação de transesterificação é sensível a vários parâmetros. Se os parâmetros não são otimizados a reação é incompleta ou o rendimento é reduzido de forma significativa (SHARMA et al., 2008). Diversas pesquisas são realizadas de forma a obter informações sobre quais as variáveis mais importantes e que influenciam na conversão e na velocidade da reação. Alguns pesquisadores (SRIVASTAVA, 2000; DERMIBAS, 2007; SHARMA e SINGH, 2009; DIAZ et al., 2012) citam que as variáveis de maior importância na transesterificação são: temperatura de reação, razão molar álcool/óleo, tipo e concentração de catalisador, intensidade de agitação e tempo de reação.

2.3.3.1. Temperatura

Tanto a transferência de massa como a cinética da reação pode ser melhorada pelo aumento da temperatura de reação e intensidade de agitação. Como em qualquer reação, um aumento na temperatura aumenta exponencialmente a taxa de reação e permite com que os reagentes sejam mais miscíveis, conduzindo então a uma alta taxa de reação favorecido também pelo aumento da transferência de massa (HELWANI et al., 2009).

Uma alta temperatura de reação pode diminuir a viscosidade do óleo e resultar em um aumento na taxa de reação a medida que mais energia é fornecida ao sistema, melhorando o rendimento em biodiesel. A temperatura comumente empregada varia de ambiente até 65°C quando se trata do emprego de catalisadores homogêneos (SHARMA et al., 2008).

Um aumento da temperatura de reação permite obter um superior rendimento em menor intervalo de tempo, no entanto é necessário analisar se a energia gasta para suprir essa taxa de aquecimento é economicamente viável, não excedendo os ganhos obtidos com a economia de tempo (COSTA, 2011).

2.3.3.2. Tipo de álcool e razão molar álcool/óleo

Para completar estequiometricamente a transesterificação, uma razão molar álcool/triglicerídeos de 3:1 é necessária, mas na prática esta razão precisa ser maior para deslocar o equilíbrio na direção de máxima conversão em ésteres (MA e HANNA, 1999; SRIVASTAVA, 2000). A razão molar está associada com o tipo de catalisador utilizado (MA e HANNA, 1999), por exemplo, uma reação catalisada por ácidos requer uma razão álcool/óleo maior que 15:1 (LEUNG et al., 2010), enquanto que utilizando catalisador alcalino a razão

molar mais empregada é de 6:1 (KNOTHE et al., 2006). Uma alta razão álcool/óleo pode resultar numa melhor conversão em ésteres em curto tempo. No entanto, a separação do álcool e a purificação do produto obtido ao final do processo é complicada e dispendiosa. No mais, Razões molares muito elevadas podem interferir na separação entre as fases éster e glicerínica. Por essas razões na maioria dos processos em batelada com catalisador convencional alcalino usa razão molar 6:1 (HELWANI et al., 2009; COSTA, 2011; KOH et al., 2011).

Na transesterificação do óleo de semente de Cardo (*Cynara Cardunculus* L. planta procedente do mediterrâneo) com etanol foi observado que para uma razão molar menor que 6:1 a reação foi incompleta, estando o melhor resultado entre a razão molar de 9:1 a 12:1. Quando esta variável esteve acima de uma razão de 15:1 a separação da glicerina foi difícil e o rendimento em ésteres decaiu porque parte do glicerol permanece na fase biodiesel (ENSIAN et al., 2002 *apud* MURUGESAN et al., 2009). Para a reação de esterificação foi verificado que uma razão molar metanol/óleo acima de 9:1 resultou numa redução de 80% no índice de acidez na primeira hora de reação (THIRUVENGADARAVI et al., 2012).

Diferentes tipos de álcool podem ser usados para produzir biodiesel como, metanol, etanol, propanol e butanol (BORGES, 2012). No entanto, o tipo de álcool e a matéria-prima usada na reação afetam a qualidade e o custo de produção. Álcoois de cadeias longas resultam em alta viscosidade e elevam o custo de produção (ENDALEW et al., 2011). O metanol e etanol são os mais usados, porém, o metanol é preferido devido ao seu baixo custo (comparado aos outros álcoois comerciais) e as suas vantagens químicas e físicas como, ser um álcool de cadeia curta e polar (MA e HANNA, 1999; LEE et al., 2009; KOH et al., 2011). O etanol não é preferido por causa da sua baixa reatividade quando comparado ao metanol, e a viscosidade dos ésteres etílicos é um pouco maior que as dos ésteres metílicos (SHARMA et al., 2008).

2.3.3.3. Intensidade de agitação

O processo de transesterificação inclui três estágios: (1) transferência de massa entre o óleo e o álcool; (2) reação de transesterificação; e (3) estabelecimento do equilíbrio. Então, como o álcool e o óleo são imiscíveis, a eficiência de agitação é um fator importante para aperfeiçoar o rendimento da reação (THANH et al., 2012).

Uma agitação vigorosa pode ser utilizada para aumentar a taxa de colisão entre os reagentes e homogeneizar o meio reacional. Essa agitação vigorosa aumenta a taxa de transferência de massa pela dispersão do álcool em pequenas gotículas no óleo, aumentando desse modo a área de superfície de contato entre os dois reagentes imiscível (HELWANI et al., 2009).

A reação de transesterificação é incompleta a 180rpm, sendo essa intensidade de agitação insignificante para a metanólise. O rendimento em metil ésteres é o mesmo a 360rpm e 600rpm após 3 horas de reação (MURUGESAN et al., 2009).

2.3.3.4. Tipo e concentração de catalisador

O álcool e o óleo vegetal não são miscíveis para formar uma mistura de fase única, conseqüentemente, o fraco contato entre esses dois reagentes faz com que a reação de transesterificação proceda de forma relativamente lenta para produzir um rendimento considerável de biodiesel (ABBASZAADEH et al., 2012). A inserção de um catalisador aumenta a velocidade da reação fornecendo um maior rendimento em biodiesel dependendo do tipo de catalisador empregado.

A seleção adequada do catalisador é um parâmetro importante no custo de produção de biodiesel. A escolha deste irá depender da quantidade de AGL presente na fonte lipídica. Para óleos com elevado teor de AGL e umidade é preferível o uso de catalisadores ácidos visto que na presença de catalisadores alcalinos ocorre a formação de sabões decaindo o rendimento em biodiesel.

O tipo de catalise a ser empregada também é um fator importante, por exemplo, os catalisadores mais comumente empregado para a produção industrial de biodiesel são os catalisadores homogêneos hidróxidos de metais alcalinos como o NaOH e KOH (SEMWAL et al., 2011), estes conduzem a uma completa reação em poucas horas, sendo necessária uma pequena quantidade de catalisador, geralmente de 1 a 2% em base molar (ENDALEW et al., 2010a). No entanto, a catálise homogênea acarreta na geração de grandes quantidades de efluentes visto que são necessárias grandes quantidades de água para remover o catalisador do produto, e este não é recuperado para reutilização, além disso, a utilização de catalisadores ácidos requerem alta razão molar álcool/óleo, altas temperaturas e ácidos concentrados, este último é corrosivo e gera danos aos equipamentos (THANH, 2012).

A catálise enzimática vem sendo pesquisada por diversos autores (ROSSET, 2011; CHATTOPADHYAY et al., 2011), esta requer temperaturas moderadas e conduz a altos rendimentos, converte os AGL em biodiesel sem a formação de sabões e é de fácil separação dos produtos. No entanto, a enzima tem custos elevados e é desativada na presença de impurezas, conduzindo a inviabilização comercial deste processo (ENDALEW et al. 2010; DIZGE et al., 2009 apud SEMWAL et al., 2011).

A utilização de catalisadores sólidos na produção de biodiesel pode transpor os inconvenientes gerados pela catalise homogênea e reduzir potencialmente o custo de produção visto que o catalisador pode ser facilmente separado da mistura reacional e reutilizado (SHARMA e SINGH, 2008; SEMWAL et al., 2011). O desenvolvimento de material que possua elevada atividade e alto rendimento em curto tempo, e que seja economicamente viável é uma das oportunidades de tornar o biodiesel um combustível competitivo.

Geralmente a conversão de triglicerídeos aumenta com o acréscimo de catalisador, e isto ocorre porque uma quantidade insuficiente de catalisador resulta em uma conversão incompleta dos triglicerídeos em ésteres alquílicos. No entanto, se uma quantidade de catalisador é adicionada acima de uma determinada concentração ótima, o rendimento em biodiesel pode decrescer um pouco quando há excesso de catalisador alcalino homogêneo, que faz com que os triglicerídeos reajam com o catalisador formando sabões (XIAO e GAO, 2011). Na reação de esterificação utilizando catalisador ácido, Thiruvengadaravi et al. (2012) verificou que a conversão aumentou com o aumento no percentual de catalisador, porém, quando este valor foi acima de 1% não se verificou aumento significativo na conversão.

2.4. Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel

Nas últimas décadas são observadas tendências de substituir processos com catalise homogênea por processos com catalisadores heterogêneos em função da facilidade operacional e maior seletividade dos materiais sólidos. Além disto, os catalisadores sólidos apresentam grande vantagem ambiental, uma vez que podem ser reutilizados, enquanto que a catálise homogênea resulta num passivo ambiental com grande custo de tratamento (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Uma avaliação econômica comparativa entre o processo homogêneo e heterogêneo em grandes instalações de produção de biodiesel foi realizada por Kiss et al. (2010), neste trabalho os autores avaliaram uma planta de biodiesel que utilizava catalisadores homogêneos

hidróxido de sódio e metóxido de sódio no processo, verificando os custos envolvidos neste processo e as vantagens do processo heterogêneo. Desta forma, verificaram que o processo heterogêneo possui vantagens em termos de alta pureza da glicerina, bem como o menor custo de catalisador e de manutenção operacional. Os autores relataram ainda que a aplicação do processo heterogêneo pode resultar numa redução do risco associado com o derrame ou vazamento de produtos químicos perigosos e inflamáveis.

Apesar das vantagens dos catalisadores homogêneos em termos de rendimento e baixo tempo de reação, as indústrias atualmente estão buscando por formas sustentáveis de produção sem que para isso ocorra uma redução no rendimento do processo ou elevação dos custos. E assim, conforme Sharma et al. (2011) relacionou os catalisadores heterogêneos mais empregados no processo do biodiesel, e verificou que os catalisadores heterogêneos, óxidos de magnésio e cálcio, bem como alumina e zeólita, possuem papel importante para o futuro da produção de biodiesel em nível industrial, permitindo um processo mais eficiente.

No campo acadêmico busca-se desenvolver um catalisador ideal para a produção de biodiesel, e de forma que este tenha aplicabilidade na indústria. Visando isto, Dabdoub (2009) listou as qualidades que um catalisador heterogêneo deve possuir para que estes sejam economicamente competitivos. As qualidades necessárias são:

- Ser muito eficiente a temperaturas abaixo de 120 °C e no máximo 2 a 3 kg/cm² de pressão. Deve atuar de preferência à pressão atmosférica;
- Deverá realizar de preferência a reação de transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos livres, simultaneamente, possibilitando o uso de qualquer matéria lipídica sem a necessidade de refino ou pré-tratamento;
- Ser tolerante à presença de água e AGLs;
- Ser 100% insolúvel no meio reacional, atuando de forma 100% heterogênea, para facilitar a sua remoção e a purificação, tanto da fase glicerínica quanto do biodiesel;
- Não desativar facilmente;
- Apresentar alta eficiência e atividade;
- Não deverá promover reações paralelas que resultem na formação de sabões ou outras substâncias, que não sejam os monoalquil ésteres e a glicerina.
- Não ter a sua atividade catalítica diminuída para poder ser reutilizado;
- De preferência ser produto de fácil obtenção comercial e custo baixo;
- Deve promover reações rápidas permitindo sua utilização em regime contínuo.

Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na catalise heterogênea para a produção de biodiesel, e todas estas pesquisas buscam encontrar um catalisador que supra alguns dos pontos elencados por Dabdoub (2009), desta forma, diversos materiais vêm sendo

empregados para este fim, como: a utilização de óxidos metálicos ZnO-La₂O₃, CaO, MgO, ZrO₂ (YAN et al., 2009; SANI, 2014), complexos metálicos (SREEPRASANTH et al., 2006), catalisadores metálicos suportados (GALVÃO et al., 2012), materiais sulfonados (TODA et al., 2005; GUO et al., 2012), resinas trocadoras de íons (KOUZU et al., 2011), hidróxidos lamelares (CORDEIRO, 2011), argilas (ILGEN et al., 2011), e enzimas (CHATTOPADHYAY et al., 2011). E o esperado em todos estes trabalhos é que os catalisadores empregados conduzam a um máximo de conversão dos materiais graxos em biodiesel de forma econômica e viável a aplicação industrial.

Na catalise homogênea os catalisadores básicos são os mais empregados na reação de transesterificação, e na catalise heterogênea os catalisadores básicos também são os mais utilizados. Isto acontece porque o catalisador básico tem maior atividade e rápida taxa de reação (LOTERO, 2006). Uma variedade tem sido estudada sob diferentes condições reacionais, entre estes estão os óxidos e hidróxidos de metais alcalinos terrosos e metais alcalinos, hidróxidos e sais suportados em alumina (ISLAM et al., 2012).

O campo de estudo para a catalise heterogênea é amplo e contínuo, visto que se deseja em um material sólido é a união dos pontos citados por Dabdoub (2009), e para isto é necessária a pesquisa e avaliação de diversos materiais sólidos. É necessário então estudar previamente a viabilidade de um determinado catalisador no processo a ser empregado. Para isso, devem-se escolher as propriedades que este material deve possuir e verificar a característica desejada na composição final. Isto deve ser levado em consideração uma vez que as propriedades de um catalisador, como atividade e seletividade, estão intrínsecas a sua composição e forma de preparação. Logo, a primeira etapa na escolha de um catalisador é o estudo de trabalhos já realizados na área de produção de biodiesel.

Na tabela 2.3 pode ser observada a variedade de catalisadores sólidos estudados sob diferentes condições de reação, e a partir destes é possível avaliar as influências das variáveis de processo sobre o rendimento em biodiesel, bem como as características do catalisador empregado.

Tabela 2.3 – Comparação de diversos catalisadores heterogêneo e condições de processo na obtenção de ésteres alquílicos de ácidos graxos.

Reação	Catalisador	Material Graxo	Razão A/O	TR (°C)	Cat (%)	t (h)	C (%)	Referência
T	CoO/Al ₂ O ₃	Babaçu	6:1	T _{amb}	2,5	24	98,20	Santos (2007)
T	Co (II) adsorvido em quitosan	Soja e Babaçu	6:1	70	2	3	94,01 86,65	Silva (2008)
E	20% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Carvão ativado	Palma	12:1	95	40	6	98,22	Meyer (2008)
E	26% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Carvão ativado	Óleo usado	18:1	95	3,50	3	98	Gan (2009)
E	Heteropoliácidos (HPMo)/carvão ativado	Ácido palmítico	15:1	40	8	6	79	Alcaniz-Monge et al. (2013)
E	25% Ácido tungstofosfórico/carvão ativado	Ácido oleico/etanol	50:1	70	10	8	93	Mota (2012)
E	Zircônia fosfatada/Carvão ativado	Ácido oleico/etanol	50:1	100	10	6	87	Santos (2012)
T	KOH/carvão ativado	Óleo de palma		70	Reator de Leito fixo		94	Boarutian et al. (2011)
T	KF/ carvão ativado	Óleo Usado	8,85:1	175	3	1	83	Hameed et al. (2009)
T E	5% MoO ₃ /MCM-41	Algodão	9:1	160	2	2	48,1 78,7	Silva (2011)
T	16% MoO ₃ /Al ₂ O ₃	Girassol	9:1	100	5	24	90	Sankaranarayanan et al. (2011)
E	3% MoO ₃ -Al-MCM-41	Soja	14:1	180	3	3,5	90%	Antunes Junior (2015)

Razão A/O = razão metanol/óleo TR = temperatura de reação, t = tempo, Cat = % de catalisador, C = conversão em éster, T = reação de transesterificação, E = reação de esterificação.

Conforme exposto na tabela 2.3 é verificado que os catalisadores do tipo sólido básico apresentam alta atividade quando comparado aos catalisadores ácidos. Dentre os diferentes catalisadores heterogêneos utilizados para a fabricação de biodiesel, os metais alcalinos são as fontes mais comuns de basicidade e, são frequentemente selecionados como espécies ativas para a produção de biodiesel. O óxido de metal alcalino terrosos tem tido relevante atenção, uma vez que estes são mais insolúveis no álcool do que os óxidos do grupo I, além disso, estes são mais promissores por serem de baixo custo e não tóxicos (ENDALEW et al., 2011; YAN et al., 2010).

Os sítios básicos destes óxidos metálicos são gerados a partir de um íon metálico (cátion) o qual possui ácido de Lewis e um íon oxigênio negativo (ânion) o qual gera os sítios básicos de Bronsted (SANI et al., 2014). Tomando como exemplo a metanólise (Figura 2.12),

o metanol é adsorvido sobre a superfície do catalisador, a ligação O-H é quebrada em metóxido e o cátion hidrogênio é ligado ao átomo de oxigênio (ENDALEW et al., 2011a).

Figura 2.12 – Adsorção do álcool sobre a superfície do catalisador óxido de cálcio.



Fonte: Islam et al. (2012)

Para a reação de transesterificação, Kwashima et al. (2008) testou 13 catalisadores na transesterificação do óleo de canola, e verificou que apenas os catalisadores que continham o metal Ca na composição obtiveram alta basicidade (determinado pelo indicador Hammett) e atividade catalítica na reação de transesterificação com 79 a 92% de rendimento. E dentre os sólidos utilizados, o catalisador $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ foi o que obteve maior atividade, conduzindo a um rendimento de 92% em 10h de reação. No entanto, no quesito reuso a amostra $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ teve alta atividade na primeira e na segunda operação, mas nas operações seguintes a atividade decaiu significativamente. Uma das razões para isto ter ocorrido pode ser devido a obstrução dos poros pela glicerina e a adsorção de ácido graxo nos sítios ativos dos catalisadores. Outra razão pode ser a dissolução das espécies ativas na glicerina.

A catalise heterogênea empregada na produção de biodiesel tem como objetivo tornar este processo contínuo e poder empregar óleos não refinados, conduzindo a uma redução nos custos de produção. Para isso, Endalew et al. (2011b) avaliou materiais que pudessem catalisar simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação de óleos com elevado teor de AGL em uma única etapa. Desta forma, testou misturas do óxido CaO dopado em metal alcalino terroso (Li-CaO) com sulfato de ferro em reator batelada sob condições brandas. A combinação ideal do sólido básico e ácido no sistema $\text{Li-CaO}:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi de 2:1(razão mássica), onde o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ favoreceu a reação de esterificação evitando a formação de sabão, e o Li-CaO aumentou a reação de transesterificação do óleo de pinhão-manso que continha 9% de AGL. Então utilizando condições brandas de operação (60°C, 3h de reação, 5% de catalisador e razão A:O de 6:1) o catalisador conduziu a uma conversão de 100%. No entanto, durante a reutilização, os autores observaram que uma significativa quantidade de sabão foi formada quando o catalisador foi reutilizado pela segunda vez, e isto foi atribuído a desativação de ambos os catalisadores básico e ácido. Essa desativação pode ter sido

ocasionada pela presença do CO_2 , uma vez que o reator não estava selado para evitar o contato com ar ambiente, além da desativação provocada pela lixiviação do CaO .

A ordem de atividade dos óxidos de metais alcalinos é $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$, no entanto, o CaO é o mais aplicado na síntese de biodiesel devido ao seu baixo custo, a força básica relativamente elevada e baixo impacto ambiental (GUO e FANG, 2005). O emprego deste óxido metálico puro, como dos demais óxidos metálicos que possam ser utilizados puros na síntese de biodiesel pode acarretar na lixiviação destes no meio reacional, impedindo a sua reutilização. Este fato foi verificado por Liu et al. (2010), que ao avaliar a reutilização do CaO na transesterificação do óleo de pinhão-manso, observou que a conversão decaiu mais de 22% após a 5ª reutilização, e perdeu total atividade catalítica após a 8ª reutilização. Conforme os autores, aconteceu que após a reação o catalisador CaO quase não é visto no reator, pois grande quantidade do catalisador utilizado na reação foi dissolvido no metanol ou formou suspensões coloidais com o metanol. Então para melhorar a capacidade de reutilização dos catalisadores metálicos, bem como outros fatores, diversos autores utilizam-se de suporte para ancorar as espécies cataliticamente ativas.

Meyer et al. (2008) depositou 20% de sulfato de ferro sobre o carvão ativado para realizar a esterificação do óleo de palma (com 94,4% de AGL). Observou-se neste estudo que a adição de 40% do catalisador converteu 88,6% dos AGL em metil éster em duas horas de reação, e quando este tempo foi de 6 horas obteve-se uma conversão de 98,2% de AGL, e verificou-se que a reação atingiu o equilíbrio nesse tempo. Estes resultados mostram que o sulfato de ferro depositado no carvão ativado pode catalisar a esterificação de ácidos orgânicos de cadeia curta, e possui boa atividade como um sólido ácido de Lewis.

Gan et al. (2009) também avaliaram a atividade do catalisador $26,8\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{Carvão}$ ativado sobre a reação de esterificação do óleo usado. Foi observado que uma quantidade de 3,5% de catalisador foi suficiente para converter 98% dos AGL em 3 horas de reação, além disso, o material sólido foi reutilizado por 4 vezes em reações de 3 horas, verificando então acentuada perda de atividade no primeiro reciclo e depois uma perda gradual. Essa perda decorreu do sulfato férrico ter sido desorvido gradualmente da superfície do carvão ativado. Este tipo de catalisador pode ser um substituto ao ácido sulfúrico, uma vez que o carvão ativado e o sulfato férrico são materiais de baixo custo e facilmente disponíveis no mercado.

Avaliando a atividade de catalisadores contendo o metal Cobalto sobre a reação de transesterificação, Santos et al. (2007) impregnou 4,6% de Co_2O_3 em alumina e utilizou na transesterificação do óleo de babaçu, este catalisador apresentou elevada área superficial (70,4

m²/g) quando comparado aos outros materiais preparados pelos autores, e esta propriedade contribuiu para a condução de uma taxa de conversão em ésteres de 98,2%. A razão molar metanol/óleo de babaçu de 6:1 aliada à pequena quantidade de catalisador (2,5%) utilizada e a reação em temperatura ambiente são pontos favoráveis a aplicação deste material a nível industrial, no entanto, seria necessário verificar a conversão ao longo deste tempo de reação de 24 horas, observando se o tempo em que a reação atinge o equilíbrio é menor que as 24 horas utilizada.

Silva et al. (2008) utilizou o polímero quitosana como suporte para o catalisador Co (II) para a reação de transesterificação do óleo de soja e de babaçu. Os autores verificaram a influência do pH na adsorção dos íons Co (II) na quitosana, e prepararam o catalisador com pH 6,5 onde foi obtido maior adsorção dos íons Co²⁺. Após 3 horas de reação a 70°C foram obtidos um rendimento de 94,01% para o óleo de soja e 86,65% para o óleo de babaçu. Para verificar se houve lixiviação do catalisador no produto formado, foi realizado ensaio de absorção atômica e verificado que a quantidade de cobalto presente no biodiesel foi 0,194µg/g significando que essa quantidade não é problemática ao biocombustível.

Avaliando o efeito do metal trióxido de molibdênio como catalisador para obtenção de biodiesel, Silva (2011) verificou a atividade do óxido de molibdênio suportado em MCM-41 para a reação de esterificação e transesterificação do óleo de algodão, para isso usou um sistema reacional estático e verificou que 5% de MoO₃/MCM-41 apresentou melhor atividade na esterificação metílica (78,7%), utilizando para isso um óleo modelo (óleo de algodão refinado misturado a ácido oleico) do que na transesterificação (48,1%). Este melhor resultado foi atribuído a presença dos sítios ácidos de Lewis, favorecendo um melhor desempenho na reação de esterificação, aliado a este fator está a elevada área superficial e diâmetro do poro do catalisador, bem como a grande capacidade de dispersão do trióxido de molibdênio sobre a superfície do suporte. Como o autor utilizou um sistema estático, e sabendo-se que a intensidade de agitação favorece o rendimento da reação, é possível imaginar que a utilização do catalisador MoO₃ em um sistema com agitação aperfeiçoa o processo de obtenção de biodiesel conduzindo em rendimento mais elevado ao obtido pelo autor.

Sankaranarayanan et al. (2011) utilizou o catalisador MoO₃ suportado em alumina na transesterificação do óleo de girassol, os ensaios iniciais revelaram que 16% de MoO₃ depositados sobre o suporte e calcinado a 677°C possui maior atividade catalítica. Os ensaios de transesterificação foram conduzidos em reator batelada obtendo-se uma conversão de mais

de 90% quando a temperatura de reação foi de 110°C e o tempo reação de 24 horas. Para avaliar a atividade deste catalisador em óleos não refinados (com elevado teor de AGL), os autores realizaram a reação simultânea de transesterificação/esterificação de um óleo modelo (10% de ácido oleico misturado com óleo de girassol) e obteve-se a conversão de 96%, além disso, não foi observado a presença de nenhum AGL no produto, confirmando assim que este catalisador é adequado para a utilização em óleos que contém AGL. Quanto a reutilização do catalisador, este apresentou um pequeno decréscimo na conversão, após a quarta reutilização este foi calcinado, e a atividade foi recuperada, mostrando que catalisador pesquisado possui considerável capacidade de reutilização.

A atividade e seletividade de um catalisador dependem de como as propriedades destes estão ajustadas. O tamanho dos poros no suporte de um catalisador é muito importante para atingir a seletividade requerida em reações orgânicas, e isto se deve ao fato de moléculas orgânicas serem grandes e o tamanho do poro tem papel importante no desenvolvimento de um catalisador seletivo (ENDALEW et al. 2011a).

Um catalisador sólido além de conduzir a elevadas conversões, que conforme a norma europeia EN 1403 deve possuir teor de ésteres acima de 96,50. Dabdoub (2009) relata que um catalisador verdadeiramente heterogêneo não deve lixiviar no meio reacional e deve ser reutilizado, no entanto, poucos trabalhos relatam sobre esta capacidade que o sólido deve possuir.

Uma das vantagens do catalisador sólido ácido é a sua fácil recuperação e reutilização. Os trabalhos citados fornecem grande ajuda no desenvolvimento de uma produção industrial de biodiesel a partir de matérias-primas de elevado teor de ácidos graxos livres, pois, este catalisador é mais eficiente nas reações de esterificação do que na transesterificação. A atividade do catalisador sólido ácido é geralmente baixa para a transesterificação, e essa baixa reatividade é causada pela menor probabilidade de contato do óleo e do metanol com o catalisador ácido na interface metanol-óleo durante a reação (CHEN e FANG, 2012). Segundo Dehkoda et al. (2012a) a taxa de esterificação é mais elevada do que a da transesterificação, devido à alta solubilidade do AGL no álcool, uma vez que o tamanho da molécula de AGL é menor e, resulta em uma melhor acessibilidade dos sítios ativos do catalisador do que as moléculas dos triglicerídeos.

2.5. Suporte para catalisadores

A catálise consiste de dois ou mais componentes nos quais estes constituintes são agregados em uma estrutura e formato (SANTER, 2000). Os catalisadores com maior utilização industrial são os catalisadores suportados, porque estes combinam uma dispersão relativamente elevada da fase ativa com uma alta termo-estabilidade do componente catalítico (PEREGO e VILLA, 1997).

Os materiais que servem como suporte são veículos para a fase ativa, e exercem diversas funções entre as quais está a maximização da área da superfície da fase ativa fornecendo uma grande área sobre a qual esse pode ser espalhado (SANTER, 2000). A fase ativa, neste caso o metal, deve ser disperso de forma suficientemente elevada para ter uma atividade específica máxima. E para isto acontecer o componente metálico ativo é usualmente depositado na superfície de um suporte, um material altamente poroso e termoestável (com uma elevada área superficial e uma boa resistência mecânica) (PINNA, 1988). Os suportes mais utilizados são: sílicas, alumina, sílica-aluminas amorfas, zeolitas e carvão ativado (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

A seleção de um suporte é baseada em algumas características, como: ser inerte; ter boas propriedades mecânicas (resistência ao atrito, dureza e resistência a compressão); ser estável na reação e reutilizável; ter razoável área de superfície; ser poroso, ter tamanho médio de poros e boa distribuição de poros; por fim ser de baixo custo (PEREGO E VILLA, 1999).

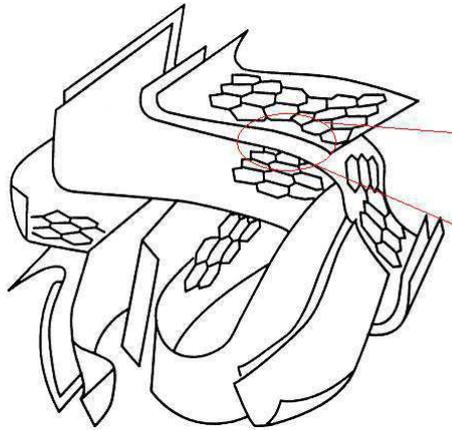
2.5.1. Carvão ativado

O carbono tem sido reconhecido como um importante grupo de material e vem sendo utilizado pela sociedade durante muitos anos, e sua importância está sendo ampliada cada vez mais (MOCHIDA et al., 2006), o carbono poroso tem sido largamente utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisadores, materiais eletrônicos e como material para armazenamento de energia devido a sua alta área de superfície e largos volumes de poros (SHEN et al., 2008).

O carbono poroso é uma classe de carbono não grafitico, o que significa que são produtos da carbonização de madeira, casca de frutas, entre outros materiais, que não passa através de uma fase líquida durante a pirólise e carbonização. O carbono poroso é constituído por seções imperfeitas de lamelas de grafite, de tamanho pequeno os quais estão dobrados e tem diversos defeitos estruturais, estão ligados em conjunto para criar uma rede

tridimensional, e os espaços entre eles constituem porosidade ao carbono (REINOSO e SÁBIO, 1998), conforme mostrado na Figura 2.14.

Figura 2.13 – Representação esquemática dos poros de um material carbono.

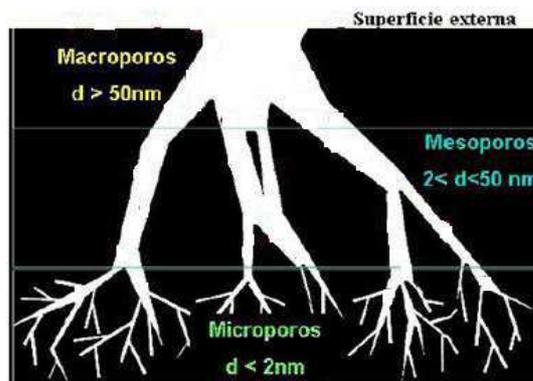


Fonte: Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998).

O carvão ativado é o material carbono mais importante, seguido do negro de fumo (Carbon Black) e materiais grafitizados (AUER et al., 1998). É um material de elevada área superficial, e é escolhido como suporte porque é quimicamente inerte em líquidos, e possui boa estabilidade térmica em meio líquido (SANTER, 2000), além disso, tem custo mais baixo que outros materiais carbonáceos ou mesmo outros suportes inorgânicos clássicos (MORALES-TORRES et al., 2011).

A carbonização da matéria prima a ser utilizada como carvão ativado produz uma massa de carbono fixa com estrutura porosa rudimentar, com muitos poros finos e fechados. Uma vez ativado, o carvão tem seu diâmetro de poros aumentado, e outros poros são formados, conferindo uma estrutura com macro ($>500 \text{ \AA}$), meso (20 a 500 \AA) e microporos ($< 20 \text{ \AA}$) (CLAUDINO, 2003; BORGES et al., 2005), conforme pode ser observado na Figura 2.15 a estrutura porosa do carvão ativado.

Figura 2.14 – Representação esquemática do sistema de poros do carvão ativado.



Fonte: ARAÚJO (2006)

O carvão ativado pode ser oriundo de resíduos de biomassa, como resíduo de poda, madeira, casca de amêndoa, de coco e caroço de oliva (MORALES-TORRES et al., 2011), além de outros resíduos de setores industriais, isto faz com que o uso do carvão ativado venha a contribuir com a qualidade do meio ambiente (ARAÚJO, 2006).

O processo de produção do carvão ativado envolve duas principais etapas: a carbonização da matéria prima a uma temperatura de 600-800°C, e a ativação que pode ser química ou física. Na ativação química o agente de ativação (H_3PO_4 ou ZnCl_2) é incorporado na matéria prima, ocorre a ligação do adsorvente ao adsorbato. Na ativação física, as moléculas se ligam fracamente ao adsorvente, não alterando suas características físicas, a ativação é realizada na presença de vapor e/ou CO_2 a 800-1100°C (AUER et al., 1998; BORGES et al., 2005). No produto final, a estrutura dos poros e a área da superfície podem ser controlados pelas condições de ativação (agente de ativação, temperatura e tempo), precursor, direcionador, e etc. Os grupos químicos funcionais da superfície derivam principalmente do processo de ativação, do precursor, tratamento térmico e do pós-tratamento químico (SHEN et al., 2008).

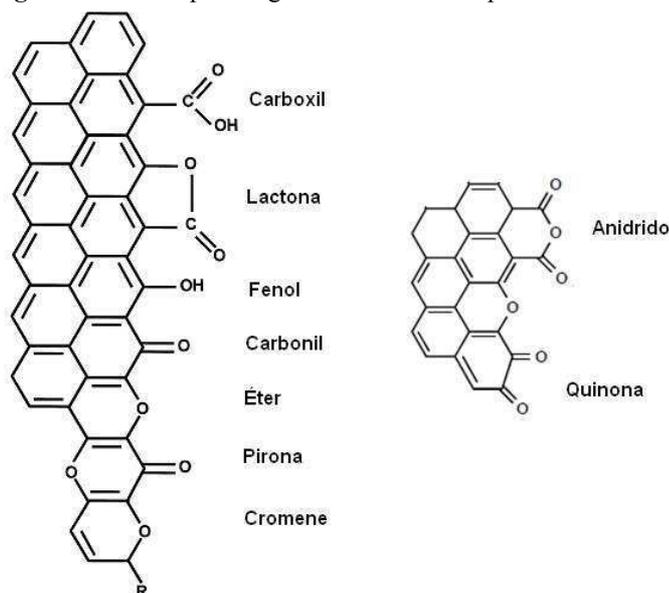
A maior aplicação dos materiais carbono deve-se a sua habilidade de interagir com específicos átomos, íons e moléculas através de grupos químicos presentes na superfície. A propriedade ácida e básica da superfície do carvão ativado faz desse material um adsorvente efetivo para a remoção de poluentes tanto da fase líquida como gasosa, bem como um promissor catalisador ou sistema de suporte catalítico para uma variedade de reações (GORGULHO et al., 2008).

A superfície do carvão ativado contém principalmente heteroátomos de grupos funcionais, como o oxigênio e hidrogênio. Estes grupos funcionais estão fortemente ligados a superfície do carvão ativado e governam o seu desempenho e sua aplicação (ALLWAR, 2012). Os grupos funcionais ancorados dentro do carbono são os responsáveis por uma

variedade de propriedades físico-químicas e catalíticas, como: teor de umidade, caráter ácido-base, adsorção de espécies polares. Os principais heteroátomos que podem estar presentes na matriz carbonácea são: oxigênio, nitrogênio, fósforo, hidrogênio, cloro ou enxofre. Estes aparecem como grupos funcionais orgânicos como: ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonila, aldeídos, éteres, aminas, nitro-compostos, fosfatos, entre outros (FERNANDES, 2008).

A superfície do carvão ativado é determinada pela matéria-prima que foi utilizada na produção do carvão, e essa superfície química influencia na produção do catalisador e no desempenho do mesmo. As funcionalidades presentes na superfície do carbono na forma de óxido são os responsáveis por ambas propriedades ácido/base e redox do carvão ativado (AUER, 1998). Na figura 2.16 está representada a superfície do carvão contendo grupos oxigênio.

Figura 2.15 – Grupos oxigênio contidos na superfície do carvão.



Fonte: Shen et al. (2008).

Os grupos funcionais contendo oxigênio são os mais comuns na superfície do carbono, e influenciam significativamente nas reações catalíticas e adsorção (SHEN et al., 2008). A acidez no material carbono está associada com complexos de oxigênio na superfície ou as funções oxigenadas tais como grupos carboxilos, lactonas, quinonas, anidrido e fenol. Estes grupos conferem propriedades de trocadores catiônicos, e materiais carbonáceos que apresentam baixo conteúdo de oxigênio têm propriedades de trocadores aniônicos (KIM et al., 2005).

Por outro lado, as funções pirona, cromenos, éter e carbonil, são responsáveis pelas propriedades básicas da superfície do carbono (LOPEZ-RAMON et al., 1999), no entanto, a basicidade do carvão não é ainda bem entendida.

A natureza e concentração dos grupos funcionais na superfície podem ser modificados por pós-tratamentos químicos ou térmicos adequados. Oxidação na fase gás ou fase líquida pode ser usado para aumentar a concentração dos grupos oxigenados; enquanto que o aquecimento em atmosfera inerte pode ser usado para remover seletivamente algumas dessas funções (SHEN et al., 2008).

Soluções de materiais oxidantes como: ácido nítrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, água de cloro, hipoclorito de sódio, persulfato de amônio, também podem modificar a quantidade de oxigênio sobre a superfície do carvão ativado, bem como a sua reatividade (KIM et al., 2005).

Em altas temperaturas é observado elevada perda de massa por gaseificação quando está em presença de oxigênio ou compostos oxigenados (PATRICK et al., 1995 apud ARAÚJO, 2006).

2.6. Incorporação do metal ao suporte

Em um catalisador suportado a fase ativa é dispersa sobre um suporte, e a reação catalítica acontece na superfície interna (nos poros) do catalisador (MUL e MOULIJN, 2005). As condições de preparação de catalisadores suportados têm grande importância no resultado final do material, como por exemplo, o catalisador precursor utilizado, condições de calcinação, pH da solução precursora, temperatura da solução, etc. Além disto, há diversos procedimentos de preparar catalisadores suportados (MUL e MOULIJN, 2005). As técnicas mais comuns de preparação de catalisador metálico suportado são: impregnação, co-precipitação, deposição-precipitação, adsorção e troca-iônica (ACRES, 1981; CAMPANATI et al., 2003).

Na indústria de produção de catalisadores, a impregnação é geralmente utilizada por razões práticas e econômicas (MUL e MOULIJN, 2005). Este método envolve três etapas, a primeira é o contato do suporte com a solução do metal precursor por um determinado tempo, seguida pela secagem do suporte para remover o solvente, e por fim é realizada a ativação do catalisador por calcinação ou redução (PEREGO e VILLA, 1997). Na impregnação em fase líquida, as espécies cataliticamente ativas são transportadas para o interior do suporte por

meio de forças capilares ou por efeito difusional (ADESINA, 1996), o que caracteriza o tipo de transporte das espécies ativas é a quantidade de solução utilizada no processo de impregnação.

Desta forma, dois tipos de impregnação podem ser distinguidos, uma é a impregnação por umidade incipiente ou “seca”, onde o volume da solução precursora não excede o volume de poros do suporte. Neste método o metal é transportado para o interior dos poros por mecanismo de capilaridade. O segundo tipo é a impregnação úmida ou por “mergulho”, onde um excesso de solução em relação ao volume de poros é utilizado. No método úmido, o metal é transportado para o interior dos poros por mecanismo de difusão molecular. O sistema é mantido por um tempo sob agitação, em seguida é filtrado e seco. Neste método, a concentração dos precursores metálicos no suporte dependerá da concentração da solução, do volume dos poros e do tipo ou concentração dos sítios existentes na superfície (PINNA, 1998).

Na impregnação incipiente, a solubilidade do catalisador precursor e o volume de poros do suporte determinam a carga máxima disponível para cada tempo de impregnação. Se uma alta carga é necessária, sucessivas impregnações (e tratamentos térmicos) podem ser necessárias. Na primeira etapa de impregnação, três processos ocorrem:

- Transporte do soluto para o sistema de poros do suporte;
- Difusão do soluto dentro do sistema de poros;
- Adsorção do soluto nas paredes dos poros.

No caso da impregnação úmida, um quarto processo é operado, o transporte do soluto a superfície externa da partícula (MUL e MOULIJN, 2005).

A escolha da técnica de impregnação pode ser relacionada ao tipo de suporte a ser utilizado. Para suportes com baixa capacidade de adsorção do precursor metálico, a umidade incipiente é o método mais utilizado, enquanto que a impregnação por mergulho (onde o transporte de material ocorre apenas por difusão uma vez que não há fluxo intra-pellet da solução impregnante) é possível para precursores que interagem com o suporte (ADESINA, 1996). No entanto, a impregnação incipiente é o procedimento mais empregado por ser o mais simples, econômico, possui boa reprodutibilidade (PINNA, 1998) e não gera resíduo líquido, evitando assim a contaminação do meio ambiente.

Em ambos os métodos, o ar pode ficar retido nos poros da partícula podendo dificultar a impregnação. O ar retido é comprimido à medida que o líquido penetra no suporte devido a pressão capilar, a penetração de líquidos termina quando a pressão capilar é igual a pressão do

gás retido. Por isso o ar deve ser evacuado antes da impregnação. Se o raio do poro é muito pequeno, a pressão capilar é muito maior que a pressão do ar retido, e a remoção deste ar não conduz a nenhuma diferença significativa nos resultados. Ao final da etapa de impregnação a distribuição do precursor no suporte é geralmente uma função da interação metal/suporte (adsorção), da estrutura do poro, e da difusividade do precursor dissolvido na solução de impregnação (LEKHAL et al., 2001). O perfil de concentração do composto impregnante então depende das condições de transferência de massa para dentro dos poros durante a impregnação e secagem (CAMPANATI et al., 2003). A interação metal-suporte durante a etapa de impregnação é o parâmetro mais importante no processo de preparação de um catalisador, quando o metal está fortemente fixado no suporte significa que as condições de impregnação (método de impregnação) influenciaram na distribuição do metal. Caso o metal é fracamente fixado no suporte, a distribuição resultante do componente ativo foi dependente principalmente das etapas seguintes (secagem, calcinação e redução) (CALLEJA, 1991). Além disso, a temperatura é uma variável de operação a qual afeta tanto a solubilidade do precursor como a viscosidade da solução, e conseqüentemente o tempo de molhagem (PEREGO e VILLA, 1997).

A etapa de secagem, a qual segue a etapa de impregnação, causa a evaporação do solvente líquido. A secagem do catalisador é geralmente realizada em temperaturas entre 50°C e 250°C. Durante a secagem a solução líquida é transportada por fluxo capilar e difusional, e o precursor pode ser redistribuído pelo fenômeno de adsorção/dessorção (LEKHAL, 2001). Na secagem, a solução contida nos poros se tornará mais saturada e a precipitação ocorrerá. Devido a ampla área de superfície, e associado com o grande número de núcleos, uma alta dispersão pode ser realizada. Em princípio, rápida evaporação é favorável porque isto causa rápida supersaturação, e associado a isto, uma alta dispersão. No entanto, se rápida secagem é alcançada pelo rápido aquecimento dos suportes úmidos, o fenômeno de ebulição pode resultar em uma distribuição não homogênea. Por outro lado, uma secagem lenta em combinação com sal precursor bem cristalizado, irá produzir uma distribuição tipo casca de ovo (egg-shell). Este é o resultado dos cristais formado inicialmente na foz dos poros do suporte, iniciando a migração do líquido de impregnação para fora da superfície do suporte por forças capilares. Tem sido apresentado que o uso de sais bem menos cristalizantes dá uma distribuição mais homogênea da fase ativa sobre o corpo do suporte (MUL e MOULIJN, 2005).

O desempenho de um catalisador pode ser melhorado pela calcinação. Diversos autores (XIE e HUANG, 2006; XIE e LI, 2006 apud ISLAM et al., 2012) verificaram que a temperatura de calcinação é crucial para a geração da atividade catalítica, além disso, tem-se testado a calcinação de catalisadores em várias temperaturas uma vez que foi verificado que o processo de calcinação afeta as propriedades estruturais e catalíticas destes materiais (ISLAM, et al. 2012).

Durante o processo de calcinação ocorre a remoção dos produtos gasosos (geralmente água, CO₂), decomposição do metal precursor com formação de um óxido, modificação da natureza e/ou estrutura das fases presentes, geração das fases ativas e estabilização das propriedades mecânicas, e modificação da textura através da sinterização (que é a formação de partículas com maiores dimensões a partir de pequenos cristais ou partículas sem a formação de uma fase líquida e tem como consequência a perda da área superficial e volume de poros) (PINNA, 1998; CAMPANATI, 2003). Desta forma a temperatura e atmosfera de aquecimento devem ser corretamente escolhidas para obter fases que são estáveis nas condições reacionais e de regeneração, e ao mesmo tempo evitando sempre que possível o fenômeno de sinterização (CAMPANATI, 2003).

Por fim tem-se outro tratamento térmico denominado redução, que se refere a ativação do catalisador (CAMPANATI, 2003). Nesta operação o óxido metálico, ou às vezes o metal precursor, é transformado em metal sob fluxo de hidrogênio (ou hidrogênio diluído). Assim, como em outros tratamentos térmicos, variáveis como: taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de redução, concentração de hidrogênio e fluxo, deve ser cuidadosamente escolhido dependendo do tipo de metal, do sistema catalítico e reação a ser formada (PINNA, 1998).

2.7. Acompanhamento cinético da reação de esterificação e transesterificação

Segundo a IUPAC o catalisador é uma substância que não faz parte da estequiometria e que aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumida no processo. A introdução de um catalisador em um sistema proporciona um novo percurso reacional, traduzido geralmente por uma diminuição da energia de ativação e consequente aumento de velocidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

A velocidade de reação ou taxa de reação de formação de produtos depende da concentração, pressão e temperatura dos reagentes e produtos da reação. Em um sistema

batelada a concentração varia com o tempo, então a taxa de formação do produto ou de transformação do reagente é expressa em relação à concentração do reagente limitante e é válida para qualquer sistema, a volume constante ou variável, fechado ou aberto (SCHMAL, 2013).

Conforme citado no item 2.3.3, em uma reação de transesterificação com metanol procede em uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis, onde di- e monoglicerídeos são formados como intermediários e ao final desta seqüência três moléculas metil ésteres de ácido graxos e uma molécula de glicerol são formadas. Kusdiana e Saka (2001) relata que como o metil éster é o produto comum em todas as etapas envolvidas, desta forma a reação pode ser estequiometricamente expressa como uma reação de única etapa sem a formação de intermediários, conforme a equação estequiométrica a seguir:



Além disso, um excesso de metanol é requerido para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos, a reação reversa pode ser ignorada e a variação na concentração do catalisador durante o curso da reação pode ser desprezado (ZHANG et al., 2010a).

Diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de obter um material catalítico que conduza a elevada velocidade de reação para a produção de biodiesel, para isso, autores (KUMAR e ALI, 2013; ALCANIZ-MONGE et al. 2013; SANTOS, 2012; BIRLA, 2012) observam em seus estudos o comportamento da curva da reação de transesterificação ou esterificação, avaliando a conversão em ésteres ao longo do tempo de reação, com isso, foi possível identificar a eficiência de diversos materiais sob as mesmas condições reacionais, o tempo ao qual a reação utilizando determinado material alcança o equilíbrio, bem como verificar se a reação é mais lenta ou rápida.

Deshmane e Adewuyi (2013) utilizaram o metóxido de cálcio como catalisador sólido básico na transesterificação do óleo de soja, e para observar como os parâmetros de processo afetam a conversão em ésteres os autores realizaram um acompanhamento cinético da reação ao longo do tempo, para isso, manteve fixa as variáveis razão álcool/ óleo (12:1) e temperatura (65°C), modificando apenas em cada ensaio o percentual de catalisador adicionado (0,6 a 1%). Desta forma, para cada percentual de catalisador adicionado ao sistema foram realizados o acompanhamento cinético. Diante dos gráficos obtidos verificou-se que o comportamento das curvas plotadas foram os mesmos, no início da reação até o tempo de 50 minutos a conversão aumentou lentamente, no entanto, após os 60 minutos de

reação foi observado um crescimento acentuado na conversão até o tempo de 140 minutos, em seguida a esse tempo foi alcançado um platô onde não houve mais a conversão em ésteres.

Para verificar a atividade catalítica do óxido de zinco dopado em óxido de cálcio na transesterificação do óleo de algodão usado, os pesquisadores Kumar e Ali (2013) realizaram uma série de ensaios modificando a concentração de catalisador (1-10%), e mantendo fixos os demais parâmetros, temperatura (65°C) e razão álcool/óleo (9:1). Com isso, foi possível observar nestes ensaios que ao utilizar 5% de catalisador, o tempo de 45 minutos foi suficiente para alcançar uma completa conversão do óleo em metil ésteres, e um percentual maior de catalisador não conduziu a um aumento significativo no rendimento da reação.

Nawaratna e Fernando (2013) desenvolveram um processo catalítico que utiliza um catalisador de transformação de fase para executar a reação de transesterificação do óleo de soja, o catalisador foi um alcóxido de base de titânio que é adicionado ao meio reacional como líquido e uma vez que a reação é completada o catalisador é depositado como sólido. Uma das etapas do trabalho foi acompanhar o rendimento da reação ao longo do tempo para diferentes concentrações de catalisador (1 a 16%). A partir deste estudo foi possível observar que o rendimento máximo possível foi encontrado quando se empregou 16% de catalisador alcançando 71% de conversão em duas horas de reação, no entanto, após este tempo houve um decréscimo do teor de éster no produto reacional, conforme os autores, isto pode ser atribuído a reação simultânea entre o meio reacional e o gel polimérico que modifica a fase do catalisador, sugerindo assim que tempos de reação mais longos neste caso não favorece a conversão em metil ésteres devido ao álcool conduzir a uma reação de condensação do catalisador.

Jaya e Ethirajulu (2011) realizaram um estudo cinético para a reação de transesterificação do óleo de algodão catalisada por uma resina trocadora de íons ácida. Utilizando um balão de vidro como reator, manteve fixa a temperatura de reação em 65°C e a quantidade de catalisador em 2,5%, modificando apenas a razão álcool/óleo do sistema a cada ensaio (de 3:1 a 12:1), com isso, os autores observaram que as curvas plotadas para as diferentes quantidades de álcool possuíam o mesmo comportamento de aumento do percentual de metil éster nos produtos ao longo de 3 horas e meia de reação. É conhecido que, à medida que a razão álcool/óleo aumenta, uma força maior é direcionada para a adsorção do metanol na superfície do catalisador sólido, favorecendo assim a reação de transesterificação, no entanto, foi observado no acompanhamento cinético realizado que a razão molar de 6:1 foi a que conduziu a uma maior conversão em ésteres (>80%). Isto ocorreu conforme autores, a

uma elevada razão A/O que interfere na separação do glicerol devido a um aumento na sua solubilidade. E quando o glicerol permanece em solução, este colabora para deslocar o equilíbrio da reação de volta para a esquerda diminuindo o rendimento em ésteres.

A partir dos trabalhos citados verifica-se que o estudo cinético é importante quando se deseja avaliar a atividade de determinado catalisador sobre a reação de transesterificação, uma vez que o catalisador proporciona um novo percurso reacional, energeticamente mais favorável. No entanto, cada material catalítico necessita de condições operacionais específicas para alcançar resultados favoráveis, a realização de experimentos que acompanham o processo reacional ao longo do tempo ajuda a compreender e avaliar as características ideais de aplicação de um catalisador.

2.8. Planejamento de Experimentos

É usual tanto nas indústrias como em pesquisas científicas o surgimento de problemas onde é necessário estudar várias propriedades de um processo ao mesmo tempo, e verificar como estas propriedades são afetados por seus diversos fatores. Assim, pesquisadores e profissionais de diversas áreas estão interessados em saber quais as variáveis que são importantes em determinado estudo que estão realizando. A partir desta perspectiva surge a necessidade de empregar conhecimentos estatísticos para ajudar a solucionar problemas de forma racional e econômica. Desta forma, Montgomery e Runger (2003) esclarecem que a estatística lida com a coleta, apresentação, análise e utilização de dados para tomar decisões, solucionar problemas, e para o desenvolvimento de produtos e processos.

Dentre tantas técnicas estatísticas aplicada a análise de experimentos, o planejamento experimental é a que vem sendo largamente utilizada. Com esta técnica, pesquisadores podem determinar quais as variáveis que exercem maior influência sobre determinado processo, além disso, é possível obter os seguintes resultados (CALADO e MONTGOMERY, 2003):

1. Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
2. Redução do tempo do processo;
3. Redução do custo operacional;
4. Melhoria no rendimento do processo.

Barros Neto (1996) discorre que a essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se esteja procurando. O primeiro passo no planejamento de um experimento é

realizar uma triagem e descartar as variáveis não significativas, através do conhecimento por informações bibliográficas para que não sejam onerosos os experimentos e para que ocorra um menor número de ensaios no laboratório.

Para orientar o pesquisador que irá realizar um experimento, Montgomery (2000) recomenda a realização do seguinte roteiro:

1. Reconhecimento e determinação do problema;
2. Escolha dos fatores e níveis;
3. Seleção da variável resposta;
4. Escolha do tipo de planejamento experimental;
5. Realização dos experimentos;
6. Análise estatística dos dados;
7. Conclusões e recomendações.

A partir destes pontos abordados é possível obter êxito em um experimento e iniciar corretamente uma pesquisa. Diante do exposto e da pesquisa bibliográfica realizada sobre o processo de produção de biodiesel, observa-se que o objetivo principal deste presente estudo é obter uma alta conversão em metil ésteres (rendimento). E as variáveis que podem influenciar neste processo são: tipo de catalisador (ácido ou básico), quantidade de catalisador, tempo de reação, agitação, teor de água, tipo de álcool (etanol ou metanol), razão molar óleo/álcool e temperatura.

Contudo, o ideal em um estudo experimental é controlar o maior número possível dessas variáveis, porém isso não é sempre possível, então, devem-se escolher aquelas que mais influenciam no processo de síntese do biodiesel. Assim, diante de estudos realizados é possível avaliar quais as variáveis que podem ser fixas, e quais as de maior influência que podem ser analisadas.

Desta forma, o planejamento experimental fatorial é o indicado para o estudo em questão, visto que este tipo de planejamento visa determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse (BARROS NETO, 2001), ou seja, determinar como a resposta (teor de metil ésteres) depende dos fatores temperatura, razão óleo/álcool e percentual de catalisador. Um planejamento fatorial significa que em cada ensaio experimental completo realizado, todas as combinações possíveis de níveis e fatores são investigadas (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta é preciso variar o nível destes, que são representados por um valor de máximo (+) e de mínimo (-). O planejamento fatorial de dois níveis ($n=2$) é de grande utilidade em investigações preliminares, são muito simples de executar e podem ser ampliados para formar um

planejamento mais sofisticado (BARROS NETO, 1996). Logo, o planejamento experimental fatorial 2^k , onde k são os fatores investigados, avalia quantitativamente a influência dos fatores sobre a variável resposta de interesse, bem como suas possíveis interações (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Quando ao planejamento fatorial 2^k são adicionadas réplicas ao ponto central, tem-se que, a adição de pontos centrais é uma forma de replicar certos pontos no fatorial 2^k dando proteção contra a curvatura e permitindo uma estimativa independente do erro a ser obtido. Uma razão importante para adicionar as corridas replicadas no centro do planejamento é que os pontos centrais não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento 2^k (MONTGOMERY, 2000). Uma vez realizado os experimentos, é através da análise de variância (ANOVA) que é verificado se o modelo matemático elaborado a partir dos resultados é preditivo e significativo, e em seguida é possível verificar a partir das Superfícies de Respostas se as variáveis influenciaram ou não a resposta, bem como avaliar quais os melhores valores das variáveis que apresentaram a melhor resposta.

Diversos pesquisadores estão utilizando o planejamento experimental para avaliar estatisticamente a influência de fatores de processo na síntese do biodiesel. Somado a esse conhecimento também está sendo utilizada outra técnica estatística para identificar as condições ótimas e obter maior rendimento em ésteres, a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM), esta é uma técnica estatística muito útil quando o objetivo é determinar quais são as condições dos fatores (x_1, x_2, \dots, x_k) que determinam o melhor valor para a resposta y .

Vicente et al. (1998) utilizou o planejamento de experimentos seguido da metodologia da superfície de resposta para otimizar as variáveis que afetam a síntese de biodiesel a partir do óleo de girassol. Neste trabalho foi possível verificar as etapas utilizada pelos autores para a realização do planejamento de experimentos, bem como a otimização deste processo. Inicialmente os autores realizaram experimentos preliminares para determinar o catalisador que apresentasse melhor rendimento no processo de transesterificação. Em seguida foi selecionado o catalisador NaOH e então foi realizado um planejamento fatorial do tipo 2^2 com adição de quatro pontos centrais para estimar o efeito de curvatura. A resposta medida foi conversão em metil ésteres, os fatores escolhidos foram temperatura e concentração de catalisador, os parâmetros agitação e a razão molar metanol/óleo foram mantidos fixos tomando como base valores encontrados em pesquisa bibliográfica. Os resultados experimentais conduziram a um modelo matemático de primeira ordem, e como a curvatura

teve significância estatística, indicando que o modelo linear não era adequado para representar o sistema, sendo necessário um modelo de segunda ordem para ajustar os dados. Para isto foram inseridos pontos axiais $\pm 1,41$, sendo então um planejamento composto central. A nova análise estatística foi representada por um modelo matemático de segunda ordem, o qual descreveu adequadamente a faixa experimental estudada. A superfície de resposta correspondente ao modelo de segunda ordem foi plotada e a partir desta verificou-se que a temperatura e a concentração de catalisador têm influência positiva sobre a resposta. E a região de maiores conversões em metil ésteres foram obtidas em condições brandas de temperatura (20-50°C) e maior concentração de catalisador (1,3%).

Boulifi et al. (2010) usou a metodologia de superfície de resposta baseada no planejamento composto central para otimizar do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de milho. A variável resposta foi rendimento em metil ésteres, os fatores foram temperatura de reação e concentração inicial de catalisador, a razão molar álcool/óleo foi mantida. Verificou-se então que a temperatura teve influência estatisticamente significativa sobre a resposta, tendo um efeito positivo sobre esta, no entanto, a concentração inicial de catalisador (KOH) foi o fator mais importante no processo de transesterificação, influenciando positivamente na resposta.

Fan et al. (2011) aplicou a metodologia da superfície de resposta para avaliar os efeitos de múltiplas variáveis, como a razão molar óleo/álcool, concentração de catalisador (KOH), temperatura, agitação do sistema e tempo de reação para a produção de biodiesel a partir do óleo de algodão cru. A partir da superfície resposta foi verificada que um alto rendimento pode ser obtido quando o tempo de reação é fixo em 45 minutos, então este fator foi mantido fixo enquanto os outros fatores foram ajustados em um modelo de segunda ordem. Os resultados sugeriram a condição ótima no ponto onde a razão molar metanol/álcool é de 7,9, a temperatura é 53°C, concentração de catalisador em 1,0% e taxa de agitação de 268 rpm, resultando em um rendimento em biodiesel de 97%.

Diante da análise realizada no trabalho de Mansourpoor e Shariat (2012) foi possível verificar que as variáveis tempo de reação (2h) e agitação (290rpm) podem ser mantidas fixas e os fatores temperatura, razão molar álcool/óleo e percentual de catalisador (KOH) foram avaliados mediante o método de planejamento composto central para obter as melhores condições operacionais deste processo. A partir do coeficiente de correlação foi verificado que o modelo de segunda ordem obtido é adequado para representar os resultados experimentais, os efeitos das variáveis e a interação destas foram analisados pela ANOVA. A temperatura foi

a variável de maior influência e conduziu a uma maior conversão em éster. As condições operacionais que maximizam a resposta (ponto de ótimo do processo) conduziram a uma conversão de 98,18%.

Diante do exposto verifica-se que a metodologia de planejamentos experimentais busca encontrar as condições para uma máxima conversão em ésteres, encontrando assim alternativas para minimizar o custo e o tempo produção, resultando, porém, em um combustível conforme as especificações da ANP.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada em três etapas. A primeira compreendeu na preparação do suporte carvão ativado, seguido da síntese dos catalisadores metálicos suportados e caracterização destes. A segunda etapa foi avaliar o efeito de cada catalisador sobre a reação simultânea de esterificação e transesterificação determinando ao final da reação o teor de éster. A terceira etapa foi a realização do planejamento de experimentos para avaliar a influência estatística das variáveis, temperatura, razão molar álcool/óleo e concentração de catalisador sobre a resposta percentual de metil ésteres no produto da reação, e por fim realizar experimentos de reutilização do catalisador, observando o rendimento da reação após cada reciclo e se ocorreu lixiviação do metal no meio reacional.

3.1. Materiais

O óleo vegetal utilizado nas reações simultâneas de esterificação/transesterificação foi o óleo de algodão que passou apenas pelo processo inicial do refino, denominado de degomagem (remoção de fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais) e neutralização (remoção de ácidos graxos livres, ácidos graxos oxidados e produto da decomposição de glicerídeos). Este óleo foi obtido da Usina Experimental de Biodiesel de Caetés, localizado na cidade de Garanhuns, em Pernambuco. O álcool utilizado no processo foi o álcool metílico e etílico absoluto P.A. VETEC.

O material carbonáceo utilizado foi o carvão ativado comercial fornecido pela empresa Kurita do Brasil Ltda, este carvão é produzido a partir de precursores naturais endocarpo de coco, o processo de ativação deste material é com vapor, e conforme a empresa, que não informou os parâmetros operacionais da etapa de ativação, as condições do processo de fabricação permite que o carvão desenvolva uma alta área superficial e homogeneidade na distribuição dos poros. Este material é largamente utilizado pela empresa fornecedora para tratamento de águas e efluentes industriais devido a sua alta capacidade de adsorção, no entanto, nesse trabalho o carvão ativado foi empregado como suporte de catalisador, uma vez que este material possui características interessantes para um suporte, visando viabilizar este material como catalisador na produção de biodiesel.

Como fonte de molibdênio, foi empregado o sal heptamolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Isofar, 83%. Como fonte de cobalto foi utilizado o sal cloreto de

cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Merck, 99%. E como fonte do metal ferro, foi empregado o sal nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) Vetec, 98%.

3.2. Etapa 1 - Preparação do suporte carvão ativado (CA) e dos catalisadores

O carvão ativado foi recebido na forma granulada (1,40 mm a 0,43 mm), e para ser empregado como suporte, este foi triturado em gral e pistilo de porcelana, e em seguida foi separado em peneira de malha 100 mesh (0,154 mm).

Antes de ser utilizado para a impregnação da fase ativa, o carvão foi seco em estufa a 100°C por 2 horas e resfriado em dessecador, até o momento de uso.

3.2.1. Preparação dos catalisadores metálicos.

Os catalisadores óxido de molibdênio (MoO_3/CA), óxido de cobalto ($\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$) e óxido de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$) suportados em carvão ativado foram preparados pelo método de impregnação úmida incipiente (também conhecido como impregnação seca), uma vez que este é um método simples, econômico e que proporciona uma boa reprodutibilidade da concentração do metal.

No método de impregnação úmida o volume de solução do precursor metálico de concentração apropriada é igual ou ligeiramente menor do que o volume do poro do suporte. Logo, foi necessário primeiramente determinar o volume dos poros do suporte, para isto, uma quantidade do material foi seca em estufa a 100°C por 2 horas, para remover umidade da estrutura porosa e com isso aumentar o efeito de capilaridade sobre a solução do precursor metálico, e posto em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida pesou-se 1 grama do suporte e sobre este adicionou-se água destilada, gota a gota, com auxílio de uma pipeta até que o suporte estivesse úmido, considera-se que o volume gasto neste processo foi o volume aproximado dos poros do suporte.

A impregnação dos metais foi realizada conforme as seguintes etapas:

- Pesou-se a quantidade necessária de suporte a ser impregnada e esta foi seca em estufa a 100°C por 2 horas;
- As quantidades necessárias dos sais precursores para se obter um teor metálico teórico igual a 5% em relação a massa do suporte foram calculadas e em seguida pesadas e dissolvidas no volume de água correspondente ao volume dos poros do

suporte a ser impregnado;

- As soluções metálicas foram adicionadas gota a gota sobre o suporte e misturadas;
- A amostra foi mantida em repouso por 24h em temperatura ambiente, transferida posteriormente para uma estufa permanecendo no processo de secagem a 100°C por 2 horas.

3.2.2. Calcinação dos catalisadores

O material sólido resultante da impregnação foi submetido ao processo de calcinação, de forma a decompor os sais precursores dos metais ferro, cobalto e molibdênio em seus respectivos óxidos sobre a superfície dos suportes.

A temperatura aplicada na calcinação foi determinada a partir de estudos publicados sobre o efeito da temperatura na calcinação do carvão ativado (Ma et al., 2005; Zdrazil, 1994; Kaluza e Zdrazil, 2001), bem como, a partir de análises termogravimétricas realizadas com os catalisadores suportados.

Desta forma, as amostras impregnadas com solução de cloreto de cobalto e nitrato de ferro foram calcinadas a 250°C por 2 horas, e a amostra impregnada com solução de heptamolibdato de amônio foi calcinada a 300°C por 2 horas, todas com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio.

3.3. Técnicas de caracterização dos suportes e dos catalisadores

O suporte carvão ativado e os catalisadores metálicos suportados foram analisados por diferentes técnicas de caracterização. As técnicas empregadas, bem como a finalidade de cada uma estão descritas nos itens seguintes.

3.3.1. Determinação dos grupos funcionais na superfície do suporte carvão ativado pelo método da Titulação (Método de Boehm)

A determinação dos grupos ácidos e básicos na superfície do suporte carvão ativado foi realizada conforme a metodologia descrita por Boehm (1994), e procedimento descrito por Cambuim (2009) e Hong et al. (2000). A titulação de Boehm (1994) determina em torno de 50% o total de oxigênio disponível sobre o carvão ativado. As amostras tituladas com bases

de diferentes forças identificam os grupos funcionais ácidos como o hidróxido de sódio (NaOH), que neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos, o carbonato de sódio (Na₂CO₃), que neutraliza os grupos carboxílicos e lactonas, e por fim, o bicarbonato de sódio (NaHCO₃), que neutraliza apenas os grupos carboxílicos. Por sua vez, as bases são tituladas com ácido clorídrico (CARRASCO-MARIN, 1997).

Na aplicação da metodologia para a determinação da presença de grupos ácidos, foram preparadas soluções padrão de 0,1 mol.L⁻¹ de NaHCO₃, Na₂CO₃ e NaOH. Em seguida foi adicionado em 3 erlenmeyers de 250 mL, 30 mL de cada uma das bases e 0,25g de carvão em pó. Os erlenmeyers foram então vedados e submetidos à agitação por um período de 24 horas, a temperatura ambiente. Posteriormente, as soluções foram filtradas e retiradas alíquotas de 10,00 mL de cada solução e colocadas em outros erlenmeyers que já tenham 15 mL de solução de HCl 0,1 mol. L⁻¹. Com isso, o HCl neutraliza a base que não reagiu e previne a adsorção do dióxido de carbono atmosférico pelas bases. A solução foi então titulada de volta com solução 0,1 mol/L de NaOH. O volume de NaOH requerido para neutralizar a amostra foi convertido em cada grupo funcional total titulado conforme Equação (3.1). Essas bases utilizadas são as responsáveis pela neutralização dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, respectivamente.

O mesmo procedimento foi realizado para determinar os grupos básicos da superfície do carvão. Foi colocado em erlenmeyer 0,25g de amostras do CA e misturado com solução padrão de HCl 0,1mol. L⁻¹, permanecendo sob agitação por 24h a temperatura ambiente. Em seguida, foram retiradas alíquotas de 10ml do filtrado de cada sistema e titulado com solução padrão de NaOH 0,1mol. L⁻¹, usando fenolftaleína como indicador.

Foram realizados testes em branco (sem carvão) para cada uma das três bases usadas (Hidróxido de sódio, Bicarbonato e Carbonato de sódio) e do ácido, para subtrair o valor do branco no cálculo da quantidade do grupo ácido ou básico presente no carvão, a partir da diferença dos volumes da solução titulante gastos nos ensaios com e sem o carvão, e das concentrações das soluções padrão utilizadas. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Os resultados são apresentados em termos de miliequivalentes do grupo por grama do carvão (mEq g⁻¹ ou mmol g⁻¹) conforme a equação 3.1 para os grupos ácidos ou básicos.

$$Acidez \text{ (ou basicidade)} \text{ (mmol/g}_{CA}) = \frac{V_T \cdot C_{NaOH} \cdot (V_{am} - V_b)}{V_{al} \cdot M_{CA}}$$

(3.1)

Em que:

V_b e V_{am} = volume da solução padrão de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);

V_T = volume da solução de HCl, NaOH, NaHCO_3 ou Na_2CO_3 , usado no ensaio de adsorção (30 mL);

V_{al} = volume da alíquota do filtrado (10 mL);

C_{NaOH} = concentração da solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

M_{CA} = massa de carvão ativado (0,25 g).

Para calcular a quantidade de grupos básicos, utilizou-se a mesma equação (3.1), porém com os termos dentro dos parênteses invertidos.

3.3.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Esta análise foi aplicada para determinar os grupos funcionais existentes na superfície do carvão ativado, bem como, caracterizar a estrutura dos catalisadores após processo de impregnação e calcinação. Os espectros foram obtidos na região de 400 a 4000cm^{-1} , conforme utilizado por Fernandes (2011) que preparou catalisadores suportado em carvão ativado, e verificou que nesta região podem ser encontrados as bandas referentes aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão. Para esta análise, foram preparadas pastilhas, sendo as amostras prensadas mantendo-se uma razão 1:100 entre a massa do carvão e do brometo de potássio (KBr). O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da Universidade Federal da Paraíba, o equipamento utilizado foi Espectrômetro de infravermelho Bruker modelo Tensor 27.

3.3.3. Análises termogravimétrica (TG/DTG)

A análise térmica por termogravimetria foi realizada visando determinar a temperatura de decomposição dos sais precursores para se obter os óxidos metálicos, e assim conhecer as melhores condições de calcinação para o catalisador suportado em carvão ativado, visto que este suporte é suscetível a oxidação.

Para as análises, as amostras (suporte carvão ativado impregnado com sal precursor) foram avaliadas a partir de curvas termogravimétricas dos materiais não calcinadas, e obtidas em uma termobalança com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente, 25°C até 600°C , utilizando atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de

50ml.min⁻¹. Em todas as corridas a massa da amostra foi de aproximadamente 10mg. O ensaio foi realizado no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química na Universidade Federal da Paraíba.

3.3.4. Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de FRX foi realizada de forma a identificar a composição química (% em massa) e a quantidade dos elementos presentes no carvão ativado, assim como o teor de metal impregnado. As análises foram realizadas em espectrômetro de raios-x por Energia Dispersiva. Para isso, utilizou-se um equipamento, modelo LAB CENTER XRF-1800, da Shimadzu, no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Para o preparo das amostras, utilizou-se uma pastilha prensada de ácido bórico e em seguida colocou-se, sob a pastilha, a amostra, e seguido de nova prensagem.

3.3.5. Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada nas amostras de carvão ativado puro e nos catalisadores calcinados, com o objetivo de identificar os óxidos metálicos presentes nas amostras e observar se ocorreram variações nas estruturas dos catalisadores após a impregnação e calcinação. Os ensaios foram realizados em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida por 40kV em corrente de filamento de 30mA. Os catalisadores metálicos suportados foram examinados numa faixa de 10 a 70° (2 θ) com uma velocidade de 2°min⁻¹.

3.3.6. Caracterização Textural – Área específica, volume e diâmetro de poro

Todos os catalisadores foram submetidos a análises realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba, em um equipamento de medida automática de área superficial, da marca Bel Japan, modelo BELSORP mini II, através de isotermas de adsorção de N₂, a temperatura de 77 K. A área superficial específica, volume total de poros e o diâmetro médio dos poros do suporte carvão ativado puro, bem como dos catalisadores impregnados foram determinados através de isotermas de adsorção de N₂ a temperatura de 77K. Essas isotermas foram obtidas numa faixa de pressão relativa de 10⁻⁶ a 1

atm. Antes disso, as amostras foram inicialmente degaseificadas com pré-tratamento a 200 °C, sob fluxo de nitrogênio, por 2 horas, para perder umidade e outros contaminantes, e em seguida sua análise foi realizada.

Os dados do volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos para a determinação da área específica superficial total, determinado pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938).

3.3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada no carvão ativado puro e após o processo de impregnação com o objetivo de observar a morfologia das partículas e verificar se ocorreu alguma alteração no material após o processo de impregnação e calcinação, as ampliações realizadas nas amostras foram de 5000 a 30.000 vezes.

As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no departamento de farmácia na Universidade Federal da Paraíba, utilizou-se um aparelho LEO-ZEISS 1430. Para o preparo da amostra, estas foram colocadas sobre a superfície de alumínio, coberta com fita de carbono dupla face, e metalizadas com ouro sob condições de vácuo.

3.4. Etapa 2 - Testes preliminares – seleção de catalisador

Uma vez que a atividade de um catalisador é medida pelo seu efeito sobre a velocidade da reação, será comparada nesta etapa de trabalho a eficiência de diferentes catalisadores na reação simultânea de esterificação e transesterificação, tanto pela via metílica quanto pela etílica. Para isso, foram realizados ensaios experimentais para avaliar quais dos catalisadores metálicos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$, MoO_3/CA e $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ conduzem a uma maior conversão em ésteres.

Para isso foram mantidos fixos os mesmos fatores experimentais de temperatura (140°C), tempo de reação (2 horas) e percentual de catalisador (2%). Esses valores foram selecionados a partir das considerações expostas no item 2.7 da revisão bibliográfica.

Ainda com o objetivo de determinar se os metais introduzidos apresentavam atividade catalítica sobre as reações, foram realizados testes catalíticos apenas com o suporte (teste em branco).

3.4.1. Procedimento experimental para os testes preliminares

As sínteses de biodiesel foram realizadas em um reator batelada de aço inox com capacidade máxima de 88 ml, equipado com agitador magnético e termômetro (Figura 3.1). As reações foram realizadas adicionando-se ao reator 25g do óleo vegetal, o álcool (conforme razão molar óleo:álcool de 1:9 para metanol e 1:12 para etanol) e a quantidade calculada de catalisador (2% em peso em relação a massa do óleo) e temperatura de 140°C. Após o fechamento da autoclave, o sistema foi aquecido e o tempo zero de reação foi tomado quando o meio reacional atingiu a temperatura de reação determinada, e neste mesmo momento a agitação foi iniciada. Durante o processo, entende-se que há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do álcool. E esta pressão autógena é dependente do volume do reator utilizado, e não influencia significativamente os resultados.

Decorrido o tempo de reação o produto resultante foi retirado do reator lavado com 10 mL de água destilada (temperatura ambiente), centrifugado para remoção do catalisador, e seco em estufa a 120°C por 2 horas para remoção do álcool residual. Por fim, amostras dos produtos foram caracterizadas para posterior seleção de catalisador.

Figura 3.1 - Reator de aço inox utilizado no processo de síntese de biodiesel. Sistema reator e placa de aquecimento com agitação.



3.5. Análise dos produtos reacionais

Os produtos das reações foram analisados em cromatógrafo a gás para determinar a quantidade de ésteres metílicos, mono, di, e triglicerídeos. Foi utilizado como solvente o

heptano e o heptadecanoato de metila (1 mg/mL) como padrão de calibração interna. Para isto, foi utilizado um cromatógrafo a gás, de marca VARIAN, modelo CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CGFID) e uma coluna capilar de sílica fundida CP-WAX 52CB (CP8843) com dimensões de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura do filme.

Foram utilizados uma massa de amostra de aproximadamente 250mg e a concentração de 10 mg/mL num volume de 1 mL do padrão heptadecanoato de metila. As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) na Universidade Federal de Campina Grande.

As determinações dos teores de ésteres (C) foram expressas em termos de percentual em massa a partir da Equação (3.2):

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \cdot 100$$

Equação (3.2)

Onde,

ΣA : total da área dos picos de metil ésteres entre C₁₄ a C₂₄;

A_{EI}: área do pico referente ao padrão interno;

C_{EI}: concentração em mg/mL da solução do padrão interno;

V_{EI}: volume em mL da solução do padrão interno;

m: massa em mg de amostra.

3.6. Etapa 3 - Planejamento experimental

Uma vez selecionado o catalisador que conduziu a uma maior conversão em ésteres, realizou-se em seguida o planejamento experimental uma vez que este é um caminho rápido, econômico e efetivo de investigar o efeito de várias variáveis simultaneamente, e observar quais as tendências que cada variável exerce sobre a resposta teor de metil ésteres na reação simultânea de esterificação e transesterificação do óleo de algodão.

Diante de estudo bibliográfico discutido no capítulo 2 sobre os fatores que afetam o processo de produção de biodiesel foram selecionados as variáveis independentes: temperatura de reação (X₁), percentual de catalisador (X₂) e razão molar álcool:óleo (X₃), bem como os níveis destas. A variável dependente (Resposta Y) foi o teor de ésteres. A agitação (500rpm) e o tempo de reação (2 horas) foram mantidos constantes em cada experimento, de forma a minimizar o número de ensaios experimentais. O planejamento experimental

utilizado foi o fatorial completo 2^n , onde n representa o número de variáveis independentes (neste caso $n=3$), e foi adicionado ainda três pontos centrais (PC), totalizando 11 experimentos.

Na Tabela 3.1 estão descritas as variáveis exploradas na pesquisa com seus respectivos níveis. Na Tabela 3.2 está apresentada a matriz do planejamento experimental com seus valores reais e codificados.

Tabela 3.1 – Níveis reais e codificados das variáveis de entrada para a reação de éster/transesterificação metílica.

Variável de entrada	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	80	120	160
% de catalisador	1,0	1,5	3,0
Razão molar óleo:álcool	1:6	1:9	1:12

Tabela 3.2 – Matriz do planejamento realizado para a reação éster/transesterificação metílica.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão molar óleo:álcool	% catalisador
o	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)
1	80	1:6	1,0
2	80	1:6	3,0
3	80	1:12	1,0
4	80	1:12	3,0
5	160	1:6	1,0
6	160	1:6	3,0
7	160	1:12	1,0
8	160	1:12	3,0
9	120	1:9	2,0
10	120	1:9	2,0
11	120	1:9	2,0

A partir deste planejamento, a resposta (Y) teor de ésteres foi modelada por uma equação polinomial de primeira ordem (Equação 3.3), e a curvatura do sistema foi avaliada, visto que caso haja curvatura, o planejamento deverá ser ampliado para um modelo de segunda ordem (Equação 3.4) de forma a melhor representar os dados experimentais obtidos.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon \quad (3.3)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_1 x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_2 x_2^2 + \beta_3 x_3 + \beta_3 x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon \quad (3.4)$$

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

A análise dos resultados obtidos, foi realizada com auxílio do programa *Statistica*® 7.0. A partir dos resultados gerados pelo programa computacional foi possível obter o modelo matemático para a representação dos dados experimentais, bem como os gráficos de Pareto e o gráfico de valores previstos versus observados.

Os efeitos das variáveis e os respectivos erros deverão ser analisados estatisticamente a um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). A análise de resíduos será realizada através do teste de significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA) a qual verifica a qualidade desse ajuste.

O Coeficiente de Determinação (R^2), foi verificado para avaliar a variação dos resultados previstos e obtidos, bem como, foi calculado ainda o Teste F para avaliar a significância do modelo. Por fim foram geradas as Superfícies de Respostas para definir a região ótima que cada variável exerce sobre a resposta.

3.6.1. Realização dos ensaios referente ao planejamento experimental

Os ensaios foram realizados em sequência no mesmo reator descrito no item 3.4.1. Os fatores utilizados, temperatura, quantidade de catalisador e razão óleo/álcool utilizados estão inseridos na tabela 3.2, correspondente a cada ensaio. Os reagentes foram inseridos no reator e após fechamento da autoclave, o sistema foi aquecido e o tempo zero de reação tomado quando a mistura atingir a temperatura de reação determinada previamente, bem como o início da agitação do sistema. Ao final das 2 horas de reação em cada ensaio, os produtos foram centrifugados para remoção do catalisador sólido, e em seguida transferidos para funil de separação, lavados com 10 mL de água destilada e secos em estufa a 120°C por 2 horas. Os produtos resultantes das reações foram analisados para avaliar a conversão em éster metílico conforme descrito no item 3.5.

3.7. Acompanhamento cinético da reação simultânea de esterificação/transesterificação

Para monitorar o progresso da reação simultânea de esterificação/transesterificação ao longo do tempo, foi utilizado o mesmo reator informado no item 3.5. Neste ensaio foram utilizadas as melhores condições de reação obtidas a partir do planejamento experimental desenvolvido no item 3.6. O óleo de algodão foi inserido no reator (25g), juntamente com a quantidade de metanol e catalisador MoO_3/CA selecionado a partir do planejamento

experimental.

Figura 3.2 - Representação esquemática da montagem do sistema realizado para o acompanhamento cinético.



Alíquotas foram retiradas do reator na quantidade de 1mL e transferidos para eppendorfs de 1,5 mL, nos tempos de 60, 120, 180, 240 e 300 minutos, completando 5 horas de reação. Após as coletas as amostras foram lavadas com água destilada e colocadas em estufa, para remoção de umidade e álcool (Figura 3.3). O produto reacional foi removido, e encaminhado para análise dos produtos quanto ao teor de éster. A quantidade de catalisador que foi removido ao coletar cada alíquota foi mínima.

3.8. Ensaio de reutilização do catalisador

De forma a reduzir os custos de produção do biodiesel, o fator reciclagem de catalisador é importante. Desta forma, foi executado ensaio de reuso do catalisador com o objetivo de avaliar a sua atividade ao serem utilizados em novas reações. Diante este propósito, o catalisador aplicado no planejamento experimental foi utilizado em três ciclos de reuso (3 ciclos de reação simultânea de esterificação/transesterificação).

Realizaram-se estes ensaios utilizando as mesmas condições escolhida na análise de resultados obtida a partir do planejamento experimental fatorial, ou seja, os valores das variáveis que conduziram a um maior teor de ésteres. Foi realizado o teste 1 nas condições mencionada e após a primeira utilização, os produtos foram retirados do reator e submetidos a lavagem com metanol, em seguida foram levados a estufa para secagem a 100°C por 12 horas, e reutilizado no ensaio seguinte (teste 2) e o mesmo passo foi seguindo no teste 3. Os

produtos reacionais foram analisados quanto ao teor de éster alcançado após cada ensaio de reutilização.

Para verificar se houve lixiviação do óxido metálico no meio reacional, foi adicionado em um balão de vidro com 0,8g do catalisador e 17ml de metanol, acoplado ao condensador e refluxo, deixou-se sob agitação, a 300rpm e aquecimento a 50°C. Após 2 horas, o sobrenadante foi retirado e transferido ao reator, e a este foi adicionado 25g de óleo de algodão para a realização da reação simultânea de esterificação/transesterificação nas mesmas condições selecionadas no planejamento experimental.

Para efeitos de comparação, foi realizado um teste em branco, adicionando no reator o metanol puro e o óleo de algodão. O valor de conversão do óleo de algodão a alquil éster obtido com esse sobrenadante lixiviado foi comparado ao valor de conversão do teste em branco.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

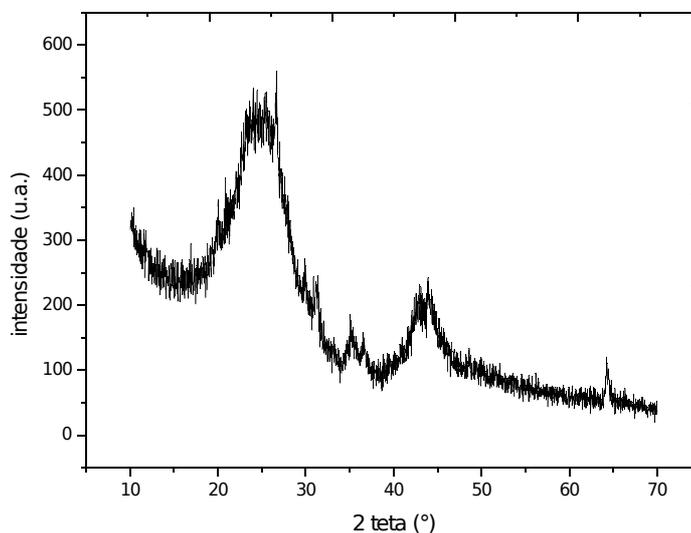
Os resultados estão apresentados e discutidos em duas partes. Na primeira estão discutidos os resultados referentes a caracterização do suporte e catalisadores, na segunda parte estão apresentados os resultados obtidos da avaliação catalítica e planejamento experimental.

4.1. Caracterização do suporte e catalisadores

4.1.1. Difração de raios-X (DRX)

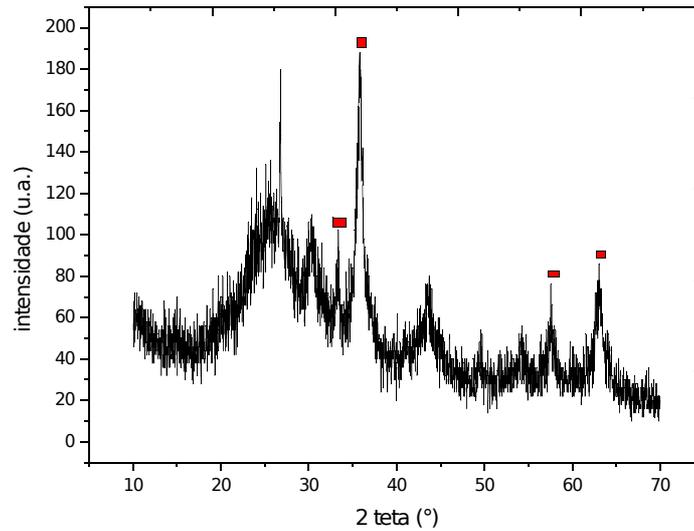
O suporte carvão ativado, bem como os catalisadores preparados foram caracterizados pela análise de DRX para identificação das fases presentes. Na Figura 4.1 é possível verificar a ausência de compostos cristalinos no suporte carvão ativado, visto que as curvas de difração não apresentam linha de base horizontal, indicando que as amostras analisadas são amorfas, bem como apresentam dois picos largos em 2θ entre 20 a 30° e entre 40 a 50°, e isto condiz com o fato das amostras serem de carvão ativado. Conforme observado também pelos autores Tang et al. (2012) e Bouchelta et al. (2008) que realizaram análises de DRX em material semelhante. Além disso, a partir do difratograma do suporte foi possível identificar a característica do perfil de difração do carbono grafítico caracterizado nos picos em torno de $2\theta = 24^\circ$ e 44° , conforme classificado no padrão de difração da grafita (JCPDS 08-0415). Alguns picos cristalinos podem estar relacionados a difração de alguns elementos químicos que foram identificados na análise de FRX, e sua presença pode ser explicada pelo fato de fazerem parte da composição dos precursores lignocelulósicos do carvão em estudo, como a exemplo de SiO_2 (JCPDS 64-0466) e K_2O (JCPDS 390697).

Figura 4.1 - Difratoograma de raios-X do suporte carvão ativado Kurita.



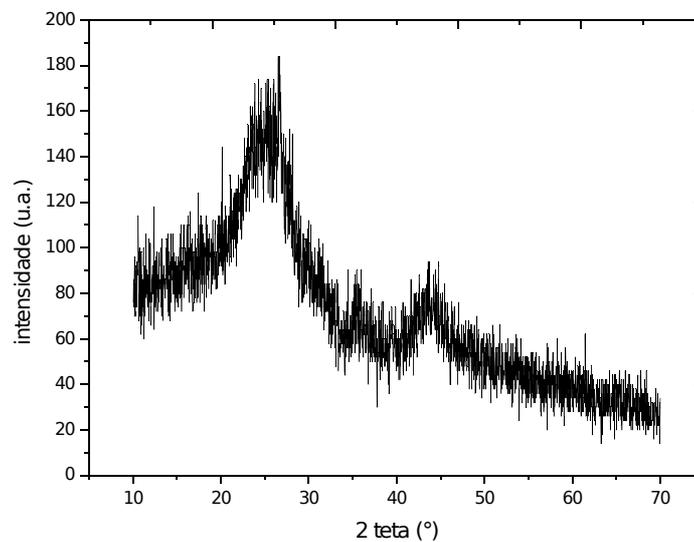
No difratograma apresentado na Figura 4.2, é possível identificar a presença do óxido de ferro (ficha JCPDS n° 84-0307) no catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$, bem como picos de difração característicos do Fe_3O_4 (magnetita) com valores 2θ entre $33,5$; $35,8$; $57,7$; $64,1^\circ$ (ficha JCPDS n° 75-0449). Observa-se também que a característica do carbono grafítico continua presente na amostra.

Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$.



No difratograma referente ao catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$, apresentado na Figura 4.3 é possível verificar que para esses materiais observa-se apenas a fase amorfa do material empregado como suporte, com seus picos característicos em $2\theta =$ de 20 a 30° e de 40 a 50°. Este resultado indica que o óxido cobalto está bem disperso com tamanho de partículas em escala nanométrica, sobre a alta área superficial do carvão ativado.

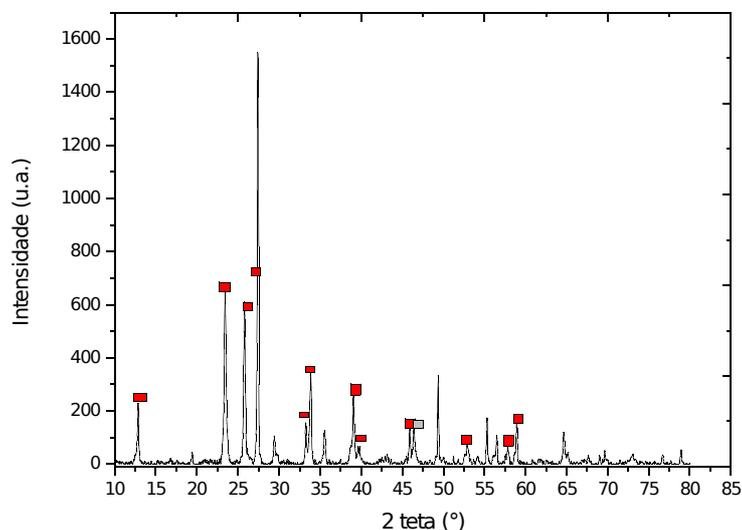
Figura 4.3 - Difratograma de raios-X para o catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$.



Para as amostras de catalisadores suportados, verificou-se que mesmo tendo ocorrido a etapa de calcinação para a decomposição térmica dos sais precursores, a estrutura do suporte manteve-se íntegra, não ocorrendo modificação na estrutura do carvão ativado, conforme verificado em todos os difratogramas, pois apresentam os dois picos largos em torno 2θ entre 20 e 30° e entre 40 e 50° , característicos desta estrutura.

Observa-se na Figura 4.4, o difratograma obtido para o catalisador MoO_3/CA , e neste apenas verificou-se apenas os picos característicos ao óxido metálico MoO_3 conforme o registro JCPDS n° 47-1320, que foram: $12,78$; $23,34$; $25,71$; $27,32$; $33,13$; $33,77$; $38,99$; $39,67$; $45,78$; $46,31$; $52,82$; $57,69$ e $58,84$.

Figura 4.4 - Difratograma de raios-X catalisador MoO_3/CA



4.1.2 Caracterização Textural – Área específica, volume e diâmetro de poro

Os resultados obtidos através da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio para a análise de área superficial (S_{BET}), diâmetro ($\Phi_{\text{médio-BET}}$) e volume total de poros (V_{total}) para o suporte e os catalisadores estudados estão expostos na Tabela 4.1. Verificou-se que o suporte

carvão ativado comercial possui elevada área superficial com valor de 667 m²/g, e consequentemente pode ser considerado um promissor suporte catalítico.

Esse elevado valor de área superficial também foi identificado por Raia et al. (2013), em carvão ativado da casca do coco tendo como suporte para o ácido 12-tungstosfórico. E observou neste suporte, uma área superficial de 700 m²/g e volume de poros 0,37 m³/g. No trabalho de Lima (2013) é apresentado que o carvão ativado preparado a 600 °C, a partir da casca do coco possui uma área superficial de 478 m²/g e um volume total de poros de 0,27 m³/g. Estes resultados só reforçam que o carvão ativado é um material eficiente para ser empregado como suporte para catalisadores metálicos, onde se tem a facilidade a acessibilidade dos reagentes na direção dos sítios catalíticos. A diferença encontrada na área superficial e volume total de poros dos carvões ativados comercial podem estar relacionadas ao tipo de ativação realizado no material carbonáceo, bem como a temperatura de carbonização empregada.

O catalisador óxido de ferro suportado foi o que apresentou área superficial maior que a do suporte carvão ativado puro, este fato pode estar relacionado com a interação entre o metal e o suporte durante a calcinação, fato identificado por Araújo et al. (2006), que observou que a impregnação com o metal Co(II) ocasionou um aumento da área específica em relação ao carvão empregado como suporte.

Tabela 4.1 - Área superficial, diâmetro e volume de poros do suporte carvão ativado e dos catalisadores metálicos suportados.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros Φ _{médio-BET} (Å)
Suporte Carvão ativado	667	0,358	21,5
Fe ₂ O ₃ /CA	740	0,406	31,46
Co ₂ O ₃ /CA	203	0,145	28,47
MoO ₃ /CA	161	0,094	23,26

Para o catalisador Co₂O₃ e MoO₃ suportado em carvão ativado observou-se que ocorreu uma redução da área superficial quando comparado com a do suporte puro, isto se deve provavelmente a obstrução parcial dos poros após a deposição das espécies metálicas sobre a superfícies do carvão. Fato este, também foi observado no trabalho de Pereira (2011) que trabalhou com a deposição do óxido de cobre na estrutura do carvão ativado comercial e

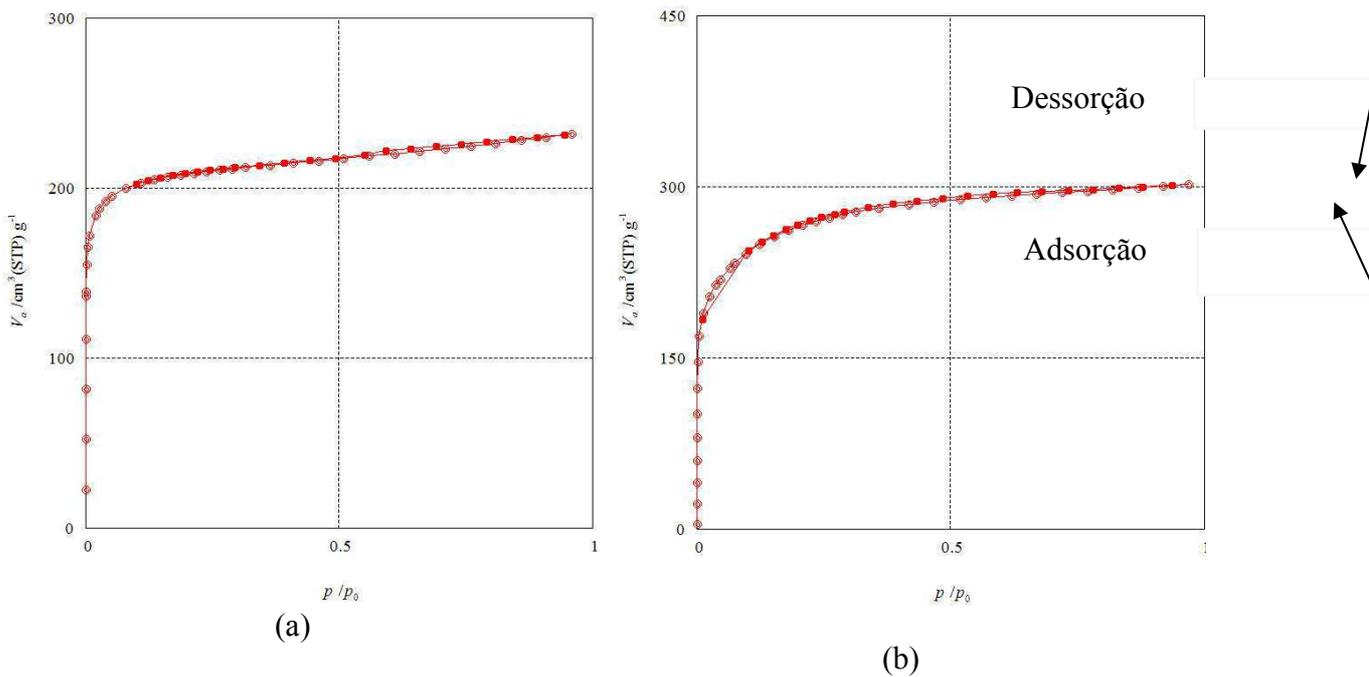
que conduziu a uma redução de 60% da área superficial, ocasionado pela obstrução dos poros após a impregnação, o autor relata que a superfície do suporte pode ter sido recoberta pelos cristais do sal de impregnação. Este parâmetro será melhor discutido na análise de MEV das amostras. Ao que se refere ao diâmetro médio dos poros, todas as amostras apresentam diâmetros semelhantes e, segundo a classificação da IUPAC, citada por Pereira (2011), todas as amostras são caracterizadas como mesoporosas (2 -50 nm ou 20-500 Å).

Nas Figuras 4.5 (a) e (b), estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K para o suporte carvão ativado (a), e para o catalisador óxido de ferro suportado (b) e na Figura 4.5 (a) para o catalisador metálico molibdênio suportado em carvão ativado. A partir destes gráficos foi possível obter informações qualitativas sobre a estrutura porosa do carvão, e desta forma, verificar a classificação de isotermas propostas por BET. Observa-se que há uma acentuada adsorção de N₂ a baixas pressões relativas seguindo de um aumento gradual na quantidade de N₂ adsorvido com o aumento da pressão relativa (p/p_0), característicos de materiais mesoporosos (CASTRO, 2009).

No entanto, de acordo com Pereira (2011), as isotermas de adsorção destes materiais não podem ser classificadas como nenhum tipo específico de acordo com a classificação da IUPAC, visto que, até pressões relativas próximas a 0,5, as curvas tem comportamento semelhante a isotermas do tipo I, indicando a adsorção em microporos (presentes em carvão ativados) e, quando aumenta os valores de p/p_0 encontra-se semelhança com a isoterma tipo II (característicos de macroporos) porém com inclinação não muito acentuada, típicas de materiais carbonáceos com elevado quantidade de grupos oxigenados (PASTOR-VILLEGAS et al. 2010 *apud* Lima, 2013).

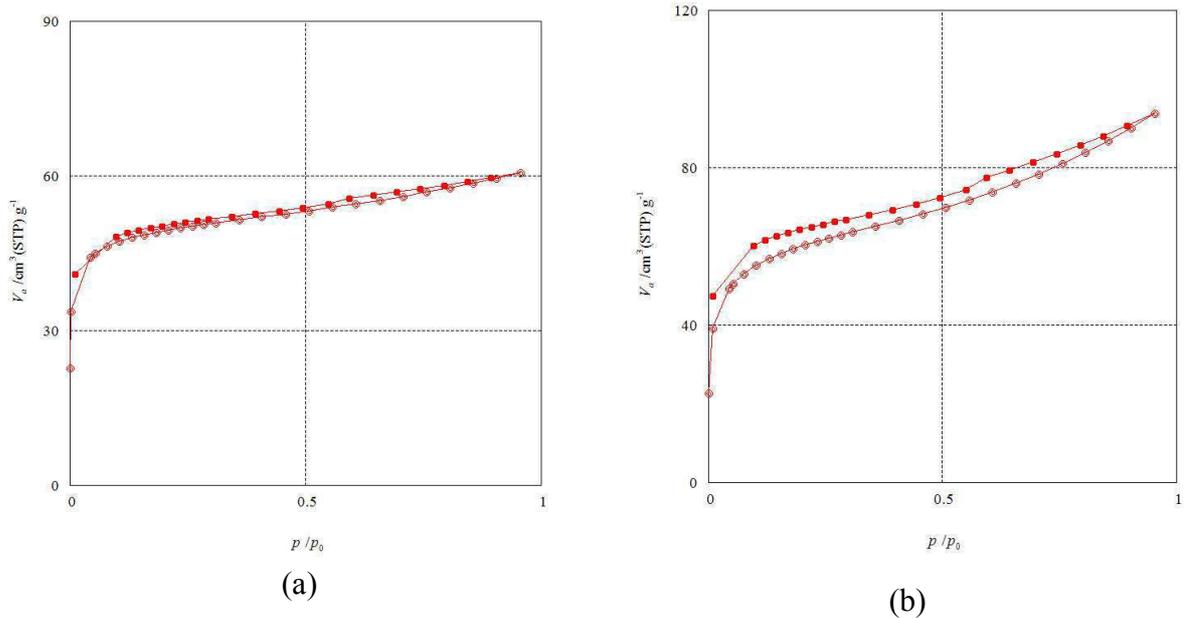
A isoterma apresentada para o catalisador Fe₂O₃/CA, também foi identificada por Rey et al. (2009), em seu trabalho, onde avaliou a influência do óxido de ferro na superfície do carvão ativado comercial e que, com o teor de 4% de ferro sobre o suporte, foi observado a princípio a predominância da isoterma do tipo I seguido do comportamento a elevada pressão relativa, da presença de mesoporos na estrutura do carvão ativado.

Figura 4.5 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77K, (a) suporte carvão ativado, (b) catalisador Fe₂O₃/CA.



Na Figura 4.6 (a e b) se observa a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77 K dos catalisadores em função da pressão parcial do gás para o catalisador metálico cobalto, que foi diferente das demais, observa-se assim, isoterma do tipo IV relacionado a condensação capilar em mesoporos, e segue o mesmo formato inicial da isoterma tipo II, característico de material macroporoso. A curva de histerese apresentada está relacionada a estrutura específica dos poros, e conforme classificação da IUPAC está relacionada a histerese do tipo 4, geralmente observada em materiais complexos que contêm tanto microporos como mesoporos (PEREIRA, 2011).

Figura 4.6 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ a 77K, (a) catalisador MoO₃/CA, (b) catalisador Co₂O₃/CA.

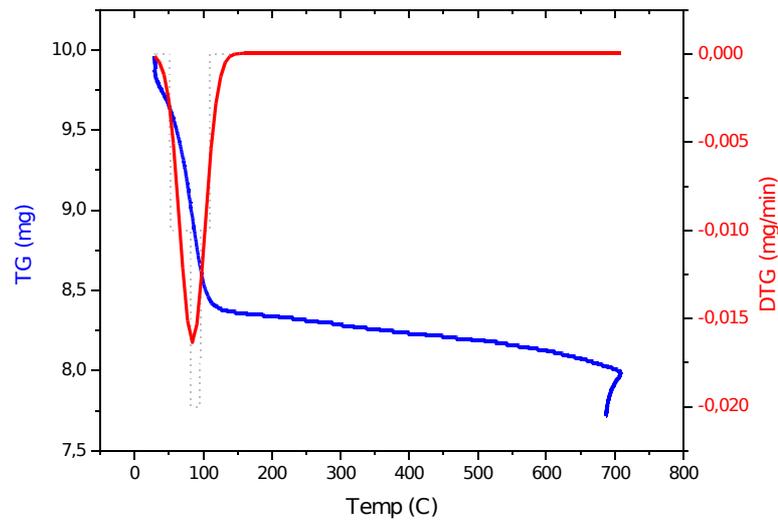


4.1.3 Caracterização Termogravimétrica

Os resultados das análises termogravimétricas (TG/DTG) dos catalisadores estão exibidos nos gráficos a seguir. A partir desta técnica foi possível determinar a temperatura necessária a ser empregada na etapa de calcinação para decomposição dos sais metálicos utilizados no processo de impregnação úmida, bem como avaliar a estabilidade térmica do suporte carvão ativado e catalisadores suportados nesse material.

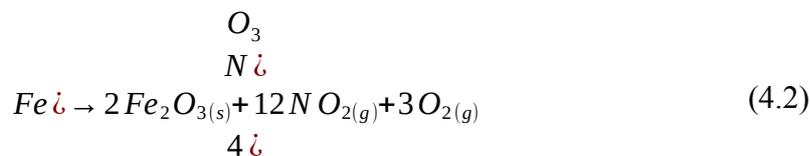
Para a amostra de carvão ativado puro submetida ao tratamento térmico observou-se (Figura 4.7) no primeiro momento uma etapa de perda de massa acentuada que ocorre próximo a temperatura de 100°C, e esse evento pode ser atribuído à evaporação de água adsorvida ao material. Este comportamento também foi observado por Araújo (2006), visto que o carvão ativado possui elevada capacidade de adsorção de água. A partir desta temperatura a perda de massa do carvão ativado ocorre com taxa de perda praticamente constante observado na curva TG e na curva DTG que permanece estável.

Figura 4.7 - Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica diferencial (DTG) do suporte Carvão Ativado



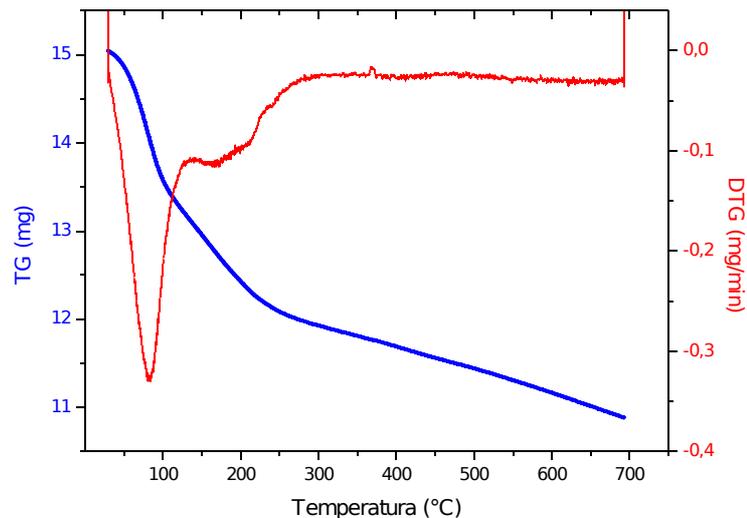
Na Figura 4.8 encontra-se a análise termogravimétrica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ impregnado no carvão ativado. É possível verificar que na curva diferencial (DTG) ocorre uma perda de massa a temperatura abaixo de 100°C devido a liberação de moléculas de água. Essas moléculas de água são encontradas no sal precursor utilizado na impregnação do metal ferro sobre o suporte carvão ativado, que foi o nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (massa molar de 403.99 g/mol), e contém um percentual teórico de água correspondendo a $40,13 \%$.

Conforme Muller et al. (2014) a decomposição do sal nitrato de ferro ocorre numa sequência de etapas, descrita como processos físicos de decomposição, evaporação e hidrólise, que pode ser conferido na Figura 4.8. Até a temperatura de 150°C o autor relata que a perda de massa é referente a hidratação e dehidroxilação. Na faixa seguinte até 270°C ocorre decomposição térmica com saída de HNO_3 e/ou NO_2 , na etapa seguinte forma-se o óxido de ferro. O autor obteve essa conclusão ao realizar análises termogravimétrica em sais puros de nitrato de ferro, propondo ao final as equações que demonstram a decomposição do nitrato férrico:



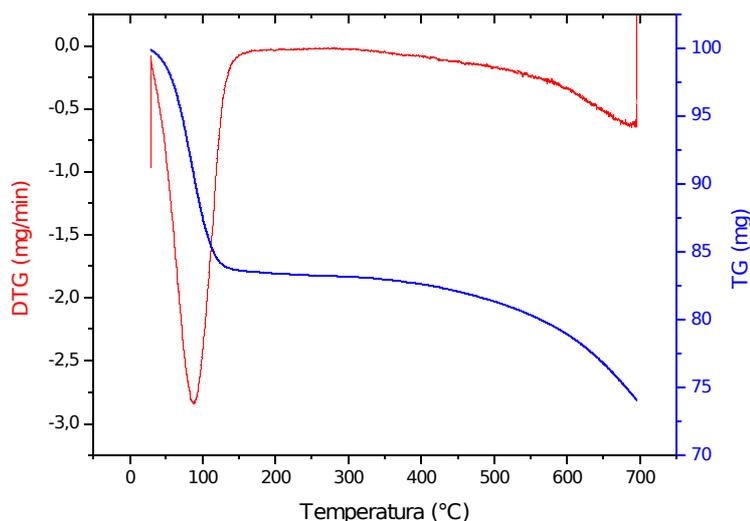
A partir do exposto e o observado na Figura 4.8, no intervalo de temperatura de 150°C a 260°C é observado na curva termogravimétrica (TG) um decaimento, e na curva DTG um declive, seguido de um platô na temperatura de 260°C, o que pode ser atribuído a decomposição dos sais precursores empregados na etapa de impregnação no suporte.

Figura 4.8- Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica diferencial (DTG) do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sobre carvão ativado.



Para o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carvão ativado, verificou-se na Figura 4.9 nas curvas de TG e DTG apenas duas etapas, um caracterizado na curva DTG como um pico endotérmico entre a temperatura inicial do ensaio até 150°C, que é referente a perda de umidade adsorvida na superfície do carvão. Segundo Taghavimoghaddan et al. (2012) nesta temperatura ocorre a decomposição do cloreto presente no sal precursor de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com desprendimento de $\text{HCl}_{(g)}$ e $\text{Cl}_{2(g)}$, resultando em Co_3O_4 . Entre 150 a 300°C a curva DTG permanece num platô, e a curva TG e DTG apresenta-se estável, no entanto, acima de 300°C é verificado uma perda de massa gradual até a temperatura de 700°C.

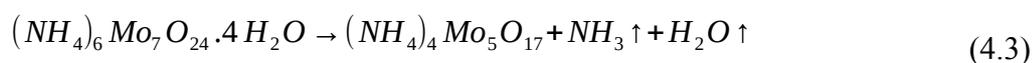
Figura 4.9 - Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica diferencial (DTG) do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre carvão ativado.



A curva TG e DTG representadas na Figura 4.10, é referente ao $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sobre carvão ativado. Nesta é possível visualizar uma etapa referente a perda de massa entre a temperatura de 25 a 105°C e que está associada a evaporação de água, e dois picos endotérmicos próximos as temperaturas de 250°C e 300°C, correspondendo também a perda de massa na curva TG.

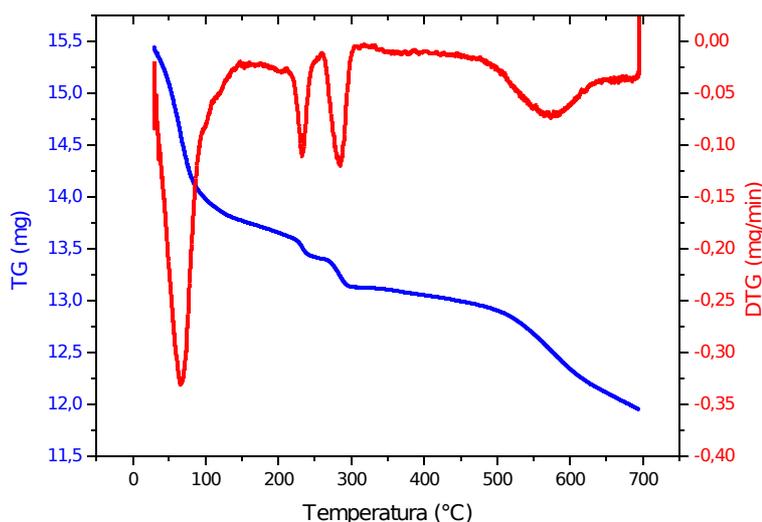
Essas observações estão relacionadas a decomposição da amônia presente no sal precursor empregado para obter o catalisador óxido de molibdênio, conforme evidenciados nos estudos de Zhoulan et al. (1996) os quais identificou que a decomposição do heptamolibdato de amônio ocorre em três etapas, identificadas por três picos na curva DTA nas temperaturas de 110°C, 220°C e 290°C. As reações de decomposição ocorrem conforme:

A 110°C: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se decompõe em $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ de acordo com a equação 4.3:



A temperatura de 220°C tem-se que o $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ se decompõe em $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ e, por fim, a 290°C o composto $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ se decompõe em MoO_3 .

Figura 4.10 - Curva termogravimétrica (TG) e curva termogravimétrica diferencial (DTG) do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sobre carvão ativado.



A partir de 400°C é verificada uma acentuada perda de massa para o suporte carvão ativado e para os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ e $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ que acontece com o aumento gradual da temperatura, já para o catalisador MoO_3/CA essa perda acentuada de massa ocorre a partir de 500°C. Segundo Santos (2012) acima de 350°C inicia-se a carbonização do carvão ativado, e em temperaturas acima de 480°C o material é quase que totalmente carbonizado sendo a massa resultante relativa a materiais inorgânicos que formam cinzas.

4.1.4. Fluorescência de raios-X

Esta análise tem por finalidade identificar a presença de metais, de forma semi-quantitativa e com o limite de sensibilidade de 0,1% em massa. Nas Tabelas 4.1 a 4.4 estão apresentados os resultados obtidos para o suporte carvão ativado e para os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$, $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ e MoO_3/CA respectivamente, os valores são porcentagens mássicas dos elementos presentes nas amostras.

Tabela 4.2 - Fluorescência de raios-X do suporte carvão ativado Kurita.

Composição	Percentual em massa	Composição	Percentual em massa
C	96,68%	K ₂ O	0,25%
SiO ₂	2,57%	CaO	0,09%
P ₂ O ₅	0,64%	SO ₃	0,05%
Al ₂ O ₃	0,32%	MnO	0,06%

Tabela 4.3 - Fluorescência de raios-X do catalisador Fe₂O₃/CA

Composição	Percentual em massa	Composição	Percentual em massa
C	92,65 %	CaO	0,08 %
Fe ₂ O ₃	4,17 %	K ₂ O	0,02 %
P ₂ O ₅	0,49 %	TiO ₂	0,02 %
SiO ₂	2,37 %	SO ₃	0,01 %
Al ₂ O ₃	0,15 %	Cr ₂ O ₃	0,008 %
MnO	0,004 %	MoO ₃	0,003 %

Tabela 4.4 - Fluorescência de raios-X do catalisador Co₂O₃/CA

Composição	Percentual em massa	Composição	Percentual em massa
C	90,19 %	Al ₂ O ₃	0,15%
Cl	3,89 %	P ₂ O ₅	0,11 %
SiO ₂	2,06 %	K ₂ O	0,10 %
Co ₂ O ₃	2,02 %	NiO	0,05 %
Fe ₂ O ₃	0,95 %	SO ₃	0,04 %
Cr ₂ O ₃	0,36 %	CaO	0,038 %
		CuO	0,006 %

O resultado da fluorescência de raios-X para o suporte carvão ativado oriundo do mesocarpo do coco verde (Tabela 4.2), ativado por processo físico utilizando vapor, apresentou uma decomposição do material carbonáceo de 97,6% na forma de CO₂, este valor representa a composição orgânica existente neste suporte, ou seja, 97,6% do carvão ativado é composto por carbono. Na matriz carbonácea deste carvão verificou-se a presença de componentes químicos como o, silício, potássio, cálcio, fósforo, alumínio e outros sais minerais, que possivelmente fazem parte da composição química da matéria-prima utilizada

para a produção do carvão. Segundo Pereira (2011) e Lima (2013) que prepararam carvões ativados do mesocarpo do coco, esses elementos compõem os precursores lignocelulósicos do mesocarpo do coco *in natura*.

Analisando o resultado para o catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$, é necessário verificar que para a preparação da amostra, utilizou-se como precursor metálico o sal cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), fato este que explica a existência de maior quantidade de Cl presente na amostra (3,89%), os demais compostos inorgânicos Fe, Cr, Cu, Ni e S, podem ser traços de elementos existentes no sal utilizado como precursor metálico, visto que na embalagem do produto estava especificado as composições de contaminantes (nitrato 0,01%; sulfato 0,01%; cálcio 0,005%; cobre 0,005%; ferro 0,005%; níquel 0,05%; potássio 0,002%; zinco 0,002%), bem como pode ser resquícios dos precursores do carvão ativado que não foram consumidos durante a carbonização e ativação destes materiais.

Tabela 4.5 - Fluorescência de raios-X do catalisador MoO_3/CA

Composição	Percentual em massa	Composição	Percentual em massa
C	94,05 %	K₂O	0,04 %
MoO₃	3,57 %	CaO	0,02 %
SiO₂	2,16 %	Fe₂O₃	0,03 %
Al₂O₃	0,11 %		

Em todas as amostras de catalisadores, os resultados revelaram a presença dos metais, nos catalisadores preparados. A amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ apresentou 4,17% de óxido de ferro em sua estrutura, para a amostra $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ apresentou 2,02% de cobalto em sua composição mássica e para a amostra MoO_3/CA apresentou 3,57%, confirmando a impregnação do carvão com os metais Ferro, Cobalto e Molibdênio no suporte. Contudo, quanto a concentração destes óxidos no suporte verificou-se que os teores reais dos óxidos foram menores que os teóricos. Esses desvios observados podem estar relacionados a erros experimentais, a exemplo dos cálculos do teor teórico de metal, bem como no momento de pesagem e processo de impregnação.

4.1.5. Determinação dos grupos oxigenados na superfície do carvão ativado

Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados da titulação de Boehm para determinação dos grupos funcionais superficiais do carvão ativado Kutira ®, bem como dos

catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$, MoO_3/CA e $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$, para a concentração em mmol por grama de carvão de grupos ácidos e básicos presente na superfície.

Tabela 4.6 – Grupos funcionais presentes na superfície do suporte carvão ativado nos catalisadores.

Material	Grupos Ácidos (mmol.g^{-1})			Total de sítios ácidos mmol.g^{-1}	Grupos básicos (cromeno e pirona) mmol.g^{-1}
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos		
CA	$0,48 \pm 0,2$	$0,52 \pm 0,2$	$1,00 \pm 0,2$	2,00	$1,68 \pm 0,2$
CA calcinado	$0,50 \pm 0,2$	$0,70 \pm 0,2$	$0,99 \pm 0,2$	2,19	$1,05 \pm 0,2$
				1,98	
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$	$0,67 \pm 0,2$	$0,33 \pm 0,2$	$0,98 \pm 0,2$		$1,00 \pm 0,2$
$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$	$2,40 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,2$	$1,02 \pm 0,2$	3,54	$0,21 \pm 0,2$
MoO_3/CA	$4,32 \pm 0,2$	$1,92 \pm 0,2$	$4,08 \pm 0,2$	10,32	$0,62 \pm 0,2$

A partir dos resultados obtidos da titulação de Boehm, observa-se que o carvão ativado utilizado como suporte apresenta grupos ácidos e básicos na sua superfície, onde caracteriza-se principalmente a presença de grupos fenólicos, representando 50% da acidez total do material. No entanto, estes são ácidos fracos, e não colaboram fortemente para a acidez total do material. Já os grupos carboxílicos e lactônicos apresentam-se quase que na mesma proporção, sendo esses grupos oxigenados os que colaboram para o caráter ácido do material. Quando comparado a quantidade total de grupos ácidos com os básicos, verificou-se que a quantidade de grupos básicos encontrado no suporte foi um pouco menor.

Para avaliar a influência do tratamento térmico na modificação dos grupos oxigenados na superfície do carvão ativado, uma amostra do suporte puro foi calcinada nas mesmas condições que os catalisadores metálicos ($250\text{ }^\circ\text{C}$), e observou-se que houve pequena diferença no total de grupos ácidos e básicos existentes na superfície do material. Conforme Julien et al. (1998) *apud* Guimarães (2006), acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre degradação dos grupos oxigênio da superfície do carvão, sendo que apenas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ é que os grupos carboxílicos se

decompõem produzindo CO_2 , e os grupos fenólicos se decompõem a 800°C produzindo CO e CO_2 .

Comparando o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ com o carvão ativado puro não calcinado, houve uma redução de apenas 1% na quantidade total de grupos ácidos e de 40% para os grupos básicos na superfície do material. Ao verificar o resultado para o catalisador cobalto suportado no carvão ativado, observou-se um aumento no total de sítios ácidos quando comparado ao total encontrado para o suporte não calcinado, esse aumento é representado em maior quantidade pelo grupo carboxílico, no entanto, foi observada uma redução nos grupos básicos na superfície deste catalisador.

Para o catalisador molibdênio suportado, foi observado um aumento significativo (10,32mmol/g) do total de sítios ácidos quando comparado ao suporte puro (2,00mmol/g). Essa acidez é representada pelos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, sendo o grupo carboxílico, caracterizado como um ácido forte, foi mais predominante.

Esta eficiência na formação dos grupos oxigenados ácidos no catalisador MoO_3/CA pode ser atribuída a forma como o suporte, através dos grupos químicos existentes na sua superfície, interagiu com os diferentes compostos impregnados na sua estrutura, devido ao processo de impregnação úmida do sal metálico seguido do processo térmico empregado para decomposição do sal precursor do catalisador, e este fator também influencia na modificação e concentração dos grupos funcionais na superfície do catalisador final.

O resultado para o catalisador MoO_3/CA demonstra que o material preparado nas condições de síntese, apresenta elevada acidez quando comparado com os catalisadores relatados na literatura. Fernandes (2011) que preparou carvões ativados a partir do endocarpo do coco, por método de ativação química e por microondas, obteve um total de sítios ácidos de apenas 2,2 mmol/g. Lopes (2008) preparou diversos carvões por diferentes metodologias de ativação e verificou que apenas o material ativado fisicamente foi o que apresentou um valor detectável de grupos ácidos, no valor 0,099 mmol/g na sua superfície.

No que diz respeito a química da superfície, com o método de Boehm foi possível analisar a evolução dos grupos oxigênio na superfície do material empregado como suporte. Boehm (2002) relata que o oxigênio existente na superfície do carvão pode ser removido como um óxido de carbono (CO e/ou CO_2). Alcaniz-Monge et al. (2013) discorre que o CO_2 se desenvolve a baixas temperaturas devido a decomposição dos grupos ácidos, enquanto que o CO é originado a partir da decomposição dos grupos básicos, neutros, ou fracamente ácidos. Azagohar (2009) discorre que até 200°C os grupos oxigênios são estáveis, mas em elevadas

temperaturas estes podem se decompor em água, monóxido e dióxido de carbono. Com isso verifica-se que a temperatura possui influência na modificação dos grupos superficiais do carvão ativado.

4.1.6. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para verificar a presença de grupos com oxigênio presentes no suporte carvão ativado comercial, bem como para os catalisadores, de forma a avaliar o efeito da temperatura de calcinação empregada na preparação dos catalisadores na estrutura final do material, complementando assim a análise aplicada no método de Boehm.

A análise foi realizada numa faixa de número de onda na região de 4000 a 400 cm^{-1} pelo fato de que nesta faixa podem ser encontradas as bandas referentes aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão. Lima (2013) relata que a atribuição das bandas dos espectros de infravermelho de diferentes funções existentes na superfície do carvão é realizada comparando os espectros dos compostos orgânicos que contêm grupos funcionais semelhantes, para isto compara-se as principais frequências vibracionais referentes aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado conforme estudos realizados por outros autores que pesquisaram o mesmo material.

A superfície do material carbonáceo não consiste apenas de átomos de carbono, é formado também por outros heteroátomos, como o hidrogênio, oxigênio, enxofre, fosforo, etc. Esses heteroátomos estão ligados a superfície das camadas de carbono, governando a superfície do carvão ativado (YAKOUT et al. 2011). Desta forma, na Figura 4.11, observa-se uma pequena modificação entre o suporte e os catalisadores. As bandas características na faixa de 3400 cm^{-1} e 1700 a 1500 cm^{-1} foram ausentes nessa análise, provavelmente, devido a alta absorção do carvão ativado em todos os comprimentos de onda, o que dificulta esta análise.

No entanto, em espectros de carvão ativado, geralmente apresentam na região de 3458 a 3746 cm^{-1} ligações intermoleculares do grupo hidroxila (KUMAR et al., 2013). Na Figura 4.11 é possível verificar claramente apenas uma banda larga característica no comprimento de onda de 1000 a 1300 cm^{-1} que conforme Yakuot e El-Deen (2011) é atribuída a ligações C-O presentes em ácidos, álcoois, fenóis, éteres ou ésteres. Segundo Qodah e Shawabkan (2009) a

banda em 1140 cm^{-1} pode estar associada ao grupo éter bem como pode ser atribuída ao alongamento antissimétrico Si-O-Si devido a existência de alumina e sílica nas amostras.

A análise de infravermelho também foi realizada nos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$, $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ e MoO_3/CA , os espectros para esses materiais podem ser observados na Figura 4.11, onde verificou-se que todos os espectros possuem banda atribuída à ligação -OH em torno de 3400cm^{-1} característico de compostos lignocelulósicos (PEREIRA, 2011). Além disso, para cada catalisador é observado uma modificação de intensidade da banda vibracional na faixa de 3400cm^{-1} que é referente ao alongamento vibracional do grupo hidroxila, presente no grupo funcional carboxílico (MOHAMMAD et al., 2010). Na Figura 4.11 referente ao material MoO_3/CA verificou-se que essa banda na região de 3400 cm^{-1} apresenta diferente dos demais, e isto pode ser devido ao tratamento térmico a 300°C empregado para decomposição do sal precursor.

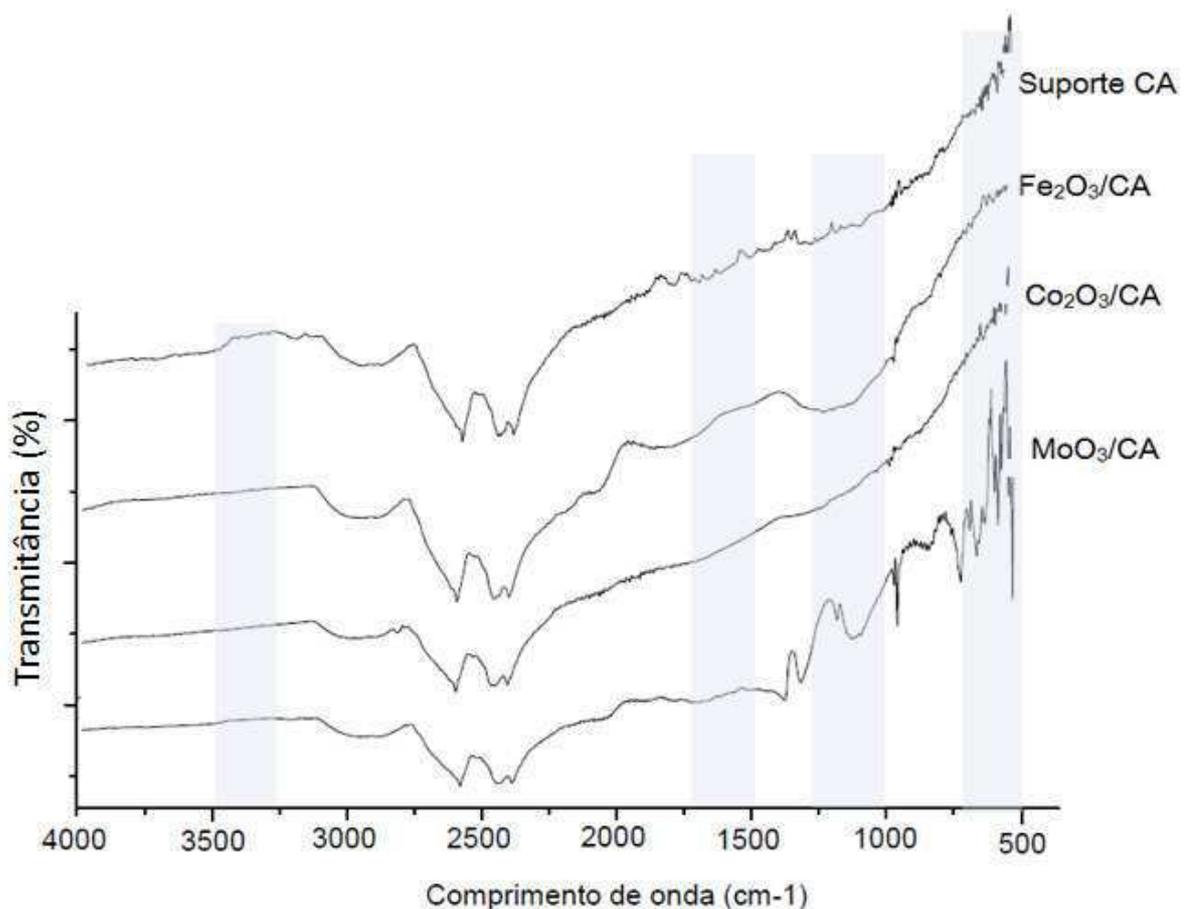
No espectro de infravermelho dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$, $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ e MoO_3/CA foi possível observar absorções na região de $1100\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ que caracteriza o estiramento vibracional de C-O de grupos éteres (MOHAMMAD et al., 2010), todos os espectros apresentam uma banda entre $1550\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$, que é atribuída ao grupo quinonas (BANDOSZ e ANIA, 2006). As bandas entre 1740 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} são evidências de presença de grupo carbonila C=O, existentes em ácidos carboxílicos e cetonas (COSTA et al., 2015).

A diferença entre os espectros foi mais acentuada na faixa de 400 a 1000 cm^{-1} , que pode ser atribuído aos metais que foram impregnados no suporte carvão ativado. Para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$, a banda na faixa de 587cm^{-1} é atribuída ao Fe_2O_3 , para o catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ a banda de adsorção em 668 cm^{-1} está associada ao metal Co_3O_4 , conforme foi verificado por Silva (2004) que realizou análises de FTIR nos óxidos de ferro e cobalto. Abrel et al. (2012) apresentou espectros de infravermelho do óxido de molibdênio, e este se assemelha ao encontrado na região abaixo de 1000cm^{-1} , onde verifica-se bandas de adsorção associada ao óxido de molibdênio em 998 cm^{-1} , 868cm^{-1} e 607 cm^{-1} .

Os resultados de FTIR reforçam os resultados de titulação de Boehm, onde em ambas as análises são identificadas a formação de grupos ácidos superficiais. Ao comparar os espectros do suporte carvão ativado que não sofreu processo térmico de calcinação, com os catalisadores que passaram pelo processo de calcinação, observam-se modificações em sua estrutura, visualizado na formação de grupos ácidos. Esta análise está de acordo com a avaliação de que o processo térmico influenciou na modificação dos grupos funcionais existentes na superfície do carvão ativado.

Os grupos carboxílicos, lactonas, hidroxilas e fenol presentes na superfície são considerados ácidos de Bronsted, os demais grupos como pirona, cromeno e quinona, possui natureza básica, atuam como bases de Lewis. E estes grupos são modificados a partir de tratamentos térmicos, verifica-se que até 200°C os grupos oxigênicos são estáveis, mas em elevadas temperaturas estes podem se decompor em água, monóxido e dióxido de carbono (AZAGOHAR, 2009).

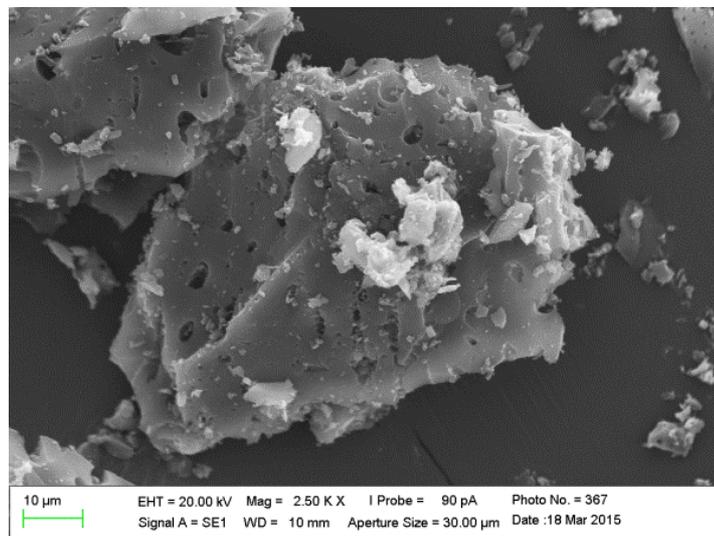
Figura 4.11 – Espectro de infravermelho do suporte carvão ativado comercial Kurita e os catalisadores suportados.



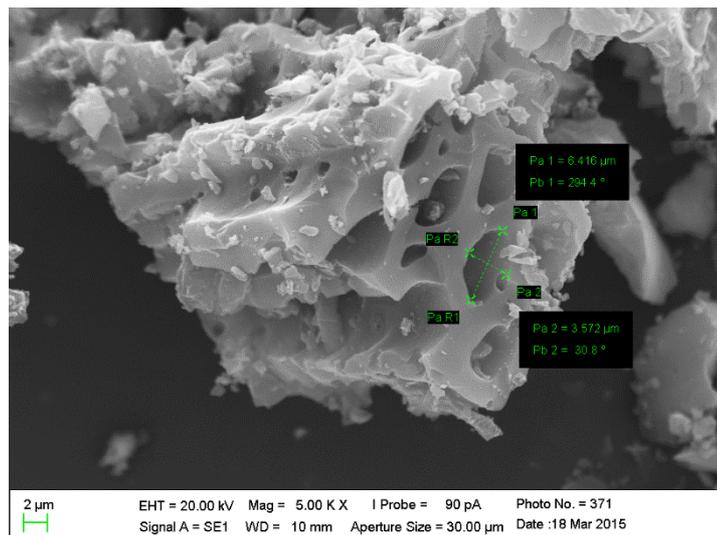
4.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de observar as características morfológicas do suporte carvão ativado e dos catalisadores metálicos suportados. A partir das micrografias foi possível visualizar se ocorreram modificações na estrutura da superfície do material puro e após o processo de impregnação seguido da calcinação dos sais precursores metálicos. As micrografias obtidas são apresentadas nas Figuras 4.12 a 4.15.

Figura 4.12 - Micrografia do suporte carvão ativado Kurita, sem impregnação, não calcinado, em ampliação de 2.500x (a) e 5.000x (b)



(a)



(b)

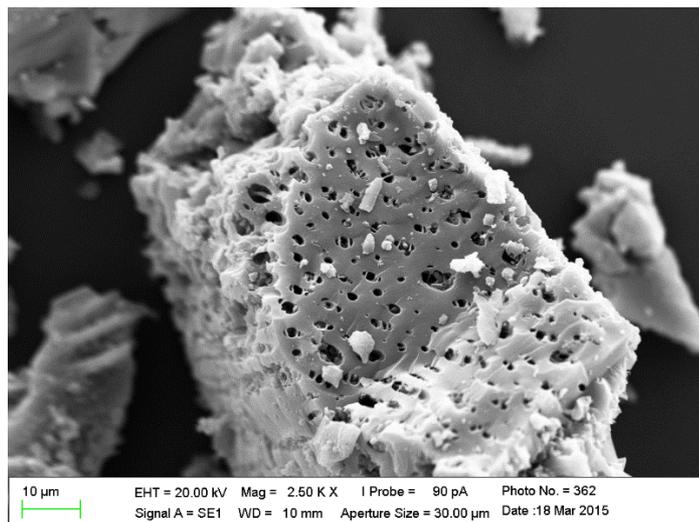
Na Figura 4.12 observou-se o suporte carvão ativado comercial obtido a partir da ativação física a vapor, apresenta forma de poros de variados tamanhos e formas irregulares, com dimensões variando de 6,4 μm .

Conforme Fernandes (2011), a ativação hidrotérmica, utilizado na ativação física do carvão conduz a uma ativação de dentro para fora, o que mantém superfície externa das partículas íntegras, sem fragmentação. Azagohar (2009) relata que na segunda etapa da ativação física é empregado alta temperatura utilizando agente oxidante como o vapor de água, e isso produz um carvão ativado de alta porosidade. Além disso, complementando Fernandes (2011), o autor Azagohar (2009) discorre que o desenvolvimento desta porosidade é devido a penetração do agente oxidante dentro da estrutura interna do carvão removendo os átomos de carbono por reações que resultam na abertura e alargamento dos poros.

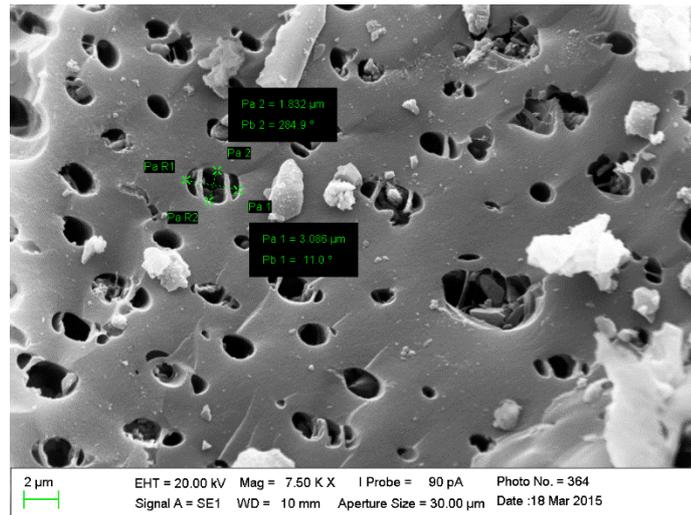
Já conforme Auer et al. (1998) a morfologia do carvão ativado está diretamente relacionada com o material precursor empregado, que no presente caso foi o mesocarpo do coco. Pareira (2011) analisando as micrografias dos carvões oriundo da casca do coco, relata que este material possui poros superficiais de variados tamanhos, maior dureza e alta densidade, o que acarreta numa maior resistência mecânica, e maior aplicação como carvão ativado.

Nas Figuras 4.13 a 4.15 estão apresentadas as micrografias dos catalisadores preparados por impregnação.

Figura 4.13 – Micrografia do catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ calcinado. 2.500x (a) e 5.000x (b)



(a)



(b)

Figura 4.14 - Micrografia do catalisador MoO_3/CA calcinado. 2.500x.

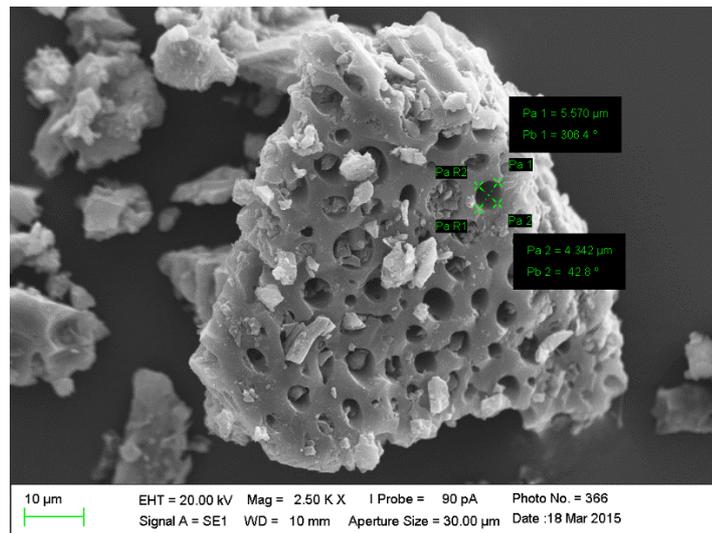
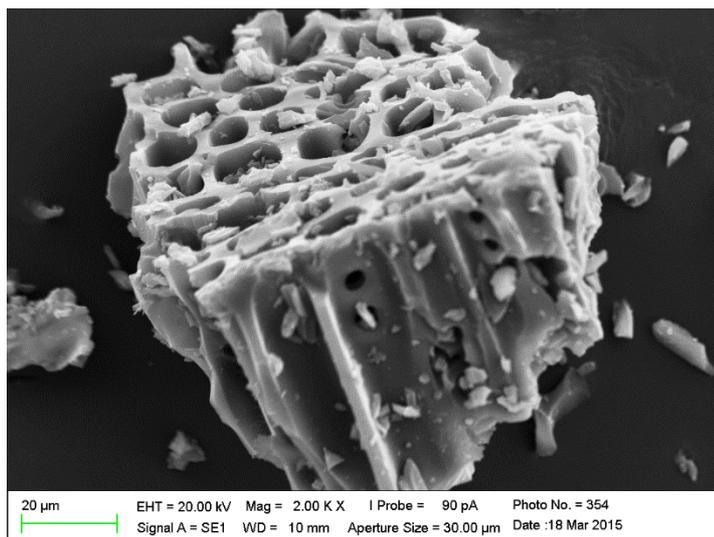


Figura 4.15 - Micrografia do catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ calcinado. 2.500x.



É possível observar na Figura 4.14 e 4.15 uma maior quantidade de poros na superfície do catalisador, quando comparado ao suporte. No entanto, para a micrografia para o catalisador MoO_3/CA , observa-se uma obstrução dos poros, complementando o resultado apresentado na análise de BET, do qual houve uma redução da área superficial, volume e diâmetro dos poros.

Na micrografia para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$, observa-se poros maiores, bem definidos e abundantes, o que confirma o aumento na porosidade indicada nas análises de BET. Essa estrutura porosa nos carvões pode ser resultado da decomposição da matriz carbonácea durante o tratamento térmico ao qual foram submetidos os catalisadores, visto que os sais precursores metálicos foram removidos por calcinação para obter apenas os óxidos metálicos na superfície. Observa-se também que nenhum dos catalisadores apresentou a sua superfície recoberta por cristais dos sais metálicos, foi verificado em todas as análises que os poros estão visíveis, porém, é possível perceber em alguns poros a presença de materiais, que podem ser cristais dos elementos metálicos resultantes da etapa de preparação e calcinação.

4.2. Caracterização do óleo empregado na reação simultânea de esterificação/transesterificação

O primeiro passo para a realização de um experimento segundo Barros Neto (1996) é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema em estudo, desta forma, no presente trabalho foi discutido no capítulo 2 quais são os diversos fatores que influenciam na resposta teor de éster, produto da reação de ester/transesterificação. No

entanto, sabe-se que em um planejamento fatorial, quando se tem um número grandes de variáveis, a quantidade de experimentos aumenta, e é conhecido que nesse aumento há chances de que uma ou mais variáveis não afetem significativamente a resposta, logo, o planejamento experimental foi realizado apenas com os fatores potencialmente importantes para extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos de forma a não se ter custos desnecessários e nem perda de tempo no laboratório com reagentes e análises.

Desta forma, após preparo e caracterização dos catalisadores, estes foram testados na reação simultânea de esterificação/transesterificação do óleo de algodão semirefinado, este óleo passou apenas pelo processo de degomagem e neutralização. Visto que a refinação completa, visa apenas tornar os óleos brutos em óleos comestíveis, e a etapa de degomagem e neutralização é a condição mínima para que as impurezas existentes nos óleos brutos não venham a prejudicar a reação de produção de biodiesel, além disto, utilizar um óleo semirefinado pode colaborar na redução os custos de processo.

Com isso, o óleo de algodão utilizado nas sínteses de biodiesel foi caracterizado quanto ao seu índice de acidez (Tabela 4.7), onde nesta análise indica o estado de conservação do óleo, bem como identifica a formação de ácido graxo livre. O índice de acidez foi medido pelo método titulométrico, conforme metodologia descrita por Moretto e Fett (1998), onde 2g do óleo foi dissolvido em 25ml de solução de éter etílico-etanol (2:1) v/v. O valor do índice de acidez do óleo semirefinado foi de 4,22mg NaOH/g de óleo, e este foi um valor elevado comparado ao óleo comercial de algodão. Segundo Moretto e Fett (1998) essa acidez do óleo decorre da hidrolise parcial dos glicérides, e é uma característica variável que está relacionada ao processamento do óleo, e esse fator também foi discutido por Pereira (2007), onde acrescenta que a acidez também está relacionada com a qualidade da matéria-prima, e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos vegetais.

Além disso, o óleo vegetal pode ter seu índice de acidez relacionado a rancidez hidrolítica, que pode ser provocada por enzimas, umidade e altas temperaturas, ou pela rancidez oxidativa, onde pode ocorrer a auto oxidação dos triglicérides pelo oxigênio do ar, alterando a concentração de íons hidrogênio, e é acelerada devido ao aquecimento e luz (Silva e Neto, 2013; VICARI, 2013)

Tabela 4.7 – Características do óleo de algodão semi refinado e um óleo comercial alimentício.

Método de titulação	Óleo comercial	Óleo semi refinado
Índice de acidez	0,99 mg NaOH/g de	8,44 mg NaOH/ g de

%AGL	óleo 0,49	óleo 2,08
-------------	--------------	--------------

Observa-se a partir dos resultados que o óleo refinado possui um índice de acidez muito baixo quando comparado ao óleo semirefinado, e isso acontece porque o óleo comercial passou por todo o processo de refino e teve removido os ácidos graxos livres residuais e todos os componentes definidos como “impurezas”. No entanto, conforme o ministério da agricultura (BRASIL, 2006) o valor ideal para o óleo que passou por todo processo de refino e com finalidade para consumo humano deve ser menor ou igual a 0,6 mgKOH/g, contudo, o valor apresentado de 0,99mg NaOH/g pode estar relacionado a passagem da luz pela embalagem onde o óleo ficou armazenado, fator pesquisado por Vicari (2013) que relaciona que essa variável contribui para a formação de compostos oriundos de processo de oxidação, bem como tempo de armazenamento destes óleos colaboram para o aumento no índice de acidez.

O óleo refinado é o ideal para o uso de catalisadores homogêneos básicos como o KOH, visto que, para produzir biodiesel com este tipo de catalisador é necessário um óleo altamente refinado com menos de 0,5% de ácidos graxos livres (AGL) em peso, uma vez que a presença de AGL pode conduzir a reações secundárias como a formação de sabão, diminuindo então o rendimento e a purificação do produto final.

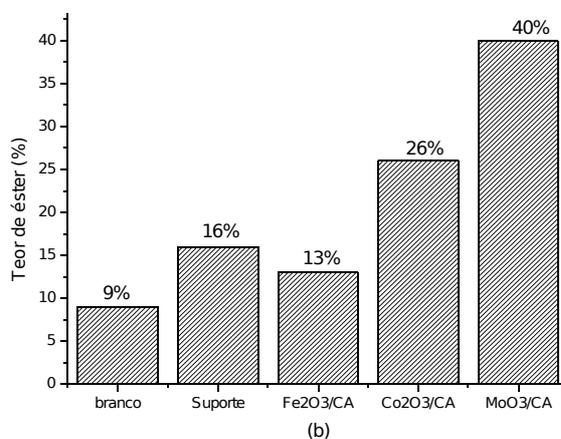
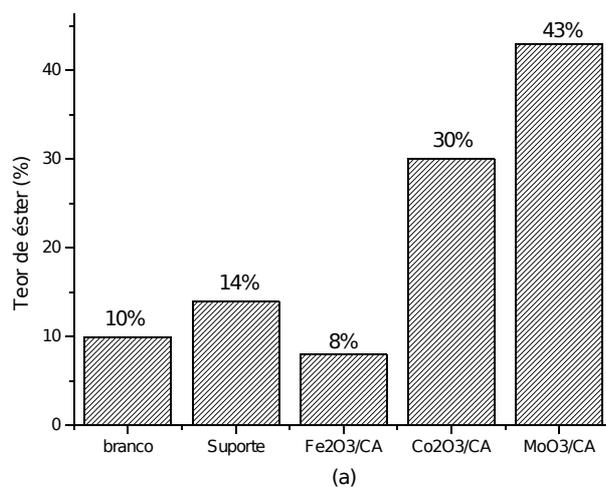
No entanto, óleos de elevada pureza acarretam na elevação do custo final do biodiesel e para minimizar isso, o uso de óleo menos refinados ou reciclados podem reduzir drasticamente o custo. Partindo dessa premissa, o óleo de algodão semirefinado apresenta conforme exposto na tabela 4.7 um percentual elevado de AGL tornando-o não adequado para o uso de catalisadores homogêneos básicos.

Para o emprego e avaliação de catalisadores ácidos, diversos autores utilizam óleo de fritura usados (YAN et al., 2009; SHUNG et al., 2008; SYAM et al., 2013) com índices de acidez entre 2,58 mg KOH/g (ŠKRBIĆ e PREDOJEVIĆ, 2009) e 9,5 mg de KOH/g (SILVA e NETO, 2013), ou utilizam um óleo modelo (mistura de óleo refinado e ácido oleico). Desta forma, com o uso de óleo de algodão semirefinado na catalise ácida para a produção de biodiesel empregado neste estudo espera-se que colabore para a redução dos custos de produção do biodiesel.

4.3. Seleção dos catalisadores - testes preliminares

As reações foram conduzidas conforme apresentadas no item 3.6.1. A partir das análises de cromatografia gasosa foi possível identificar o teor de éster resultante da reação simultânea de esterificação/transesterificação para cada catalisador empregado. Na Figura 4.16 estão apresentados os resultados experimentais preliminares obtidos na reação metílica e etílica do óleo de algodão semirefinado.

Figura 4.16 – Teor de éster obtidos após as reações simultâneas de esterificação/transesterificação metílica (a) e etílica (b). Condição reacional fixa: tempo = 2 horas, temperatura = 140 °C, percentual de catalisador = 2% e razão molar álcool/óleo 9:1 (metanol) e 12:1 (etanol).



Na Figura 4.16 observa-se que o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ foi o que apresentou menor atividade catalítica as reações de esterificação e transesterificação metílica e etílica, obtendo percentual de conversão de 8 e 13% nas reações metílica e etílica. Estudos como o de Suzuta et al. (2012), apresenta bons resultados para catalisadores a base de ferro, onde a conversão em ésteres foi promovida pela acidez existente no catalisador óxido de ferro suportado em sílica. No entanto, os autores verificaram que para alcançar taxas de conversão de

aproximadamente de 99% em 3 horas de reação foram necessárias elevadas taxas de reação, como temperatura de 220°C, razão álcool/óleo de 218:1 e 15% de catalisador.

Para o catalisador óxido de ferro suportado em carvão ativado empregado neste estudo, a sua baixa atividade também pode estar relacionada com a quantidade de sítios ácidos presentes em sua superfície discutido no item 4.1.4, que foi baixa quando comparado aos demais catalisadores. Melhores resultados para o emprego de catalisadores suportados a base do metal ferro podem ser encontrados em condições reacionais brandas quando se utilizam o sulfato de ferro, fato verificado pelos autores Alhassan et al. (2013), onde os grupos sulfatos favorecem ao aumento na acidez do catalisador e consequentemente auxiliam na reação de esterificação dos ácidos graxos livres. Estes autores obtiveram 94,5% de conversão em ésteres quando empregou este catalisador na reação simultânea de esterificação e transesterificação do óleo de cozinha usado, sob as condições de 205 °C de temperatura, razão molar de 15:1 e 1% de catalisador.

No presente trabalho apesar do catalisador a base de ferro ter apresentado elevada área superficial e diâmetro de poros maior que a do suporte, verificado na análise de BET e MEV, e através das análises de DRX ter observado a presença do óxido de ferro, e pelo FRX constatado quantidade maior teor de metal, estes fatores não foram o suficiente para realizar a reação simultânea de esterificação/transesterificação, visto que conforme discutido na análise da titulação de Boehm, este material apresentou menor quantidade de sítios ácidos. E o padrão apresentado para o aumento na resposta teor de ésteres (%) esteve relacionado a quantidade de sítios ácidos presentes na superfície dos catalisadores, sendo o menor para o catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ ($1,98 \text{ mmol.g}^{-1}$), seguido do $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ ($3,54 \text{ mmol.g}^{-1}$) e a maior quantidade encontrada para o catalisador MoO_3/CA ($10,32 \text{ mmol.g}^{-1}$).

Para o catalisador $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ além de apresentar baixa quantidade de sítios ácidos, a partir da análise de DRX verificou-se que o metal estava bem disperso nos poros, o que pode ter dificultado o acesso dos reagentes

Observa-se que o para a reação simultânea de esterificação e transesterificação do óleo de algodão, o catalisador contendo o metal molibdênio suportado em carvão ativado foi o que apresentou melhor resultado de conversão em éster, alcançando um aumento em relação a reação sem catalisador de 33 e 31%, quando se utilizou como álcool o metanol e o etanol. Este resultado se deve a um conjunto de fatores, e um destes fatores é que, conforme Moretto e Fett (1998), sabe-se que o óleo de algodão é uma mistura de triacilglicerídeos mistos, diglicerídeos e ácidos graxos livres (AGL) em menor proporção, e como o óleo empregado

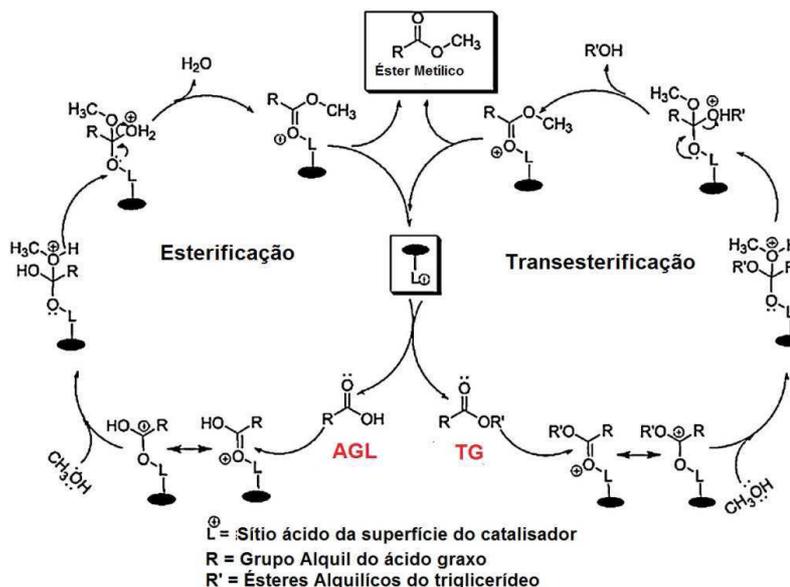
nas reações não passou por um completo processo de refino, este apresentava ainda em sua composição significantes teores de ácidos graxos livres (AGL), bem como moléculas de triglicerídeos. Logo, com isso pode-se afirmar que o catalisador MoO_3/CA favoreceu tanto as reações de esterificação como as de transesterificação. Além disso, após as caracterizações dos catalisadores abordado no item 4.1, verificou-se que o MoO_3/CA foi o material que apresentou maior quantidade de grupos oxigenados ácidos em sua superfície.

A partir da pesquisa realizada, verificou-se que o catalisador óxido de molibdênio suportado foi o mais favorável a reação simultânea de esterificação/transesterificação. A partir da análise de DRX identificou-se apenas a presença do óxido metálico MoO_3 , sobre a superfície do suporte, o que confrontando com a análise de BET que se verificou uma redução na área superficial e diâmetro dos poros, e confirmado pelo MEV a obstrução dos poros por partículas do metal, sugere-se desta forma que a reação ocorreu na superfície, onde o acesso para os sítios ácidos pode ter sido favorável para a realização da reação simultânea de esterificação/transesterificação.

Este resultado pode ser explicado ainda ao fato do catalisador MoO_3/CA em questão apresentar sítios ácidos de Bronsted e Lewis, fato observado por diversos autores (SILVA, 2011; SCROCCARO, 2009; JACOBSON et al., 2008; XIE e ZHAO, 2014) que utilizaram o molibdênio como metal catalítico para produção de biodiesel. Além disto, conforme Di Serio et al. (2008), os catalisadores que possuem sítios ácidos de Bronsted são ideais, nas reações de esterificação, e aqueles que possuem sítios ácidos de Lewis são mais ativos nas reações de transesterificação.

De acordo com Sani (2014) os catalisadores heterogêneos que possuem ácidos de Bronsted (doadores de prótons) e ácidos de Lewis (cátions dos óxidos metálicos receptores de elétrons) proporcionam os sítios catalíticos necessários para a metanólise durante o processo de ésterificação/transesterificação. O rompimento da ligação O-H produz cátions hidrogênio e metóxidos, facilitando assim a reação entre as moléculas de triglicerídeos e os ânions metóxidos resultando na formação nos ésteres metílicos de ácido graxo. Esse mecanismo de reação catalisada por sólido ácido pode ser visualizado na Figura 4.17, e conforme Park et al (2008) o mecanismo de esterificação é a princípio similar ao da catalise ácida homogênea, o que as distingue é a forma de interação entre os sítios ativos do catalisador sólido ácido, e a hidrofobicidade da superfície do material sólido (SANI, et al. 2014).

Figura 4.17 - Esquema do mecanismo da reação simultânea de esterificação/ transesterificação catalisada por um sólido ácido



Fonte: Sani et al. (2014)

A presença destes sítios na superfície do catalisador que contém o metal molibdênio foi verificada por Umbarkar et al. (2009). Estes autores realizaram estudos de caracterização do catalisador $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, e verificaram a partir de análises de dessorção de amônia a temperatura programada e espectroscopia Ramam que a presença do óxido de molibdênio bem disperso apresentava sítios ácidos de Bronsted e Lewis. A presença destes sítios ácidos no catalisador sólido $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ favoreceram no bom resultado encontrado por Allwar (2012), onde utilizou o óleo de cozinha usado para produzir biodiesel, visto que esta matéria prima possui grandes quantidades de ácidos graxos livres. O autor empregou um catalisador sólido ácido para realizar a reação simultânea de esterificação e transesterificação. Obteve então, um rendimento de 98% a 180°C , 6 horas de reação, 1% de catalisador e, razão álcool:óleo de 30:1.

A princípio, o álcool empregado nos testes preliminares deste trabalho foi o metanol, visto que este é o mais empregado no setor industrial por possuir menor custo e reagir rapidamente com a molécula de triglicerídeo. Esta rápida reação é justificada por Ma e Hanna (1999) onde discorrem que essa rápida reação de ataque às carbolinas dos acilglicerídeos é devido o metanol possuir cadeia curta. Além disso, o incremento na velocidade de reação decorre principalmente quando se é empregado catalisadores homogêneos, visto que os catalisadores alcalinos empregados se dissolvem completamente neste álcool.

Apesar das vantagens oferecidas pela utilização do metanol no processo de éster/transesterificação, foram realizados outros ensaios preliminares empregando os mesmos

catalisadores, porém utilizando o etanol como álcool de forma a avaliar qual destes catalisadores conduziam a uma maior conversão em éster. O uso do etanol também foi avaliado visto que este álcool possui singulares vantagens para sua utilização na produção de biodiesel no Brasil, uma vez que é produzido a partir de fontes renováveis como a cana de açúcar. Essa matéria-prima é amplamente disponível, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar. Além de ter a tecnologia de produção bem desenvolvida, permite a produção economicamente viável de etanol. Outra vantagem é que este álcool possui baixa toxicidade.

Desta forma, as condições reacionais utilizadas nestes ensaios foram as mesmas empregadas para as reações conduzidas com etanol, a diferença esteve na razão álcool/óleo que foi maior, permanecendo o valor de 12:1. A partir da análise cromatográfica pode-se verificar o teor de éster obtido, e observou nesses resultados, que ao utilizar etanol o mesmo padrão de conversão foi encontrado, onde o catalisador contendo molibdênio foi o que conduziu a um maior percentual de conversão em éster, alcançando o valor de 40%. É esperado que pelo fato do etanol possui cadeia carbônica maior que a do metanol, o resultado de conversão em éster quando se utiliza este álcool seja menor, no entanto, os resultados foram equivalentes.

Este resultado para o etanol ocorreu devido ao fato de o óleo de algodão ter se solubilizado no álcool, fator observado visualmente ao final da reação, onde para que ocorresse a separação das fases biodiesel/glicerina foi necessário retirar o etanol do meio, realizando a evaporação do álcool. Desta forma, em seguida foi observado as partículas de glicerina se depositando no fundo do funil de separação.

Essa solubilização é melhor explicada por Moreto e Fetti (1998), em que os autores relatam que todos os óleos vegetais são limitadamente solúveis em etanol absoluto, no entanto, a medida que a temperatura aumenta, a solubilidade do óleo no etanol aumenta. Além do fator temperatura, a presença de ácidos graxos livres (AGL), glicerídeos de ácidos graxos de baixo peso molecular, mono- e diacilglicerídeos favorecem o aumento da solubilidade de gorduras em etanol.

Os resultados encontrados neste trabalho para o catalisador MoO_3/CA também foram verificados em trabalhos de outros pesquisadores que empregaram o metal molibdênio ancorado em suporte. Kotbagi (2013) sintetizou um catalisador ácido $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ pelo método sol-gel e a partir de análises de caracterização identificou a presença de espécies de polimolibdatos bem dispersas na superfície, e as partículas de óxido de molibdênio

correspondiam aos sítios ácidos de Lewis. Desta forma, o catalisador 20%MoO₃/SiO₂ foi empregado na esterificação do ácido acético com etanol, obtendo-se uma conversão de 83% após 8 horas de reação em reator batelada, mostrando ser eficiente para uma reação de esterificação. Já Xie e Zhao (2014) empregou o catalisador CaO/MoO₃/SBA-15 na transesterificação do óleo de soja refinado com metanol e o catalisador conduziu a uma conversão em éster de 83,2%, empregando os parâmetros reacionais de 6% de catalisador, razão álcool/óleo de 50:1 a temperatura de 65°C e 50 horas de reação. Apesar das condições reacionais elevadas, o catalisador apresentou boa estabilidade catalítica ao ser reutilizado em cinco ciclos, sem perda significativa na sua atividade.

Rodrigues et al. (2015) preparou catalisador metálico 5% de Mo suportado em peneira molecular SBA-15 e avaliou sua aplicação na transesterificação de óleo de soja com etanol em reator batelada sob agitação. As condições operacionais foram de 200°C, 4 horas de reação, razão molar óleo/álcool de 1:12 e 5% de catalisador, com isso obteve-se um eficiente rendimento em éster igual a 96,57%. Antunes Junior (2015) avaliou por meio de planejamento experimental que a variável de maior influência na esterificação etílica do óleo de soja quando o catalisador 3%MoO₃-Al-MCM-41 é empregado, foi a temperatura e tempo de reação, obtendo o resultado de 85,3% de rendimento em éster para as condições reacionais de 1% de catalisador, 180°C, tempo de reação de 3,5 hora e razão molar óleo:álcool de 1:14.

Diante do exposto, verificou-se que o catalisador molibdênio suportado em carvão ativado possuiu boa atividade em condições operacionais brandas (140°C, razão molar de 9:1 para metanol e 12:1 para etanol) e relativo baixo tempo de reação (2hs), fatores estes que podem ser viáveis em escala industrial, visto que a busca no setor de produção de biodiesel é para a redução de custos com matéria-prima e energia operacional. E em grande parte dos trabalhos citados aqui foram realizados em escala laboratorial, porém em condições que não são viáveis em escala industrial, visto que são empregados grandes quantidades de catalisador, álcool, elevadas temperaturas, além de longo tempo de reação.

4.4. Análise dos ensaios de éster/transesterificação utilizando planejamento experimental

Uma vez selecionado o catalisador 5% de MoO₃/CA, que conduziu a maior conversão em éster, foi realizado uma rodada de experimentos referentes a técnica de planejamento experimental completo, de forma a promover a reação de éster/transesterificação do óleo de algodão para todas as combinações possíveis nos níveis dos fatores selecionados.

A análise dos resultados obtidos para os fatores a temperatura, razão álcool/óleo e percentual de catalisador, obtendo como resposta o teor de éster (%), foi realizado a partir de métodos estatístico, utilizando-se o programa *Statistica*® versão 7.0, de acordo com o planejamento fatorial completo 2³ com três repetições no ponto central. A matriz do planejamento é apresentada na Tabela 4.8, bem como as respostas observadas para teor de ésteres.

Tabela 4.8 - Planejamento experimental com matriz das variáveis independentes codificadas e reais, para o biodiesel metílico de algodão. Tempo de reação igual a 2h.

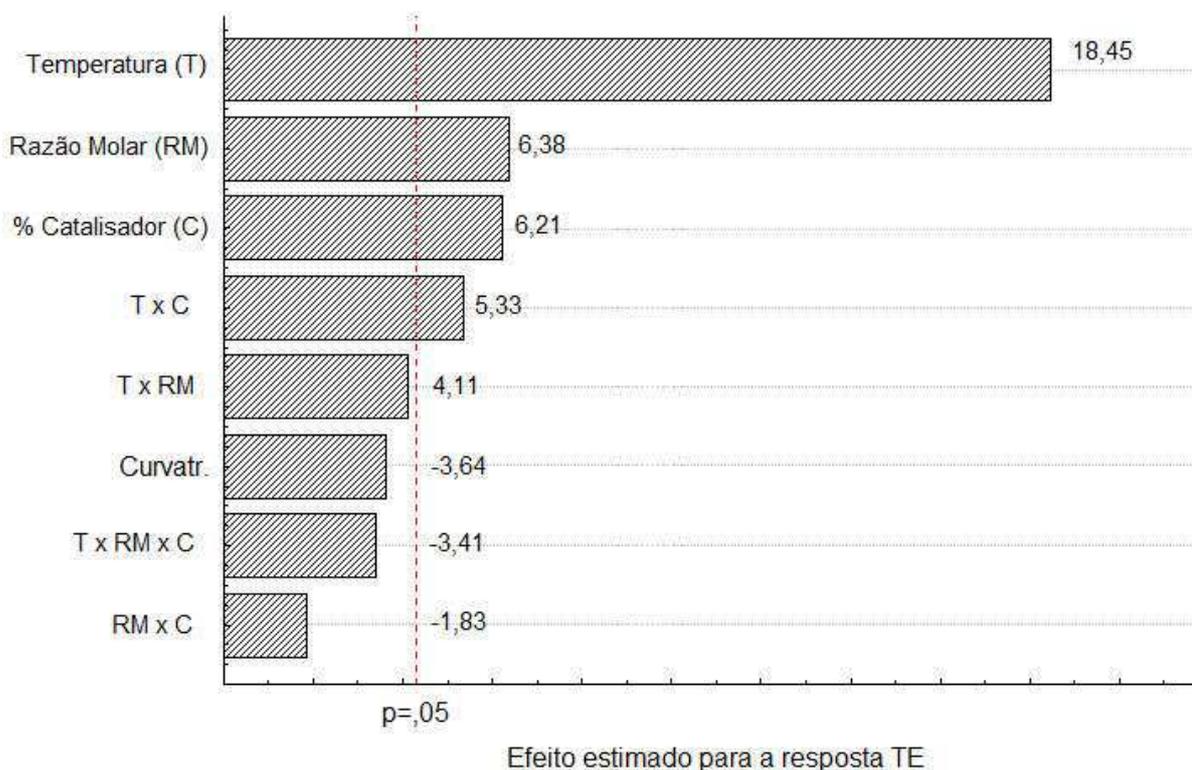
Ensaio	Temperatura (°C)	Razão molar óleo:álcool	% catalisador	Teor de éster (%)
1	80	1:6	1,0	12
2	80	1:6	3,0	10
3	80	1:12	1,0	14
4	80	1:12	3,0	21
5	160	1:6	1,0	28
6	160	1:6	3,0	76
7	160	1:12	1,0	73
8	160	1:12	3,0	91
9	120	1:9	2,0	27
10	120	1:9	2,0	35
11	120	1:9	2,0	30

A partir dos resultados expostos, observou-se que o experimento que conduziu a um maior teor de ésteres foi o ensaio número 7, onde obteve-se 91%, para isto utilizando o maior nível de temperatura, razão álcool:óleo e percentual de catalisador. Além disso, com base nos resultados obtidos foi possível avaliar como cada variável independente influencia na resposta, e a partir da análise estatística, é possível identificar quais destas variáveis influenciaram de forma mais significativa, e quais os valores que podem conduzir a uma maior resposta teor de éster, visto que conforme a resolução ANP N° 14 de 2012, onde estabelecem por meio do regulamento técnico N°4/2012 as especificações para o biodiesel, onde neste deve conter o teor mínimo de éster de 96,5% em massa, bem como o valor máximo de triacilglicerol de 0,20% em massa (ANP, 2012b). Esses valores são os mesmos previstos pela norma Européia (EN 14214), e são estabelecidos de forma a evitar problemas no motor a diesel, que pode acarretar em entupimento do bico injetor, formação de depósitos de cinzas, entre outros (SILVA, 2011).

4.4.1. Análise dos efeitos e Análise de Variância (ANOVA)

Nesta etapa de análise dos resultados do experimento, para definir qual o fator que produz uma diferença significativa nas respostas, utilizou-se o gráfico de Pareto com o objetivo de representar graficamente os efeitos principais e de interação dos fatores. Desta forma, na Figura 4.21 estão apresentados os efeitos principais e de interação das variáveis independentes, tendo como resposta o teor de éster para um modelo linear, considerando um limite de confiança de 95%. É possível observar então que a variável temperatura (T), razão álcool/óleo (R), percentual de catalisador (%) e a interação entre temperatura e percentual de catalisador, possuem efeito estatisticamente significativo sobre a resposta teor de éster.

Figura 4.18 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo para os efeitos das variáveis independentes sobre a resposta teor de éster na reação simultânea de esterificação/transesterificação metílica.



A análise do diagrama de Pareto é uma forma de se avaliar visualmente a influência que os fatores estudados possuem sobre a resposta. A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas enquanto que a linha transversal às colunas representa a magnitude dos efeitos com significância estatística para $p=0,05$, ou seja, os fatores que são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Dentre os fatores temperatura (T), razão álcool/óleo (RM), percentual de catalisador (C) e a interação entre os fatores

temperatura/percentual de catalisador (T^*C) que tiveram influência estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança, e de forma positiva, ou seja, um aumento na quantidade destes fatores nos experimentos conduz a um aumento no teor de ésteres metílicos.

Observa-se ainda que o parâmetro temperatura foi a que influenciou de forma mais significativa atingindo um efeito de maior magnitude e influencia positivamente no aumento da conversão em ésteres para a produção de biodiesel. Isto quer dizer conforme o gráfico de Pareto que quando a temperatura é aumentada do menor nível ($140^{\circ}C$) para o maior nível ($160^{\circ}C$) ocorre um aumento de 18% na resposta.

É esperado que a taxa de reação da esterificação e transesterificação aumente com a temperatura devido a essas reações serem endotérmicas. Ocorre também que com o aumento da temperatura, favorece a difusão das espécies reagentes do meio reacional para os poros do carvão ativado, entrando em contato desta forma com os sítios ácidos existentes nas paredes do catalisador (TAMON et al., 2015). Levenspiel (2000) relata que em reatores químicos, o aumento na temperatura de reação é favorável ao aumento da conversão de uma reação, visto que a constante de velocidade e a reação aumenta com o acréscimo de temperatura.

Já os efeitos dos fatores razão álcool/óleo (RM), percentual de catalisador (C) e interação entre temperatura/percentual de catalisador (T^*C), também influenciam de forma positiva no aumento do teor de ésteres. No entanto, essa magnitude é pequena, quando comparado ao fator temperatura. Isto quer dizer que o aumento destes fatores conduz a um aumento no teor de ésteres ao final do experimento, portanto, não ocorre um aumento tão amplo quanto ao que acontece quando se eleva o nível do fator temperatura.

Ajani et al. (2013), realizou ensaios estatísticos e verificou que um aumento na razão molar conduz a um aumento no teor de ésteres ao final do experimento, todavia, é necessário observar que existe um valor ótimo e após esta quantidade o rendimento da reação decai. Isso acontece, porque uma grande quantidade de álcool em relação ao óleo pode minimizar o contato das moléculas de triacilglicerídeos nos sítios ativos do catalisador, diminuindo assim a atividade do catalisador. Avaliando o efeito positivo do percentual de catalisador na reação, verifica-se que o efeito positivo se deve porque ao aumentar a quantidade de catalisador de 1% para 3% resulta no aumento de sítios ativos, acelerando a reação e conseqüentemente o teor de ésteres.

O efeito de interação Temperatura/Razão Molar, apesar de não ser estatisticamente significativo possui efeito positivo sobre a resposta, ou seja, a medida que seus níveis aumentam, a resposta teor de éster é conduzida a um aumento. Já a interação entre os fatores

Razão Molar/percentual de catalisador (RM*C), conduz a um efeito negativo sobre a resposta, ou seja, mesmo não sendo estatisticamente significativo, é possível verificar a tendência de que um aumento mútuo destes dois fatores não favorece a um aumento na resposta teor de ésteres ao final do experimento, e sim a uma redução na resposta.

A partir dos resultados obtidos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento experimental para a síntese do biodiesel metílico foram submetidos a análise de regressão de forma a se obter os coeficientes da equação para um modelo que representasse o comportamento dos resultados experimentais. Propõe-se que o modelo é uma função linear descrita pela Equação (4.5) para a resposta teor de ésteres.

$$TE (\%) = - 40,62 + 8,87*T + 9,12*RM + 26,37*C + 7,62*T*C \quad \text{Equação 4.5}$$

Em que, TE é o rendimento em ésteres, T é a temperatura (°C), RM é a razão molar óleo álcool e C é o percentual de catalisador.

Entretanto, para se conhecer se a equação de regressão é estatisticamente significativa, foi realizado a análise de variância (ANOVA). Os resultados obtidos para essa análise encontram-se apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados da análise de variância – ANOVA da regressão linear, para a conversão em ésteres metílicos utilizando o catalisador MoO₃/CA.

Fonte de Variação	Graus de liberdade (GL)	Média quadrática (MQ)	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)	R ²
Regressão (R)	3	2.219,69	44,72	4,3	0,9504
Resíduo (r)	7	49,62			
Falta de Ajuste (FA)	4	76,84	5,76	9,2	
Erro Puro (EP)	3	13,33	-	-	
Total	10	-	-	-	

Observa-se na Tabela 4.9 que o valor do coeficiente de determinação (R²) foi de 0,9504, indicando que 95,04% das variações dos resultados obtidos para o teor de ésteres são explicados pelo modelo ajustado, o modelo linear representa bem a relação entre os efeitos e a resposta. No entanto, é necessário verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa, para isso, os autores Barros Neto et al. (2001) relatam que para um modelo ser estatisticamente significativo é necessário realizar o teste F, comparando os valores de F_{cal} (MQ_R/MQ_r) com os valores de F_{tab} (F_{p-1, n-p}) no nível de 95%.

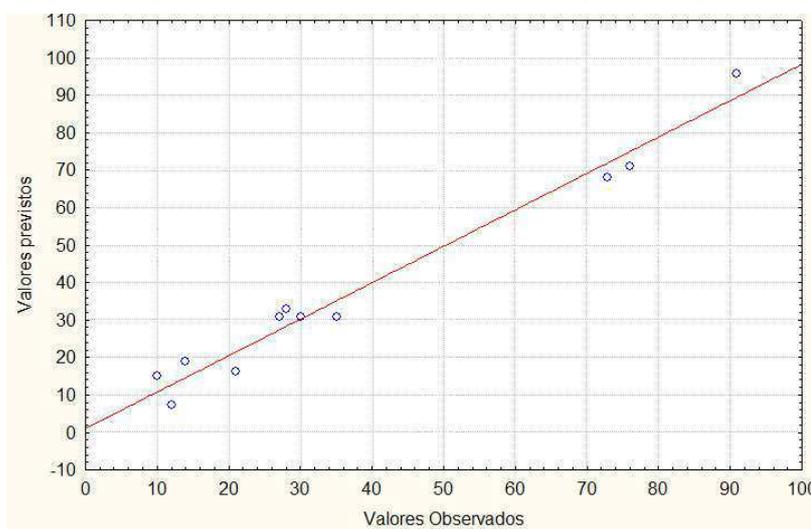
Verificou-se então que o F_{cal} de 44,71 foi maior que o valor tabelado (F_{tab}) de 4,3, o que faz acreditar na evidência de que existe uma relação linear entre as variáveis estudadas, pois

quanto maior for o valor da razão $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$, melhor, e o valor encontrado para essa razão foi de 10,40, mostrando que a equação é significativa. Além disso, é necessário verificar se o modelo também é útil para realizar previsões, para isso os autores relatam que uma regra prática a ser empregada é de que o valor de F_{cal} deve ser, pelo menos, cerca de dez vezes maior que o F_{tab} , e no presente caso, verificou-se que essa condição é satisfeita. Ou seja, o modelo descreve o processo de forma estatística e pode ser utilizada para fins preditivos.

Contudo, o teste F da razão $MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$ foi utilizado para avaliar se o modelo também está bem ajustado às observações. E foi verificado que existem evidências de falta de ajuste não muito significativa ao nível de confiança de 95%, visto que o valor de F_{cal} de 5,76 é próximo ao valor de F_{tab} .

A avaliação do modelo também pode ser feita através da observação do gráfico dos valores preditos versus valores observados que está apresentada na Figura 4.19. Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto que os valores observados estão representados pelos pontos. Logo, verificou-se que os valores observados se aproximam dos valores preditos, os desvios estão distribuídos aleatoriamente não apresentando um comportamento tendencioso, significando então que o modelo representa o comportamento dos dados experimentais em relação a resposta teor de ésteres.

Figura 4.19 - Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para a resposta teor de ésteres.

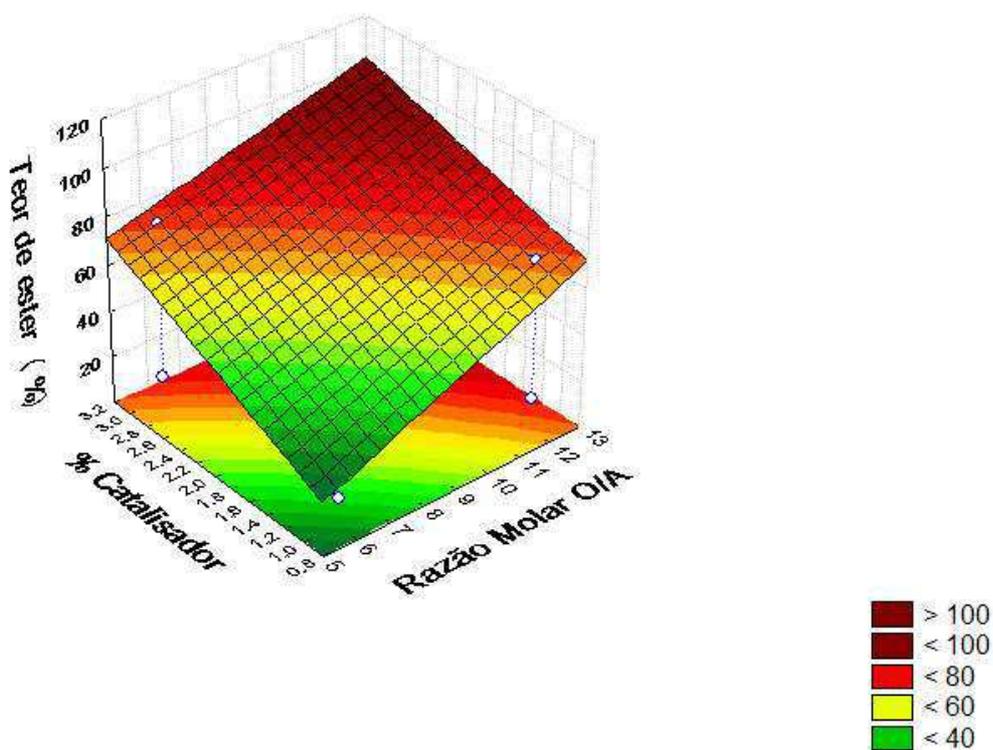


Para verificar a relação existente entre os fatores que influenciam no processo de produção de biodiesel, foram geradas superfícies de resposta para definir as condições mais adequadas para se obter o máximo da resposta teor de ésteres. A superfície resposta ilustra bem o efeito das três variáveis e as suas interações. Desta forma, uma vez que foi identificado

que a temperatura foi a variável que possui maior influência sobre a resposta, foi fixado o valor de máximo de 160°C para a elaboração da superfície de resposta apresentada na Figura 4.20. Observou-se que elevando a variável razão molar óleo:álcool e a quantidade de catalisador, obtêm-se uma tendência na elevação da resposta teor de éster, alcançando um valor de 100% quando tem-se uma razão molar de 1:13, e uma quantidade de catalisador de 3,2%.

Este comportamento foi verificado por Sanches et al. (2014), onde realizou um planejamento experimental para verificar a influência das variáveis tempo, razão molar e quantidade de catalisador, empregando o catalisador K- γ Al₂O₃ na transesterificação do óleo de soja refinado. Os autores observaram que quanto maior foi a razão molar, maior foi o rendimento em ésteres, e isto ocorreu devido ao deslocamento do equilíbrio da reação na direção da formação de mais produtos. Foi observado também que a concentração do catalisador sólido influenciou de forma positiva no rendimento em ésteres, contudo seu efeito foi um pouco menor do que o encontrado para a razão molar. De acordo com a superfície de resposta plotada, o valor máximo de rendimento em ésteres (93%) foi alcançado quando a razão molar metanol:óleo esteve em seu valor máximo (7:1) e quando o percentual de catalisador sólido foi 5%, para um tempo fixo de 3 horas.

Figura 4.20 - Superfície de resposta para o teor de éster (%) em função do percentual de catalisador e razão molar óleo:álcool, quando a temperatura é fixada em 160°C.

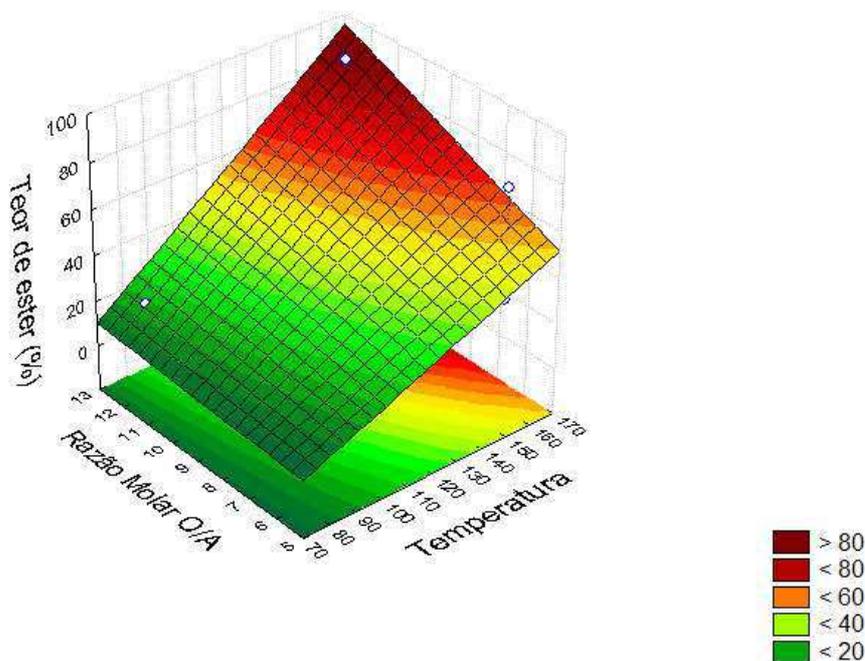


Na Figura 4.21 pode ser observado a superfície de resposta, que representa a relação entre os fatores temperatura e razão molar óleo:álcool. A partir da análise verificou-se que a resposta teor de éster aumenta gradualmente com a elevação da temperatura quando a razão molar encontra-se no seu nível mais baixo, no entanto, quando a razão molar óleo:álcool é fixada no valor de 1:12, a resposta aumenta acentuadamente com a elevação da temperatura, indicando uma tendência para se obter maiores valores de teor de éster quando a temperatura alcança 160°C.

Silva e Neto (2013) relatam que um excesso de metanol conduz a uma diminuição da viscosidade da mistura, facilitando a movimentação entre reagentes e catalisador, conduz a um aumento na transferência de massa e consequentemente em uma maior conversão em ésteres. Segundo Santos et al. (2014) um valor elevado de teor de ésteres pode ser obtido quando a razão molar e a quantidade de catalisador aumentam no meio reacional, visto que estes fatores influenciam positivamente na resposta. O aumento na quantidade de catalisador também conduz a um aumento no teor de ésteres, visto que acarreta em um aumento na quantidade de sítios ativos. No entanto, um excesso de catalisador pode acarretar em distúrbio na mistura óleo-metanol-catalisador.

Buasri et al. (2012) avaliaram a transesterificação do óleo de cozinha usado utilizando o catalisador KOH suportado em carvão ativado de coco. A condição ótima de processo foi obtida com a temperatura fixa de 60°C e razão molar óleo:álcool de 1:25 obteve-se um teor de ésteres de 86%. Os autores verificaram que um aumento da temperatura acima do valor ótimo causou um decréscimo no teor de éster, que foi relacionado ao tipo de reator utilizado, reator de leito fixo. Para o fator razão molar, observou-se que ao aumentar a razão molar acima de 1:25 aumentava o teor de éster, no entanto, o incremento no aumento da resposta era muito pequeno, e a partir de um ponto de vista econômico verificou-se que não era necessário investir neste tipo de gasto quando o rendimento não é vantajoso.

Figura 4.21 - Superfície de resposta para teor de éster (%) em função da temperatura (T) e da razão mola óleo/álcool, fixando a quantidade de catalisador em 2%.

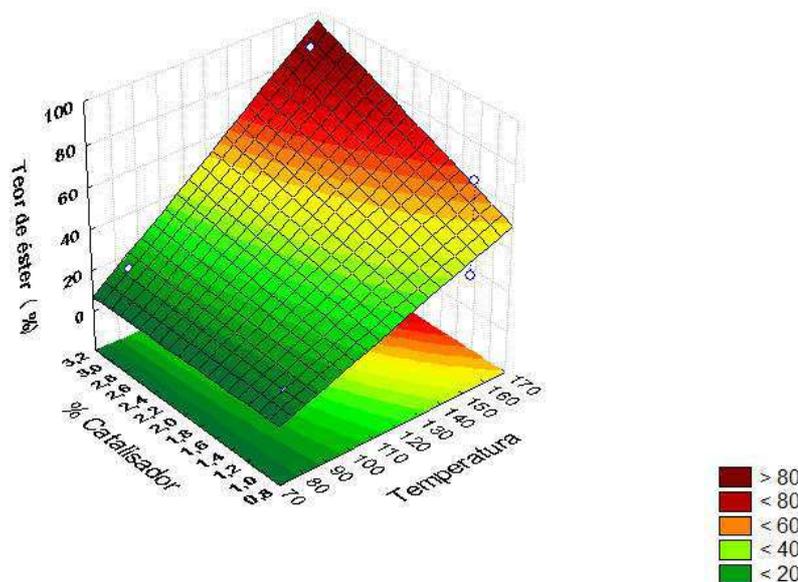


Observou-se na Figura 4.21, a superfície de resposta para os fatores temperatura e quantidade de catalisador sobre a resposta teor de éster, e neste indica uma tendência de maiores valores de conversão, acima de 90%, podem ser obtidos quando a temperatura é de 160°C, razão mola óleo/álcool em 1:12 e 3,2% de catalisador.

Samart et al. (2015), a partir do planejamento experimental fatorial completo, observou o efeito que os fatores quantidade de catalisador, tempo de reação, temperatura e razão molar obtiveram sobre a resposta teor de éster ao se empregar o catalisador sólido ácido $\text{SO}_3\text{H-MCM-41}$ na transesterificação do óleo da semente da seringueira. Os resultados indicaram que fixando o tempo de reação de 30 horas, houve um aumento no teor de éster a medida que a temperatura e o percentual de catalisador aumentou em conjunto, alcançando o máximo de 81,9% de conversão. Esse aumento no teor de éster com o aumento do fator % de catalisador está relacionado segundo Xie e Zhao (2014) que utilizou o catalisador $\text{CaO-MoO}_3\text{-SBA-15}$, ao aumento da disponibilidade de sítios cataliticamente ativos, quantidades insuficientes conduzem a uma conversão incompleta dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos. No entanto, os autores relatam que um aumento na quantidade de catalisador acima do valor ótimo encontrado por acarretar no decréscimo da conversão em biodiesel, visto que, uma elevada concentração torna a mistura reacional muito viscosa e com isso uma certa

quantidade de catalisador pode permanecer não utilizado devido a resistência a transferência de massa e conseqüentemente reduzir a conversão em biodiesel.

Figura 4.22 - Superfície de resposta para teor de éster (%) em função da temperatura (T) e percentual de catalisador, fixando a razão molar óleo/álcool em 1:12.



O efeito do fator temperatura na variável resposta na catalise heterogênea está relacionada ao fato da reação de transesterificação ser de natureza endotérmica, e como consequência favorece ao um aumento na velocidade de reação com o aumento da temperatura, conduzindo a um aumento na colisão entre os reagentes e moléculas, melhorando desta forma a transferência de massa entre o sistema metanol-óleo-catalisador (FARROQ et al., 2014). Yan et al. (2011) empregou um complexo metálico Fe-Zn na esterificação do ácido oleico sob as condições reacionais de 16:1 de razão molar álcool/óleo, 3% de catalisador e 8 horas de reação. Os autores observaram que a 170°C obtiveram uma conversão de 98%, no entanto, em reações acima desta temperatura foi observado que a conversão em ésteres decresceu. Um aumento da temperatura dentro de um determinado intervalo ajudou na dissolução do óleo no metanol, acelerando o movimento das moléculas no sistema, no entanto, experimentos realizados acima desta temperatura de 170°C acarretou na vaporização do metanol e conduziu a alguma reação secundária como a exemplo a polimerização do óleo acarretando na diminuição da conversão em metil ésteres.

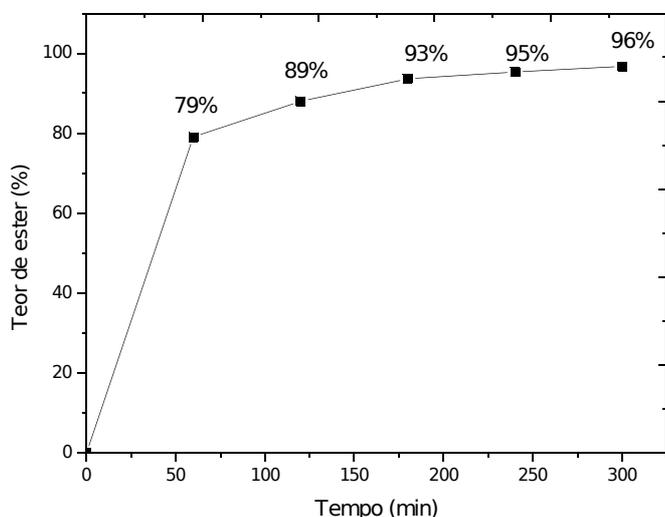
4.5 Acompanhamento cinético da reação simultânea de esterificação e transesterificação

Para avaliar a atividade do catalisador MoO_3/CA com o tempo, uma reação foi realizada coletando-se amostras da mistura reacional ao longo do tempo.

A partir da Figura 4.23 observou-se que o teor de éster aumentou de 79% para 88% com o aumento do tempo de reação de 1 para 2 horas, chegando a 93% com 3 horas de reação, ou seja, um aumento de apenas 6% neste intervalo de tempo. Verifica-se então, que após 3 horas de reação um equilíbrio é alcançado, visto que o teor de éster aumenta apenas um pouco (2%) nos tempos seguintes de 4 e 5 horas (95 e 96%). Segundo Lu et al. (2010), isto pode ser explicado devido ao fato a reação de transesterificação entre o óleo e o metanol ser reversível, e longos tempos de reação pode acarretar na reação de hidrólise do metil ésteres, e assim começa a gerar mais ácidos graxos livres e água.

Buasri et al. (2012a) empregou o catalisador KOH suportado em carvão ativado na síntese de biodiesel do óleo de cozinha usado e verificou que com 2 horas de reação obteve-se 86% de teor de ésteres, e no intervalo de tempo de 2,5 h a 3 h a conversão aumentou muito pouco. Essa pequena conversão em ésteres também foi verificada por Buasri et al. (2012b) onde ao empregar o catalisador CaO /carvão ativado, a 60°C e razão molar de 25:1, observou um teor de ésteres de 60% com 4 horas de reação e a partir de 6 horas de reação este valor no aumento da conversão foi muito pequeno. Ainda conforme o autor, logo tempo de reação para pouco aumento no teor de ésteres não é economicamente viável.

Figura 4.23 - Acompanhamento cinético para a reação simultânea de esterificação/transesterificação do óleo de algodão ao longo do tempo de reação.



Farroq et al. (2014), observou a conversão do óleo de cozinha usado em metil ésteres ao longo de um tempo de reação de 7 horas, com 5% do catalisador carvão ativado, temperatura de 65°C e razão molar de 15:1. Os resultados demonstraram que o teor de ésteres aumentou a medida que o tempo de reação foi crescendo até o tempo de 4 horas, onde foi verificado a máxima conversão de 85%, após isto não foi observado nenhum aumento significativo, tornando-se quase constante o teor de ésteres. Para Yan et al. (2011), o teor máximo de éster de 98% foi alcançado após 8 horas de reação, onde foi observado o equilíbrio da reação.

Conforme observado nos trabalhos citados acima, e discutido por Brum et al. (2011), longos tempos de reação se apresenta como uma característica em comum para catalisadores heterogêneos. No entanto, para o catalisador MoO₃/CA foi observado boas conversões em tempo moderado de reação (2 horas), o que representa alta atividade catalítica para a esterificação e transesterificação simultânea de ácidos graxos e triglicerídeos presentes em óleos semi-refinados ou óleos ácidos. Este tipo de catalisador suportado pode ser avaliado quanto a sua utilização em regime contínuo, como a exemplo do trabalho de Baroutian et al. (2011) onde utilizou uma membrana tubular de TiO₂/Al₂O₃ como reator, e dentro deste, foram inseridas as partículas do catalisador sólidos KOH suportado em carvão ativado. E a partir da metodologia da superfície de resposta identificou que uma conversão de 94% foi obtida a

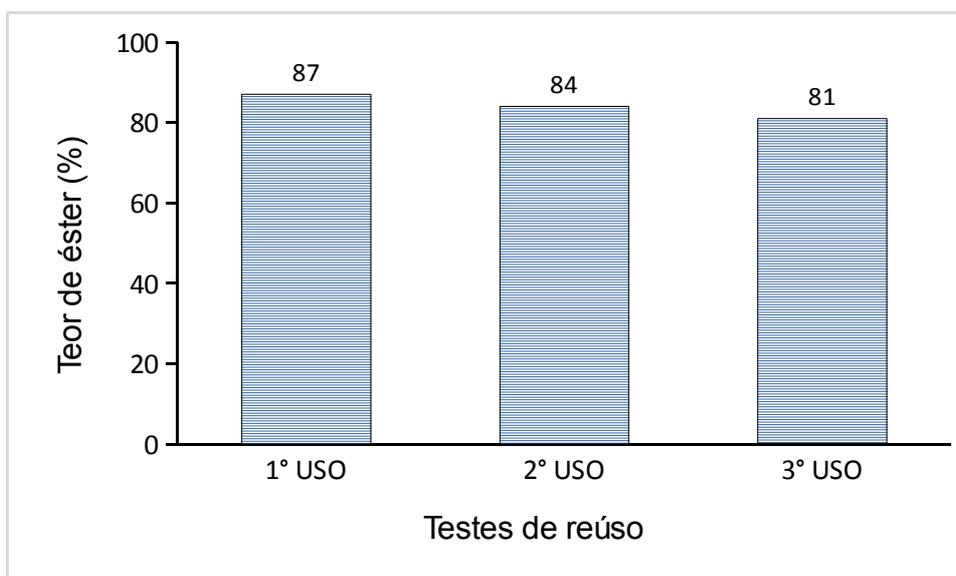
70°C, 154,04g de catalisador por unidade de volume e uma velocidade de circulação de 0,21 cm/s.

4.6 Ensaio de reuso do catalisador

O reciclo do catalisador é um dos fatores importantes na propriedade de um catalisador sólido, e este reuso em vários ciclos sucessivos de reação é de grande interesse econômico e operacional (ALCANIZ-MONGE et al., 2013) de forma a diminuir os custos do processo de produção de biodiesel. Para avaliar a eficiência deste catalisador, três sucessivos experimentos foram realizados utilizando o catalisador MoO_3/CA , sob melhores condições operacionais determinadas a partir do planejamento experimental de 3% de catalisador, razão molar 13:1, temperatura de 160°C e tempo de reação de 2 horas. Após cada reação o catalisador utilizado foi separado do meio reacional, lavado com metanol, seco em estufa, para em seguida ser reutilizado em novo ciclo com novos reagentes inseridos ao reator. O teor de éster obtido para os ciclos de reuso é apresentado na Figura 4.24.

Observou-se que a atividade catalítica decresceu após cada ciclo de reuso. No primeiro reuso observou-se um decaimento de 3% em relação ao teor de éster alcançado na primeira reação, e no terceiro reuso foi observado um decaimento de 7% em relação ao teor de éster alcançado no primeiro ciclo. Desta forma, o catalisador MoO_3/CA possui uma estabilidade relativamente elevada e pode ser potencialmente reutilizado.

Figura 4.24 - Atividade catalítica (% teor de éster) do catalisador MoO_3/CA após ciclos de reuso.



Contudo, o decaimento no teor de éster observado em cada ciclo de reuso foi identificado por diversos pesquisadores (KULKARNI et al., 2006; BAROUTIAN et al., 2011; BUASRI et al., 2012; FAROOQ e RAMLI, 2015), e na catalise heterogênea, este decréscimo na atividade catalítica pode estar relacionado a diversos fatores, tais como: (i) lixiviação do catalisador suportado para o meio reacional, (ii) inacessibilidade dos reagentes aos sítios ativos presentes no poros (obstrução dos poros) e (iii) desativação dos sítios ativos (ALCANIZ-MONGE et al., 2013). Farroq e Ramli (2015) realizou ensaios de reutilização de catalisador sólido (carvão ativado oriundo de ossos de frango) em óleo de cozinha usado, sob as condições de 5% de catalisador, razão molar álcool:óleo de 15:1, 65 °C e tempo de 4 horas de reação em cada ciclo de reuso. Os autores observaram excelente atividade até o quarto ciclo de reuso, obtendo 89% no primeiro uso e 79% de teor de ésteres no quarto ciclo. Segundo os autores, o decréscimo no teor de ésteres após cada ciclo de reuso foi atribuído a deposição do óleo que não reagiu, do biodiesel ou do glicerol sobre os sítios ativos presentes na superfície do catalisador.

Buaris et al. (2012) realizou quatro ciclos de reuso do catalisador KOH suportado em carvão ativado na transesterificação do óleo de cozinha usado a 60°C e razão molar álcool:óleo de 25:1. Os autores observaram que no primeiro uso obtiveram um teor de éster de 85% e não exibiu nenhuma diminuição neste resultado abaixo de 80% até o quarto reuso, demonstrando assim, que o catalisador apresentou alta estabilidade e capacidade de reutilização para a transesterificação sem perda de sua atividade catalítica durante a reação. E essa pequena perda é um fator importante na capacidade de reutilização do catalisador.

Para os autores Baroutian et al. (2011) que utilizou o catalisador KOH suportado em carvão ativado o decaimento na atividade do catalisador ao longo de três ciclos de reuso foi devido a lixiviação dos sítios ativos para o meio reacional, oriundo da interação entre as espécies potássio e a superfície do carvão ativado. Ainda conforme os autores, esse decaimento pode ser atribuído a lixiviação da fase ativa na fase alcoólica devido à quebra das ligações e formação do K^+ e do CH_3O^- .

Para avaliar a lixiviação do catalisador metálico no meio reacional foi realizado um teste em branco (sem catalisador) nas condições operacionais selecionadas no planejamento de experimentos, e a partir da cromatografia do produto obtido observou-se que o teor de éster foi de 26,4%. Nas mesmas condições operacionais de reação, foi realizado o teste com o

sobrenadante da mistura metanol e catalisador MoO_3/CA , descrito no item 3.8 sobre o ensaio de reutilização. Após a reação e a análise de cromatografia, verificou-se que o teor de éster foi de 32,3%, resultando em uma diferença de 18% entre o teste sem catalisador e o teste com o lixiviado, comprovando que ocorreu uma lixiviação do catalisador metálico para o meio reacional.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e das discussões realizadas, pode-se concluir que:

- O carvão ativado comercial apresentou elevada área superficial, ideal para ser empregado como suporte.
- Catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ e $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ apresentaram-se poucos ativos para a reação simultânea de esterificação/transesterificação, fator atribuído a sua baixa acidez, identificado pela titulação de Boehm.
- O catalisador sólido MoO_3 suportado em carvão ativado foi o que apresentou maior atividade para síntese de biodiesel a partir do óleo de algodão semirefinado em condições operacionais a temperatura de 140°C e 2 horas de reação.
- Titulação de Boehm e os espectros de FTIR identificaram que o catalisador MoO_3/CA apresentou maior quantidade de sítios ácidos que favoreceram a reação simultânea de esterificação dos ácidos graxos livre e transesterificação dos triglicerídeos.
- A variável de maior influência segundo o planejamento de experimentos foi a temperatura, favorecendo de forma positiva a resposta teor de ésteres.
- A partir das superfícies de resposta geradas identificou-se a tendência das melhores condições operacionais quando se utiliza o metanol como álcool, como: razão óleo:álcool de 1:13, concentração de catalisador de 3,2% e temperatura de 160°C e tempo de 2 horas.
- O acompanhamento cinético nas melhores condições reacionais determinou tempo aproximado de 3 horas para atingir o equilíbrio, após este tempo não há aumento significativo no teor de éster.
- Nos testes de reuso o catalisador MoO_3/CA apresentou alta estabilidade sem perda apreciável de atividade catalítica durante três ciclos de reuso.
- A atividade catalítica do material MoO_3/CA não foi afetada pela presença de AGL, sendo útil para ser empregado na produção de biodiesel com óleos semirefinado, colaborando assim na redução dos custos de produção de biodiesel.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as propriedades físico-químicas do biodiesel para verificar se está dentro das especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
- Determinar o teor de metal no biodiesel após a reação;
- Realizar análises de caracterização no catalisador após seu uso;
- Realizar estudo em processo contínuo em reator de leito fixo;
- Avaliar o emprego do catalisador em óleo residual de fritura;
- Estimar o custo de produção de uma planta de biodiesel operando com o uso de catalisadores heterogêneos e em regime contínuo;

REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, Ahmad; Ghobadian, Barat; Omidkhah, Mohammad Reza; Najafi, Gholamhassan. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**. v. 63, p. 138–148, 2012.

ABRAPA – **A cadeia do algodão Brasileiro: Desafios e estratégias**. 2011/2012.

ABREU, Icaro F.; SANTOS, Arnaud Victor dos; MALTA, Marcos. Síntese química e caracterização de nanohíbridos constituídos de e trióxido de molibdênio/polianilina (MoO₃/PAni). **36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. 2012.

ACRES, G. J. K.; KEMBALL, C.; DOWDEN, D. A.; BIRD, A. J.; JENKINS, J. W.; KING, F. **The design and preparation of supported catalysts**. Volume 4, ISBN: 978-1-84755-316-4, 1981.

ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 345-367, 1996.

AGENCIA BRASIL – **o consumo global de energia vai crescer**. Revista Exame INFO. Novembro, 2011. Disponível em: <<http://memoria.ebc.com.br/agenciabrasil/noticia/2011-11-09/consumo-global-de-energia-vai-crescer-mais-de-30-nos-proximos-25-anos-preve-agencia-internacional>>. Acesso em: dez. 2011.

AHMAD, Mushtaq; KHAN, Mir Ajab; ZAFAR, Muhammad; SULTANA, Shazia. **Biodiesel from Non Edible Oil Seeds: a Renewable Source of Bioenergy. Economic Effects of Biofuel Production**. InTech. ISBN: 978-953-307-178-7, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/economic-effects-of-biofuel-production/biodiesel-from-non-edible-oil-seeds-a-renewable-source-of-bioenergy>>. Acesso em: jul. 2011.

AJANI, A. O.; AGARRY, S. E.; AWORANTI, O. A. Statistical Optimization of Process Variables for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. **British Biotechnology Journal**. v. 3, n. 2, p. 116-132. 2013.

ALBUQUERQUE, Fábio Aquino de; Beltrão, Napoleão E. de Macedo; VALE, Dalfran Gonçalves. **Análise Energética do Algodoeiro na Agricultura Familiar em Diferentes Regiões nos Estados do Ceará e do Mato Grosso do Sul**. EMBRAPA, Nov. 2007.

ALBUQUERQUE, Mônica Castelo Guimarães. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis**. Tese Doutorado. Universidade Federal do Ceará, 2008.

ALCANIZ- MONGE, Juan; TRAUTWEIN, Guido; MARCO-LOZAR, Juan Pablo. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbono fibers. **Applied Catalysis A: General**. v. 468, p. 432-331, 2013.

ALLWAR, A. B.; NAWI, M. A. B. M. Textural Characteristics of Activated Carbons Prepared from Oil Palm Shells Activated with $ZnCl_2$ and Pyrolysis Under Nitrogen and Carbon Dioxide. **Journal of Physical Science**. v. 19, p. 93–104, 2008.

ALLWAR, A. Characteristics of Micro- and Mesoporous Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons Produced by Oil Palm Shell. **International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences (ICEES'2012)**. Bangkok, march 17-18, 2012.

ALHASSANA, Fatah H.; YUNUSC, Robiah; Umer Rashidc, Kamaliah Siratb, Aminul Islama, H.V. Leea, Yun H. Taufiq-Yap. Production of biodiesel from mixed waste vegetable oils using Ferric hydrogen sulphate as an effective reusable heterogeneous solid acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**. Volume 456, 10 April 2013, Pages 182–187.

ALVES, Melquizedeque Bento. **Desenvolvimento de sistemas catalíticos para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevados teores de ácidos graxos**. Tese Doutorado. Universidade de Brasília. 2011.

ANP, 2011 – **A ANP e o Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=46827&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1320522040028>> Acesso em 13/11/2011.

ANP, 2013 - **Boletim mensal de biodiesel**. Agosto de 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=63306&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1358019130528>>. Acesso em: Ago/ 2013.

ANP, 2014 - **Boletim mensal de biodiesel**. Dezembro de 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73584&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1422212302154>>. Acesso em: Jan/ 2014.

ANP, 2015 - **Boletim mensal de biodiesel**. Setembro de 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>

pg=77873&m=biodiesel&t1=&t2=biodiesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&1445806181641>.
Acesso em: Set/ 2015.

ANWAR, Nur Sharina Bintin. **Application of Thaguchi method in the optimization of biodiesel production from waste cooking oil using MoO₃/SiO₂ catalysts.** University Putra Malaysia. Dissertação de mestrado. 2014.

ANTUNES JUNIOR, Adalicio Uzeda. **Síntese e Aplicação de catalisadores do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 na esterificação de óleo de soja.** Monografia Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-25/ANP). Campina Grande, 2015.

APROBIO – **Associação dos produtores de biodiesel do Brasil.** Julho, 2014. Disponível em: <http://www.aprobio.com.br/noticia_new.aspx>. Acesso em: Dez. 2014.

ARANSIOLA, Elizabeth Funmilayo; DARAMOLA, Michael Olawale; OJUMU, Tunde Victor; AREMU, Mujidat Omolara; LAYOKUN, Stephen kolawole; SOLOMON, Bamidele Ogbe. **Nigerian Jatropha Curcas Oil Seeds: Prospect for Biodiesel Production in Nigeria.** International Journal of Renewable Energy Research. v. 2, n. 2, 2012.

ARAÚJO, Francisca Diana da Silva; MOURA, Carla Verônica Rodarte de; CHAVES, Mariana Helena. Caracterização do Óleo e Biodiesel de Pinhão-Manso (*Jatropha Curcas* L.). In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2007, Brasília, DF. v. 1. p. 1-6, 2007. Disponível em: <http://200.75.42.3/sitioweb/Documento/JatrophaContrataciones/CARACTERIZACIONES-ACEITE.pdf>. Acesso em: Nov. 2007.

ARAÚJO, Henrique Lago Araújo. **Potencial de utilização de carvão ativado como suporte catalítico na decomposição de óxido nitroso (N₂O).** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia. 2006.

ARAÚJO, Paulo H. L.; ROCHA, Eliseu R.; JESUS, Luis F. F. da S.; SOUZA, Ednaldo C.; ANDRADE, Heloysa M. C. Andrade. **Influência das propriedades texturais do carvão ativado usado como suporte em catalisadores para a decomposição de N₂O.** 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2006.

AUER, E.; FREUND, A.; PIETSCH, J.; TACKE, T. **Carbons as supports for industrial precious metal catalysts.** Applied Catalysis A: General. v. 173, p. 259-271, 1998.

AZAGORAR, Ramin. **Production Of Activated Carbon And Its Catalytic Application For Oxidation Of Hydrogen Sulphide.** Tese doutorado. University of Saskatchewan. Canada.

BANCO DE IMAGENS TERRASTOCK. Disponível em: <<http://www.terrastock.com.br/>>. Acesso em: nov. 2012.

BANDOSZ, T.J.; ANIA, C. O. **Surface chemistry of activated carbons and its characterization.** Interface Science and Technology, Chapter 4, 7 (2006) 159-229.

BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, **Journal of American Chemistry Society.** vol. 73, p. 373, 1953.

BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Planejamento e otimização de experimentos.** 2º edição. Editora UNICAMP, 1996.

BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimentos na indústria.** Editora Unicamp, 3º edição, 2007.

BAROUTIAN, Saeid; AROUA, Mohamed K.; RAMAN, Abdul Aziz A.; SULAIMAN, Nik M.N. **A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst.** **Bioresource Technology.** v. 102, p. 1095–1102. 2011.

BELTRÃO, N. E. de M. **O Agronegócio do Algodão no Brasil.** EMBRAPA: Campina Grande-PB, v. 1, 1999.

BELTRÃO, Napoleão E. de Macêdo. **O que fazer com a semente de algodão?** Revista Cultivar Grandes Culturas, n. 17. jun 2000. Disponível em: <<http://www.grupocultivar.com.br/site/content/artigos/artigos.php?id=261>>. Acesso em: out. 2000.

BELTRÃO, Napoleão E. de Macêdo. OLIVEIRA, Maria Isaura Pereira. AMORIM, Marlon Leal Cabral Menezes. **Opções para a Produção de Biodiesel no Semiárido Brasileiro em Regime de Sequeiro: Por Que Algodão e Mamona?** ISSN 0103-0205, Agosto, 2009.

BELTRÃO, Napoleão E. de Macêdo; AZEVEDO, Demóstenes Marcos Pedrosa. **O agronegócio do algodão no Brasil.** Volume 1. Embrapa Informação tecnológica, Brasília, DF, 2008.

BELTRÃO, Napoleão. **Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro**. Portal dia de campo, 2010. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21674&secao=Pacotes%20Tecnol%F3gicos>>. Acesso em: set. 2010.

BERRIOS, M.; MARTIN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTIN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. **Chemical Engineering Journal**. v. 160, p. 473-479, 2010.

BIODIESEL BR, 2012. **Biodiesel no Mundo**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em: jan 2013.

BIODIESEL BR, 2013. **BRJatropha define focos de pesquisa para próximos dois anos**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/jatropha/brjatropha-define-proximos-dois-anos-040113.htm>>. Acesso em jan 2013.

BIODIESEL BR, 2014. **Sócias minoritárias**. Ano 7, n. 42, p. 48. Ago/Set. 2014.

BIRLA, Ashish; SINGH, Bhaskar; UPADHYAY, S.N.; SHARMA, Y. C. **Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell**. Bioresource Technology, v. 106, p. 95-100, 2012.

BAROUTIAN, S.; MOHAMED, K. A.; ABDUL, A. A. Aziz; NIK, M. N. S. **A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst**. Bioresource Technology. v. 102, 1095-1102, 2011.

BLOG BIODIESEL BR. **Biodiesel do Óleo de Pinhão-manso**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/blog/vedana/2006/biodiesel-oleo-pinhao-manso>>. Acesso em: jan. 2012.

BOEHM, H. P. **Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment**. Carbon. v. 40, n. 145. 2002.

BORGES, Fábio Morais; SILVA, Francier Pereira da; CARVALHO, Maria Carolina; FILHO, Antonio Guaberto. **Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado**. In: XII SIMPEP - Bauru, SP, Brasil, 7 a 9 de Novembro de 2005.

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

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M.S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J.P. **Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis:* 82, 70-77. 2008.

BOULIFI, N. El.;BOUAID, A.;MARTINEZ, M.; ARACIL, J. **Process Optimization for Biodiesel Production from Corn Oil and Its Oxidative Stability.** *International Journal of Chemical Engineering.* doi:10.1155/2010/518070. 2010.

BRASIL. Ministério da Integração Nacional. Ministério do Meio Ambiente. Ministério da Ciência e Tecnologia. Portaria Interministerial nº 1, de 09 de março de 2005. **Diário Oficial da União.** Brasília, DF, mar. 2005. Seção 1, p. 41.

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

BRUM, Sarah S.; SANTOS, Valéria C. dos; DESTRO, Priscila; GUERREIRO, Mário César. **Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores.** *Quimica Nova.* v. 34, n. 9, p. 1511-1516. 2011.

BUASRI, Achanai; CHAIYUTA, Nattawut; Vorrada Loryuenyonga; Chao Rodkluma; Techit Chaikwana; Nanthakrit Kumphana; Kritsanapong Jadeea; Pathravut Klinkloma; Wittaya Wittayarounayut. **Transesterification of waste frying oil for synthesizing biodiesel by KOH supported on coconut shell activated carbon in packed bed reactor.** *ScienceAsia.* v. 38, p. 283–288. 2012a.

BUASRI, Achanai; KSAPABUTR, Bussarin; PANAPOY, Manop; CHAIYUT, Nattawut. **Biodiesel production from waste cooking palm oil using calcium oxide supported on activated carbon as catalyst in a fixed bed reactor.** *Korean Journal of Chemical Engineering.* v. 29, n. 12, p. 1708-1712. 2012b.

CADERNO NAE - Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. **Biocombustíveis.** caderno 2. 2005.

CALLEJA, G.; DE LUCAS, Antonio; GRIEKEN, Rafael Van. **Cobalt/HZSM-5 zeolite catalyst for the conversion of syngas to hydrocarbons.** *Applied Catalysis.* v. 68, p. 11-29, 1991.

CALADO, Verônica; MONTGOMERY, Douglas C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro, Editora E-Papers, 2003.

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

CANAKCI, Mustafa. **The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks**. *Bioresource Technology*. 2005. doi:10.1016/j.biortech.2005.11.022.

CARRASCO-MARI, Francisco; MUEDEN, Abdelaziz; CETENO, Teresa A. STOECKLIB, Fritz; MORENO-CASTILLA, Carlos. **Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation**. *Journal of Chemical Society*. v. 93, n. 12, 1997.

CARIOCA, J.O.B.; FRIEDRICH, H.; EHRENBERGER, S. **Biofuels: From Hopes to Reality, Biofuel Production-Recent Developments and Prospects**, ISBN: 978-953-307-478-8, InTech, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/biofuel-production-recent-developments-and-prospects/biofuels-from-hopes-to-reality>>. Acesso em: agost. 2011.

CHARACTERIZATION. **Interface Science and Technology**. Chapter 4, 7 (2006) 159-229.

CHATTOPADHYAY, Soham; KAREMORE, Ankush; DAS, Sancharini; DEYSARKAR, Asoke; SEN, Ramkrishna. **Biocatalytic production of biodiesel from cottonseed oil: Standardization of process parameters and comparison of fuel characteristics**. *Applied Energy*. v. 88, p. 1251–1256, 2011.

CHEN, Guo; FANG, Baishan. Preparation of solid acid catalyst from glucose–starch mixture for biodiesel production. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 2635–2640, 2011.

CHEN, Jen-Jeng; LI, Yu-Ru; XIE, Meng-Zhi; CHIU, Chun-Yen; LIAO, Shao-Wei; LAI, Wen-Liang. Factorial Design of Experiment for Biofuel Production by Isochrysis Galbana. In: **International Conference on Environment, Energy and Biotechnology**. Singapore, 2012.

CHIN, L.H.; ABDULLAH, A.Z.; HAMEEDET, B.H.; Sugar cane bagasse as solid catalyst for synthesis of methyl esters from palmfatty acid distillate. **Chemical Engineering Journal**. v. 183, p. 104–107, 2012.

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.

CODEX. Codex Standard for named vegetable oils. SECTION 2. **Codex Standards for Fats and Oils from Vegetable Sources**, 1999. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/004/y2774e/y2774e04.htm>. Acesso em: jun/ 2012.

CORDEIRO, Claudiney Soares. **Compostos Lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etilica**. (TESE) Programa de pós graduação em química – Universidade Federal do Paraná. 2008.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**. v. 7, n. 4, 2015.

COSTA, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. Embrapa Agroenergia. 2011.

DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L.; RAMPIN, Márcia A. **Biodiesel**: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*. v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DANTAS, Jales Hérmersson. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**. UFPB, 2006.

DEHKHODA, Amir Mehdi; ELLIS, Naoko. Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification. **Catalysis Today**. v. 207, p. 86-92, 2012.

DEHKHODA, Amir Mehdi. **Developing biochar-based catalyst for biodiesel production**. Dissertação de Mestrado. University of British Columbia. 2010b.

DEHKHODA, Amir Mehdi; WEST, Alex H.; ELLIS, Naoko. **Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production**. *Applied Catalysis A: General*. v. 382, p. 197–204, 2010a

DERMIBAS, Ayhan. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*, v. 86, p. 108–117, 2009.

DESHMANE, Vishwanath Ganpat; ADEWUYI, Yusuf Gbadebo. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound. **Fuel**, v. 107, p. 474-482, 2013.

DIAS, Joana M.; ALVIM-FERRAZ, Maria C. M.; ALMEIDA, Manuel F.; DIAZ, José D. Méndez; POLO, Manuel Sánchez; UTRILLA, José Rivera. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. **Fuel**. v. 94, p. 418-425, 2012.

DIAZ, Joana M.; ALVIM-FERRAZ, Maria C. M.; ALMEIDA, Manuel F.; DIAZ, José D. Méndez; POLO, Manuel Sánchez; UTRILLA, José Rivera. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**. v. 85, p. 833–846, 2007.

DI SERIO, Martino; TESSER, Ricardo; LU, Pengmei; SANTACESARIA, Elio. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy and Fuels**. v. 22, p. 207-217. 2008.

DOMINGOS, Anderson Kurunczi. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

DUARTE, Alice. Erro de calculo - Estudo mostra que governo subestimou os desafios de incluir a agricultura família no programa de biodiesel. **Revista Biodiesel BR**, n. 4, ano 4, 2010.

EBB – European Biodiesel Production. **Estatística produção de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/stats.php>>. Acesso em: Ago 2013.

EIA - U.S. Energy Information Administration. **Annual Energy Outlook**, 2013. Disponível em: <<http://www.eia.gov/forecasts/aeo/er/pdf/appa.pdf>>. Acesso em: Ago. 2013.

EMBRAPA - Cultura do Algodão Herbáceo na Agricultura Familiar- Subprodutos do Algodão. **Sistemas de Produção**. ISSN 1678-8710. Versão Eletrônica. 2003. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/subprodutos.htm>>. Acesso em: agost. 2003.

ENDALEW, Abebe K.; KIROS, Yohannes; ZANZI, Rolando. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). **Energy**. v. 36, p. 2693-2700. 2011b.

ENDALEW, Abebe K.; KIROS, Yohannes; ZANZI, Rolando. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**. v. 3, n. 5, p. 3787-3809, 2011a.

FAN, Xiaohu; WANG, Xi; CHEN, Feng. Biodiesel Production from Crude Cottonseed Oil: An Optimization Process Using Response Surface Methodology. **The Open Fuels & Energy Science Journal**. v. 4, p. 1-8, 2011.

FARIA, Ivan Dutra; PEIXOTO, Marcus; MORAIS, Paulo de; SOUZA, Raphael Borges Leal de Souza. A utilização de óleo vegetal refinado como combustível – aspectos legais, técnicos, econômicos, ambientais e tributários. **Centro de estudos da consultoria do senado**, 2010.

FAROOQ, Muhammad. RAMLI, Anita. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. **Renewable Energy**. n. 76, p. 362 – 368.

FGV – Painel FGV, 5ª edição. **Petróleo continuará a dominar a matriz energética mundial nas próximas décadas**. Publicado em: 07-04-2013. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/projetos/painelfgv/mat/mat14.asp>>. Acesso em: Ago 2013.

FIGUEIREDO, José Luis; RIBEIRO, Fernando Ramôa. **Catálise Heterogênea**. 2ª Edição. 2007.

FERNANDES, Jandilson Soares. **Catalisadores de Paládio suportado em carvão ativado para a produção de biocombustíveis**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Química, 2011.

FERNANDES, Lopes Fabiana. **Carvão de endocarpo de coco baia ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor de água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção do íon cloreto**. Programa de pós-graduação em Química. 2008.

FRAGA, Antônio Carlos. **Múltiplos usos do algodão: fibra, óleo e energia**. Infoteca EMBRAPA. Disponível em: <www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/276836/1/DOC201.pdf>. Acesso em: Set. 2015.

FREITAS, Rosiane de Freitas. **Impostos e Incentivos: Qual a melhor relação?** Revista Biodiesel BR. n. 19, Out/Nov 2010.

G1 MT - **Caroço de algodão tem valorização de 34% enquanto pluma sofre queda.** 2012. Disponível em: <<http://g1.globo.com/mato-grosso/noticia/2012/08/caroco-de-algodao-tem-valorizacao-de-34-enquanto-pluma-sofre-queda.html>>. Acesso em: 30/01/2013.

GALVÃO, Luzia Patricia Fernandes de Carvalho; BARBOSA, Marcela Nascimento; ARAÚJO, Antonio Souza; FERNANDES JUNIOR, Valter José. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Química Nova**. v. 35, n. 1, p. 41-44, 2012.

GAN Mengyu; PAN Deng; MA Li; HONG Jianbing. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ Catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 17, p. 83-87, 2007.

GIOIELLI, Luiz Antonio. Óleo e gorduras vegetais: composição e tecnologia. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v. 5, n. 2, 1996.

GOMES, Cinthia; SALDANHA, Núria. Biodiesel estimula a soja. **Revista BiodieselBR**. n. 19, p. 45, Out/Nov, 2010.

GORGULHO, Honório F.; MESQUITA, João P.; GONÇALVES, Filomena; PEREIRA, Manoel Fernando R.; FIGUEIREDO, José L. **Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption.** **Carbon**. v. 46, p. 1544-1555, 2008.

GOYAL, Prerna; SHARMA, M.P.; JAIN, Siddharth. Optimization of Esterification and Transesterification of High FFA Jatropha Curcas Oil Using Response Surface Methodology. **Journal of Petroleum Science Research**. v. 1, p. 36-43, 2012.

GUIMARÃES, Ivanete da Silva. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo do coco da baía com soluções de HNO_3 e uma investigação sobre o método de boehm.** Dissertação Mestrado. UFPB. 2006.

GUI, M. M.; LEE, K.T.; BHATIA, S.; **Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. wasteedible oil as biodiesel feedstock.** **Energy**. v. 33, p. 1646-53, 2008.

GUO, Feng; XIU, Zhi-Long; LIANG, Zhi-Xia. Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst. **Applied Energy**. v. 98, p. 47-52, 2012.

GUO, Feng;FANG, Zhen. **Biodiesel Production with Solid Catalysts, Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies**, ISBN: 978-953-307-713-0, InTech. 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-and-processing-technologies/biodiesel-production-with-solid-catalysts>>. Acesso em: Nov. 2011.

HAMEED, B. H.; GOH, C. S.; CHIN, L. H. Process optimization for methyl ester production from waste cooking oil using activated carbon supported potassium fluoride. **Fuel Processing Technology**. v. 90, n. 12. 2009.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques:A review. **Fuel Processing Tecnology**. v. 90, p. 1502-1514, 2009. Disponível em: <<http://info.abril.com.br/noticias/tecnologias-verdes/consumo-global-de-energia-vai-crescer-09112011-42.shl>>. Acesso em: jul 2012.

ILGEN, Oguzhan. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 452-455, 2011.

ISLAM, Aminul; TAUFIQ-YAPB, Yun Hin; CHUA, Chi-Ming; CHAN, Eng-Seng; RAVINDRA, Pogaku. **Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel. Production**. Process Safety and Environmental Protection. 2012. doi:10.1016/j.psep.2012.01.002.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - **World Energy Outlook**, 2014. Disponível em: < http://www.repsol.com/es_en/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/>. Acesso em: set. 2014.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K. **Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil**. Appl. Catal. B 2008, 85, 86–91.

JANSSEN, Ranier; DOMINIK, Rutz. Biofuel Technology Handbook. **WIP Renewable Energies**. Germany. 2008.

JAYA, N.; ETHIRAJULU, K. Kinetic studies of heterogeneously catalysed transesterification of cottonseed oil to biodiesel. **Journal of environmental research and development**, v. 5, p.689-695, 2011.

JOSHI, Hem Chandra; TOLER, Joe. WALKER, Terry. Optimization of Cottonseed Oil Ethanolysis to Produce Biodiesel - High in Gossypol Content. **Journal of American Oil Chemistry Society**. 2008. DOI 10.1007/s11746-008-1200-7

KALUZA, Ludek; ZDRAZIL, Miroslav. **Carbon-supported Mo catalysts prepared by a new impregnation method using a MoO₃ / water slurry: saturated loading, hydrodesulfurization activity and promotion by Co.** *Carbon*. v. 31, p. 2023 – 2034, 2001.

KASTNER, James R.; MILLERA, Joby; GELLERA, Daniel P.; LOCKLINB, Jason; KEITHC, Lawrence H.; JOHNSON, Tyson. **Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and active carbon.** *Catalysis Today*. 2012. doi:10.1016/j.cattod.2012.02.006.

KAWASHIMA, Ayato; MATSUBARA, Koh; HONDA, Katsuhisa. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 3439–3443, 2008.

KIM, D. J.; LEE, H. I.; YEI, J. E.; KIM, S. J.; KIM, J. M. **Ordered mesoporous carbons: implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan,** *Carbon*, **43: 1868, 2005.**

KINAST, J. A. Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends. **National Renewable Energy Laboratory**. 2003. Disponível em: <www.biofuels.coop/archive/biodiesel_report.pdf>. Acesso em: jun 2011

KISS, Ferenc E.; JOVANOVI, Milenko; BOSKOVIC, Goran C. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**. v. 91, p. 1316–1320, 2010.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. **Manual do Biodiesel**. Editora Edgard Blücher, 2006.

KOH, May Ying; GHAZI, Tinia Idaty Mohd. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15, p. 2240–2251, 2011.

KOUZU, Masato; NAKAGAITOA, Atsuko; HIDAKA, Jyu-suke. Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin. **Applied Catalysis A: General**. v. 405, p. 36-44, 2011.

KOTBAGE, Trupi V. **Synthesis of fine chemicals from renewables using supported metal oxides as catalysts.** Tese de doutorado. CSIR-National Chemical Laboratory. India. 2013

KUMAR, Dinesh; ALI, Amjad. **Transesterification of Low-Quality Triglycerides over a Zn/CaO Heterogeneous Catalyst: Kinetics and Reusability Studies.** *Energy e Fuels*, v. 27, p. 3758-3768, 2013.

KUMAR, A. Arun; AHAMED, K. Riaz; CHANDRASEKARAN, T. **Characterization of Activated Carbon prepared from *Albizia lebbek* by Physical Activation.** *International Journal of Interdisciplinary Research and Innovations*. v. 1, n. 1, p.26-31. 2013.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated insupercritical methanol.** *Fuel*, v. 80, p. 693-698, 2001.

LEE, Dae-Won; PARK, Young-Moo; LEE, Kwan-Young Lee. **Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis.** *Catalysis Surveys from Asia*. v. 13, p. 63-77, 2009.

LEKHAL, Azzeddine; GLASSER, Benjamin J.; KHINAST, Johannes G. **Impact of drying on the catalyst problem in supported impregnation catalysts.** *Chemical Engineering Science*. v. 56, p. 4473-4487, 2001.

LEUNG, Dennis Y. C.; WU, Xuan; LEUNG, M. K. H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** *Applied Energy*. v. 87, p. 1083-1095. 2010.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas.** Volume 1: cinética química aplicada. Editora Edgard Blucher LTDA. 1974.

LIMA, Sirlene Barbosa de. **Preparação de carvões ativados a partir do mesocarpo de coco verde, utilizando diferentes agentes ativadores.** Tese pós graduação em Química. Universidade Federal da Bahia.

LIU, Xiao-Yan; HUANG, Miao; MA, Hai-Long; ZHANG, Zeng-Qiang; GAO, Jin-Ming; ZHU, Yu-Lei; HAN, Xiao-Jin; GUO, Xiang-Yun. **Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process.** *Molecules*. v. 15, p. 7188-7196, 2010.

LOPEZ-RAMON, M.V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. **On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques.** *Carbon*, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

LOTERO, Edgar; LIU, Yijun; LOPEZ, Dora E.; SUWANNAKARN, Kaewta; BRUCE, David A.; GOODWIN JR, James G. **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 44, p. 5353-5363, 2005.

LU, Pengmei; YUAN, Zhenhong; LI, Lianhua; WANG, Zhongming; LUO, Wen. **Biodiesel from different oil using fixed-bed and plug-flow reactors**. *Renewable Energy*. v. 35, n. 1, p. 283–287. 2010.

MA, Fangrui; HANNA, Milford A. **Biodiesel production: a review**. *Bioresource Technology*. v. 70, p. 1-15, 1999.

MANDARINO, José Marcos Gontijo. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Embrapa Soja – Documentos 171. 2001.

MANSOURPOOR, Mojtaba; SHARIATI, Ahmad. Optimization of Biodiesel Production from Sunflower Oil Using Response Surface Methodology. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**. v. 3, p. 1-5, 2012.

MATA, Javier Sáinz-Pardo. **Incorporación de titanio y molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefina**. 300f. Tese (Engenharia Química e Ambiental). Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidade Rey Juan Carlos, Madri, 2007.

MATH, M.C.; KUMAR, Sudheer Prem; CHETTY, Soma V. **Technologies for biodiesel production from used cooking oil** — A review. *Energy for Sustainable Development*. v. 14, p. 339, 2010.

MELERO, J.A.; BAUTISTA, L.F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G. SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R. **Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats**. *Catalysis Today*. v. 195, p. 44-53, 2012.

MELO, Vinicius M.; POUSA, Gabriela P. A. G.; PEREIRA, Mírian S. C.; DIAS, Ingrid M.; SUAREZ, Paulo A. Z. Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 53, 2011.

MEYER, P.; RATANAWILAI, S. B.; SUWANWONG, M. **Application of Ferric Sulfate Loaded on Activated Carbon as Solid Catalyst for Biodiesel Production**. 2008. Disponível em:
<http://phoenix.eng.psu.ac.th/qa/KPR/Research/Rep_Bud52/Ref_4_2_2/17_pimpan131P969F Paper.pdf>. Acesso em jun/2012.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Diagnóstico da produção de biodiesel no Brasil**. 2015. Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_4.pdf>

MOHAMMAD, Saleh Shafeeyan; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; HOUSHMAND, Amirhossein; SHAMIRI, Ahmad Shamiri. **A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 89, p. 143 – 151. 2010.

MORALES-TORRES, Sergio; SILVA, Adrián M. T.; MALDONADO-HÓDAR, Francisco J.; MACHADO, Bruno F.; PÉREZ-CADENAS, Agustín F.; FARIA, Joaquim L.; FIGUEIREDO, José L.; CARRASCO-MARÍN, Francisco. **Pt-catalysts supported on activated carbons for catalytic wet air oxidation of aniline: Activity and stability**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 1105, n 1, p.86-94, 2011.

MKOMA, Stelyus L.; MABIKI, Faith P. **Theoretical and Practical Evaluation of Jatropha as Energy Source Biofuel in Tanzania, Economic Effects of Biofuel Production**. ISBN: 978-953-307-178-7, InTech, 2011. Disponível em:
<<http://www.intechopen.com/books/economic-effects-of-biofuel-production/theoretical-and-practical-evaluation-of-jatropha-as-energy-source-biofuel-in-tanzania>>. Acesso em: jun 2011.

MOCHIDA, Isao; YOON, Seong-Ho; QUIAO, Wenming. Catalysts in Syntheses of Carbon and Carbon Precursors. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 17, p. 1059-1073, 2006.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**. Editora John Wiley & Sons. 5º edição. 2000.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. **Applied statistics and probability for engineers**. Editora John Wiley & Sons. 3º Edição. 2003.

MORALES-TORRES, Sergio; SILVA, Adrián M.T.; MALDONADO-HÓDARA, Francisco J.; MACHADO, Bruno F. **Pt-catalysts supported on activated carbons for catalytic wet air oxidation of aniline: Activity and stability**. Applied Catalysis B: Environmental. v. 105, p. 86-94, 2011.

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**. v. 32, p. 538-542, 2009.

MORENO-CATILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F.; UTRETA-HIDALGO, E.; RIVERA-UTRILLA, J. **Activated Carbons as Adsorbents of SO₂ in Flowing Air - Effect of Their Pore Texture and Surface Basicity**. Langmuir. v.9, p. 1378-1383, 1993.

MORETTO, Eliane; FETT, Roseane. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. Livraria Varela. 1998.

MOTA, Estela Gaspar da Mota. **Utilização de $H_3PW_{12}O_{40}$ Suportado em carvão ativado, produzido a partir de rejeitos de mamona, como catalisador em reações de esterificação e transesterificação**. Dissertação. Universidade Federal de Lavras. Pós-graduação em Agroquímica. 2012.

MUL, Guido; MOULIJN, Jacob A. **Preparation of supported metal catalysts. Supported Metals in Catalysis**. Catalytic Science Series, vol. 5. 2005. Disponível em: <www.icpress.co.uk> e <www.worldscibooks.com/chemistry/p354.html>. Acesso em: jul 2011.

MURUGESAN, C.; UMARANI, T.R.; CHINNUSAMY, M.; KRISHNAN, R.; SUBRAMANIAN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, p. 825–834, 2009.

OLIVEIRA, E.; ALENCASTRO, C. Governo aumenta mistura de biodiesel no diesel a partir de Julho. **Jornal O GLOBO**. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/economia/petroleo-e-energia/governo-aumenta-mistura-de-biodiesel-no-diesel-partir-de-julho-12629355>>. Acesso em: jun. 2014.

NAWARATNA, Gayan; FERNANDO, Sandun D. **Reaction Kinetics of Transesterification with Titanium Alkoxide-Based Phase-Transforming Catalyst**. Industrial Engineering Chemistry Research. v. 52, p. 8392–8398, 2013.

O'BRIEN, Richard D.; JONES, Lynn A.; KING, C. Clay; WAKELYN, Phillip J.; WAN, Peter J. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products - Cottonseed oil**. v. 6, p. 173. 6ª Edição, Editora John Wiley & Sons, Inc. 2005. Disponível em: <http://uqu.edu.sa/files2/tiny_mce/plugins/filemanager/files/4281709/84607_20.pdf>. Acesso em: dez 2011.

PARK, Young-Moo; LEE, Dae-Won; KIM, Deog-Keun; LEE, Jin-Suck; LEE, Kwan-Young. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. **Catalysis Today**. v. 131, p. 238 – 243, 2008.

PATIL, P.D.; DENG, S.; **Optimization of biodiesel production from edible and nonedible vegetable oils**. Fuel. v. 88, p. 1302–6, 2009.

PEREGO, Carlo; VILLA, Pierluigi. **Catalyst preparation methods**. v. 34, p. 281-305, 1997.

PEREIRA, Antonella Venturi. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do diesel por adsorção**. Dissertação Mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia química. Curitiba. 2011.

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

PITOMBEIRA, Kamila. **Algodão piauiense mais produtivo e com alto teor de óleo - BRS 335 e BRS 336 apresentam produtividade em torno de 4,5 mil quilos por hectare e teor de óleo de 28%. Publicado em 26/10/2011**. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=25406&secao=Pacotes%20Tecnol%F3gicos&c2=Algod%E3o>>. Acesso em: 01/11/2011.

PORTAL ACTION - **Superfície de Resposta** - Introdução a modelos de superfície de resposta, 2012. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/content/5-m%C3%A9todo-da-superf%C3%ADcie-de-resposta>>. Acesso em: 04/12/2012

QODAH, Z.; SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 26, n. 1, p. 127-136. 2009.

RAIA, Rodrigo Zunta; ARROYO, Pedro Augusto; PALÁCIO, Pedro Ivo Silva; ZANATTA, Elciane Regina; MARCUCCI, Silvio Miguel Parmegiani; SILVA, Lidiane Sabino da. Impregnação do heteropoliácido 12-tungstofosfórico, $H_3PW_{12}O_{40}$, em carvão. VIII Encontro internacional de produção científica, 2013.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 2-15, 2012.

RAO, B.V.S.K.; MOULI, K. Chandra; RAMBABU, N.; DALAI, A. K.; PRASAD, R. B. N. Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production. **Catalysis Communications**, v. 14, p. 20-26, 2011.

RASHID, Umer; ANWAR, Farooq; KNOTHE, Gerhard. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1157, 2009.

REINOSO, F. Rodriguez; SÁBIO, M. Molina. **Textural and chemical characterization of microporous carbons**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76, p. 271-294, 1998.

REY, A.; M. Faraldos; J.A. Casas; J.A. Zazo; A. Bahamonde; J.J. Rodríguez. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 69–77.

REN – **Renewable Energy Policy Network for the 21th Century**. Global Status Report, 2012. Disponível em: <<http://www.ren21.net/REN21Activities/GlobalStatusReport.aspx>>. Acesso em: 13/01/2013.

RESENDE, Renata M. M. R. **O programa nacional para produção e uso do biodiesel na realidade da agricultura familiar de rio verde – GO**. Dissertação. Programa de pós-graduação em agronegócio. 2015.

ROCHA, Angela M.; SILVA, Marcelo S.; TEIXEIRA, Francisco L. C.; TORRES, Ednildo A. **Biodiesel e Políticas públicas: uma análise crítica do PNPB e das políticas do setor agroenergético no Estado da Bahia**. *Revista de Desenvolvimento econômico*. n. 30, 2014.

RODRIGUES, Fabio. **Entrevista Roberto Rodrigues – Ministro da Agricultura**. n.28, p. 11, Abr/Mai 2012.

RODRIGUES, J. J.; MARINHO, J. C.; EDUARDO, R. S.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Study of the application of Mo/SBA-15 and Ni/SBA-15 catalysts, prepared by microwave heating, in the synthesis of biodiesel. **Brasilian Journal of Petroleum and gas**. v. 9, n. 1, p. 11-18. 2015.

ROSSET, Isac George. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. Dissertação. São Carlos, 2011.

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

[S/A]. **Growing biofuel Market**. Disponível em: <<http://www.evogene.com/evofuel/market-opportunity>>. Acesso em: Jan de 2015.

[S/A]. **Red Birch Energy**, 2015. Disponível em: <<http://redbirchenergy.com/facts.html>>. Acesso em: Jan de 2015.

SAMART, Chanatip; CHAIYA, Chaiyan; REUBROYCHAROEN, Prasert. **Energy Conversion and Management**. v. 51, p. 1428-1431, 2010.

SANKARANARAYANAN, T.M.; PANDURANGANA, A.; BANUB, M.; SIVASANKER, S. Transesterification of sunflower oil over MoO₃ supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**. v. 409, p. 239-247, 2011.

SANI, Yahaya Muhammad. DAUD, Wan Mohd Ashri. AZIZ, A.R. Abdul. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**. n. 470, p.140 – 161, 2014.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G. Martinez; DI SERIO, M.; TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**. v. 195, p. 2-13, 2012.

SANTER, R. A. Van. **Catalysis: An Integrated Approach**. 2^o Edição. Editora Elsevier Science. v. 123, 602p. 2000.

SANTORI, Giulio; DI NICOLA, Giovanni; MOGLIE, Matteo; POLONARA, Fabio. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied Energy**. v. 92, p. 109-132, 2012.

SANTOS, Lucas Samuel Soares dos; CALAND, Lilia Basílio de; MOURA, Edmilsom Miranda de. Síntese, Caracterização e Uso de Catalisadores Heterogêneos na Obtenção de Biodiesel de Babaçu. Síntese, Caracterização e Uso de Catalisadores Heterogêneos. In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, 2007, Brasília, 2007.

SANTOS, Valéria Campos dos. **Produção e aplicação de catalisadores a base de materiais fosfatados em reações de esterificação do ácido oleico**. Dissertação. Universidade Federal de Lavras. Pós-graduação em agroquímica. p. 124. 2012.

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios**. 2^o edição. COPPE/UFRJ, 2013.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; VARGAS, Rogério Matheus Vargas. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 9, p. 199-210, 1998.

SCROCCARO, Karine Isabel. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para a esterificação do ácido esteárico com metanol**. Dissertação Mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia dos materiais. Curitiba, 2009.

SEMWAL, Surbhin; ARORA, Ajay K.; BADONI, Rajendra P.; TULI, Deepak K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 2151, 2011.

SHAH, Krunal A.; PARIKH, Jigisha K.; MAHERIA, Kalpana C. Optimization studies and chemical kinetics of silica sulfuric acid-catalyzed biodiesel synthesis from waste cooking oil. **Bioenergy Resource**. DOI 10.1007/s12155-013-9363-y, 2013.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, p. 1646-1651, 2009.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review**. *Fuel*. v. 87, p. 2355–2373, 2008.

SHARMA, Yogesh C.; SINGH, Bhaskar; KORSTAD, John. **Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review**. *Fuel*. v. 90, p. 1309–1324, 2011.

SHEN, Wenzhong; LI, Zhijie; LIU, Yihong. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, p. 27-40, 2008.

SHU, Qing; ZHANG, Qiang; XU, Guanghui; NAWAZ, Zeeshan; WANG, Dezheng; WANG, Jinfu. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 1002-1008, 2009.

SILVA, Adriano Sant'Ana. **Avaliação de Catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41 na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. Tese Doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande. 2011.

SILVA, Antonio Osimar Sousa da. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese. Programa de recursos humanos da agência nacional do petróleo. 2004.

SILVA, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. **Caracterização de Materiais Catalítico**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. INPE-15252-PUD/198, São José dos Campos, 2008.

SINGH, S.P.; SINGH, D.; Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 200–16, 2009.

SIVASAMY, Arumugam; CHEAH, Kien Yoo; FORNASIERO, Paolo; KEMAUSUOR, Francis; ZINOVIEV, Sergey; MIERTUS, Stanislav. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. [Sustainable Chemistry & Green Chemistry](#). v. 2, p. 278 – 300, 2009.

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

SRIVASTAVA, Anjana; PRASAD, Ram. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 4, p. 111-133, 2000.

STOYCHEVA, Margarita; MONTERO, Gisela. Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies. In: **Tech, ISBN:978-953-307-713-0. 2011**. Disponível em: <http://www.cafebiotecnologico.com.ar/libros/biotecnologia/Biodiesel_-_Feedstocks_and_Processing_Technologies.pdf>. Acesso em: jan 2012.

SUZUTA, T.; TOBA, M.; ABE, Y.; YOSHIMURA, Y. Iron Oxide Catalysts Supported on Porous Silica for the Production of Biodiesel from Crude Jatropha Oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 89, n. 11, p. 1981-1989. 2012.

TAMON, Hajime; POONJARERNSILPA, Chantamane; SANO, Noriaki. Simultaneous esterification and transesterification for biodieselsynthesis by a catalyst consisting of sulfonated single-walled carbonnanohorn dispersed with Fe/Fe₂O₃ nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**. v. 497, p. 145-152, 2015.

TANG, Y.-B.; LIU, Q.; CHEN, F.-Y. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. **Chemical Engineering Journal**. v. 203, n. 0, p. 19-24, 2012.

TERRASTOCK – **Banco de imagens**. Disponível em: <<http://www.terrastock.com.br/default.asp?i=br&p=resultados&q=algod%E3o&n=12>>. Acesso em: julho 2013.

THANH, Le Tu; OKITSU, Kenji; BOI, Luu Van; MAEDA, Yasuaki. **Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review**. *Catalysts*. v. 2, p. 191-222, 2012.

THIRUVENGADARAVI, K. V.; NANDAGOPAL, J.; BASKARALINGAM, P.; BALA, V. Sathya Selva; SIVANESAN, S. **Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production**. *Fuel*. v. 98, p. 1-4, 2012.

TODA, Masakazu; TAKAGAKI, Atsushi; OKAMURA, Mai; KONDO, Junko N.; HAYASHI, Shigenobu; DOMEN, Kazunari; HARA, Michikazu. **Biodiesel made with sugar catalyst**. *Nature*. v. 438, p. 10, 2005.

TRZECIAK, Mário Borges; DAS NEVES, Márcio Blanco; VINHOLES, Patrícia Da Silva; VILLELA, Francisco Amaral. **Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel**. *Informativo ABRATES*. v.18, p. 30-38, 2008.

UMBARKARA, Shubhangi B.; KOTBAGIA, Trupti V.; BIRADARA, Ankush V.; PASRICHAB, Renu Pasrichab; CHANALEA, Jyoti; DONGAREA, Mohan K. MAMEDC, Anne-Sophie; LANCELOT, Christine Lancelot; PAYEN, Edmond. **Acetalization of glycerol using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 310, p. 150–158, 2009.

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

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

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal Molecular Catalysis A: Chemistry**. v. 252, p. 107-12, 2006.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Convers Manage**. v. 48, p. 184–8, 2007.

WORLD ENERGY OUTLOOK, 2014 – **Statistical Review downloads**. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/statistical-review-downloads.html>>. Acesso em: Jan/ 2014.

XIAO, Guomin; GAO, Lijing. First Generation Biodiesel, Biofuel Production-Recent Developments and Prospects. ISBN: 978-953-307-478-8, In Tech, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/biofuel-production-recent-developments-and-prospects/first-generation-biodiesel>>. Acesso em: jan 2012.

XIE, Wenlei; LI, Haitao Li. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 255, p. 1–9, 2006.

XIE, Wenlei; ZHAO, Liangliang. Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**. v. 79, p. 34-42, 2014.

YAN, Fang; YUAN, Zhenhong; LU, Pengmei; LOU, Wen; YANG, Lingmei; DENG, Li. Fe-Zn double-metal cyanide complexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil. **Renewable Energy**. v. 36, p. 2026-2031. 2011.

YAN, Shuli; DIMAGGIO, Craig; MOHAN, Siddharth; MANHOE, Kim; STEVEN, O. Salley; SIMON, K. Y. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Topic in Catalysis**. v. 53, p. 721–736, 2010.

YAN, Shuli; SALLEY, Steven O.; SIMON, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 353, p. 203-212, 2009.

YANG, Qihua; LIU, Jian; ZHANG, Lei; LI, Can. Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis. **Journal of Materials Chemistry**. v. 19, p. 1945-1955, 2009.

YU, Joyleene T.; DEHKHODA, Amir Mehdi; ELLIS, Naoko. Development of Biochar-based Catalyst for Transesterification of Canola Oil. **Energy Fuels**. v. 35, p. 337-344, 2011.

ZACCHERIA, Federica. Challenges and opportunities for heterogeneous catalysis in the biodiesel production. **La Chimica L'Industria**. Agosto, 2009. Disponível em: <http://www.dpm.cnr.it/Biodiesel_Zaccheria_ISTM.pdf>. Acesso em: Agost. 2014.

ZHANG, Junhua; CHEN, Shangxing; YANG, Rui; YAN, Yuanyuan. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**. v. 89, p. 2939–2944, 2010.

ZHANG, Liping; SHENG, Boyang; XIN, Zhong; LIU, Qun; SUN, Shuzhen. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 8144-8150, 2010a.

ZONG, Min-Hua; DUAN, Zhang-Qun; LOU, Wen-Yong; SMITH, Thomas J.; WU, Hong. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. **Green Chemistry**. v. 9, p. 434-437, 2007.