



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓXIDO DE CÁLCIO E
ZIRCONATO DE SÓDIO LIVRE E SUPORTADO EM MATERIAIS
POLIMÉRICOS**

Lorena Michele Oliveira Vaz

Uberlândia – MG

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓXIDO DE CÁLCIO E
ZIRCONATO DE SÓDIO LIVRE E SUPORTADO EM MATERIAIS
POLIMÉRICOS**

Lorena Michele Oliveira Vaz

Orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis (UFU)

Coorientador: Ubirajara Coutinho Filho (UFU)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Uberlândia – MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

V393p
2015

Vaz, Lorena Michele Oliveira, 1988-
Produção de biodiesel utilizando óxido de cálcio e zirconato de
sódio livre e suportado em materiais poliméricos / Lorena Michele
Oliveira Vaz. - 2015.

102 f. : il.

Orientadora: Miria Hespagnol Miranda Reis.

Coorientador: Ubirajara Coutinho Filho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

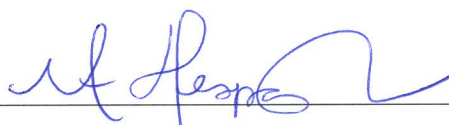
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Catálise
heterogênea - Teses. 4. Catalisadores - Teses. I. Reis, Miria Hespagnol
Miranda. II. Coutinho Filho, Ubirajara. III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LORENA MICHELE OLIVEIRA VAZ
SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
QUÍMICA, EM 23 DE MARÇO DE 2015.

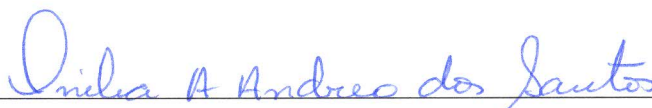
BANCA EXAMINADORA:



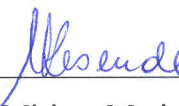
Prof.^a. Dr.^a. Miria Hespanhol Miranda Reis
(Orientadora - PPGEQ/UFU)



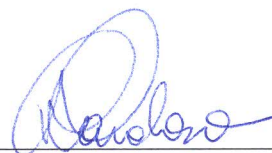
Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
(Coorientador - PPGEQ/UFU)



Prof.^a. Dr.^a. Onelia Aparecida Andreo dos Santos
(DEQ/UEM)



Prof.^a. Dr.^a. Miriam Maria Resende
(PPGEQ/UFU)



Prof.^a. Dr.^a. Vicelma Luiz Cardoso
(PPGEQ/UFU)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por me fortalecer todos os dias.

Aos meus pais, por todo amor a mim dedicado, por acreditarem nos meus sonhos e serem a minha base. Aos meus irmãos, pelo carinho e companheirismo. À minha família pelo apoio e incentivo nesta caminhada.

Aos meus orientadores Prof^a. Dr^a. Miria Hespanhol Miranda Reis e Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho por acreditarem no meu potencial, me orientarem durante este trabalho e serem exemplos de profissionais e dedicarem total paciência e tolerância quanto aos caminhos que a vida tomou ao longo deste trabalho.

A professora Vicelma, pela colaboração e contribuição para o enriquecimento deste trabalho.

Ao corpo docente da FEQUI por todo conhecimento repassado desde a minha formação acadêmica e por contribuírem para o meu crescimento profissional.

Aos amigos e colegas de laboratório conquistados nesta caminhada, por todo apoio prestado, por fazerem a rotina no laboratório sempre agradável e leve, minha gratidão e carinho a todos.

Aos anjos que Deus colocou em meu caminho para prosseguir com esta jornada minhas queridas Maria Inês Martins, Larissa Torrezani e Débora Freitas, as alunas de graduação Cristina, Gabriele e Lara, ao Jario Leal estagiário da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM e demais colegas de trabalho que tiveram papel fundamental na execução da parte experimental deste trabalho.

Ao Herbert que me acompanhou e me apoiou nos momentos em que mais precisei, dedicando todo seu carinho e compreensão.

À CPRM, principalmente as minhas chefes Nilda Pantoja e Liliane Mafra pelo apoio e colaboração nas análises e ensaios realizados em Manaus.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade concedida.

À CAPES, CNPQ e VALE pela oportunidade a mim concedida de fazer parte do programa de pós-graduação e pelo apoio financeiro, sem o qual este projeto não poderia ser realizado.

MUITO OBRIGADA!

“Para aprender a sabedoria e o ensino; para entender as palavras de inteligência; para obter o ensino do bom proceder, a justiça, o juízo e a equidade; para dar aos simples prudência e aos jovens, conhecimento e bom senso. Ouça o sábio e cresça em prudência; e o instruído adquira habilidade para entender provérbios e parábolas, as palavras e enigmas dos sábios. O temor do Senhor é o princípio do saber, mas os loucos desprezam a sabedoria e o ensino.”

Provérbios 1:2-7

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo geral.....	4
2.2. Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Biodiesel no mundo	5
3.2. Biodiesel no Brasil	6
3.3. Síntese do biodiesel.....	9
3.3.1. Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel.....	14
3.3.2. Catalisadores suportados para produção de biodiesel	17
3.3.3. Processo assistido por ultrassom para produção de biodiesel	20
CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.1. Matéria-prima e reagentes.....	24
4.2. Preparação dos catalisadores.....	24
4.2.1. Óxido de cálcio	24
4.2.2. Preparação do óxido de cálcio suportado em polissulfona.....	24
4.2.3. Zirconato de sódio	25
4.2.4. Preparação do zirconato de sódio suportado em poli (vinil álcool).....	25
4.3. Caracterizações dos Catalisadores	27
4.3.1. Difração de raios X.....	27
4.3.2. Área superficial por BET	27
4.4. Aparatos experimentais.....	27

4.5. Condições reacionais para o catalisador CaO	29
4.6. Condições reacionais para o catalisador Na ₂ ZrO ₃	30
4.6.1. Testes de lixiviação do catalisador Na ₂ ZrO ₃	30
4.6.2. Perfis cinéticos da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando Na ₂ ZrO ₃ como catalisador	31
4.6.3. Modelagem do perfil cinético	31
4.6.4. Avaliação da razão molar e quantidade de catalisador para produção de biodiesel utilizando o zirconato de sódio como catalisador.....	33
4.6.5. Recuperação e Reutilização do Catalisador Na ₂ ZrO ₃	34
4.7. Análise dos Produtos Obtidos	35
4.7.1. Teor de ésteres metílicos	35
4.7.2. Viscosidade.....	36
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Matéria-prima.....	37
5.2. Caracterização dos catalisadores.....	38
5.2.1. Análise por difração de raios X	38
5.2.2. Análise da área superficial por BET	40
5.3. Transesterificação do óleo de soja utilizando óxido de cálcio como catalisador.....	41
5.3.1. Avaliação de diferentes configurações de reatores.....	41
5.3.2. Reutilização do CaO livre em reator com agitação ultrassônica (US)	42
5.3.3. CaO suportado em polissulfona.....	43
5.4. Transesterificação do óleo de soja utilizando zirconato de sódio como catalisador.....	45
5.4.1. Lixiviação do zirconato de sódio no meio reacional	45
5.4.1.1. Lixiviação do catalisador livre.....	45
5.4.1.2. Lixiviação do catalisador suportado	45
5.4.2. Perfis cinéticos da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando Na ₂ ZrO ₃ como catalisador	47

5.4.3. Avaliação da razão molar e quantidade de catalisador para produção de biodiesel utilizando Na_2ZrO_3 como catalisador	50
5.4.3.1. Avaliação dos parâmetros para o catalisador livre em agitação magnética (MS).....	51
5.4.3.2. Avaliação dos parâmetros para o catalisador livre em reator com agitação ultrassônica (US)	54
5.4.3.3. Avaliação dos parâmetros reacionais para o catalisador suportado em reator com agitação magnética (MS)	58
5.4.3.4. Avaliação dos parâmetros reacionais para o catalisador suportado em reator com agitação ultrassônica (US)	62
5.4.3.5. Comparação das condições ótimas	66
5.4.4. Reutilização do Na_2ZrO_3 como catalisador para produção de biodiesel	67
5.4.4.1. Reutilização do catalisador livre em reator com agitação magnética (MS) ...	67
5.4.4.2. Reutilização do catalisador livre em reator com agitação ultrassônica (US) .	68
5.4.4.3. Reutilização do catalisador suportado em reator com agitação magnética (MS).....	70
5.4.4.4. Reutilização do catalisador suportado em reator com agitação ultrassônica (US).....	71
5.4.4.5. Comparação das condições de reuso do catalisador	72
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	74
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO I.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Linha do tempo de evolução da legislação do biodiesel no Brasil. (Fonte: Biodieselbr, 2014)	7
Figura 3.2 - Reação de Transesterificação do triglicerídeo com metanol em presença de catalisador (Fonte: Santos, 2009).	10
Figura 3.3 - Separação dos produtos obtidos pela transesterificação do óleo de soja.	13
Figura 3.4 - Banho ultrassônico.....	20
Figura 3.5 - Ultrassom tipo sonda.	20
Figura 3.6 - Representação esquemática dos efeitos de emulsificação do ultrassom na produção de biodiesel (a) sem ultrassom (b) com ultrassom. (Fonte: adaptado de Rokhina et al., 2009).....	21
Figura 4.1 - Esquema de preparação do catalisador suportado	26
Figura 4.2 - Sistema reacional com agitação magnética (MS).	28
Figura 4.3 - Esquema do sistema reacional com agitação magnética (MS).	28
Figura 4.4 - Sistema reacional com banho ultrassônico (US).	28
Figura 4.5 - Esquema do sistema reacional com banho ultrassônico (US).	28
Figura 4.6 - Sistema reacional com recirculação líquida (RL).	28
Figura 5.1 - Difratoograma característico do catalisador CaO.	38
Figura 5.2 - Difratoograma obtido pela análise catalisador Na ₂ ZrO ₃	39
Figura 5.3 - Difratoograma do catalisador Na ₂ ZrO ₃ . (Fonte: Santiago-Torres et al., 2014)	39
Figura 5.4 - Comparativo entre os difratogramas dos dois lotes de Na ₂ ZrO ₃ sintetizados.	40
Figura 5.5 - Sobreposição dos difratogramas dos dois lotes de Na ₂ ZrO ₃ sintetizados.	40
Figura 5.6 - Efeito da configuração do reator na qualidade do biodiesel obtido utilizando catalisador heterogêneo (CaO).	41
Figura 5.7 - % FAME em duas reações consecutivas para CaO recuperado com hexano.	42
Figura 5.8 - % FAME em duas reações consecutivas para CaO recuperado com diclorometano/metanol (93:1).	43
Figura 5.9 - Filme de polissulfona impregnado com CaO.	44
Figura 5.10 - Suporte impregnado com CaO utilizado para transesterificação do óleo de soja.	44
Figura 5.11 - Polissulfona com CaO após a reação em agitação magnética.	44
Figura 5.12 - Polissulfona com CaO após a reação em agitação ultrassônica.	44
Figura 5.13 - Zirconato de sódio suportado em PVA.	46

Figura 5.14 - PVA impregnado com Na_2ZrO_3 utilizado para transesterificação do óleo de soja.	46
Figura 5.15 - Cinética das reações de transesterificação do óleo de soja em reator com agitação magnética (MS) e com agitação ultrassônica (US) com o catalisador livre e suportado em PVA.	47
Figura 5.16 - Ajuste cinético para reação em agitação magnética.	48
Figura 5.17 - Ajuste cinético para reação em agitação ultrassônica.....	48
Figura 5.18 - Superfície de resposta para viscosidade cinemática obtida em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.	52
Figura 5.19 - Superfície de resposta para % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.	52
Figura 5.20 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.	53
Figura 5.21 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.	53
Figura 5.22 - Valor normal probabilístico dos resíduos para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.....	53
Figura 5.23 - Valor normal probabilístico dos resíduos para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.	53
Figura 5.24 - Resíduos em função dos número de observações para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.....	54
Figura 5.25 - Resíduos em função dos número de observações para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.....	54
Figura 5.26 - Superfície de resposta para viscosidade cinemática em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.....	56
Figura 5.27- Superfície de resposta para % FAME em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.....	56
Figura 5.28 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.	57
Figura 5.29 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.	57

Figura 5.30 - Valor normal probabilístico dos resíduos para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.....	57
Figura 5.31 - Valor normal probabilístico dos resíduos para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.	57
Figura 5.32 - Resíduos em função dos número de observações para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.....	58
Figura 5.33 - Resíduos em função dos número de observações para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.	58
Figura 5.34 - Superfície de resposta para viscosidade cinemática em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.	60
Figura 5.35 - Superfície de resposta para % FAME em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.	60
Figura 5.36 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.	61
Figura 5.37 - Valores Preditos em função dos Valores Observados % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.	61
Figura 5.38 - Valor normal probabilístico dos resíduos para a resposta de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.	61
Figura 5.39 - Valor normal probabilístico dos resíduos para a resposta de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.	61
Figura 5.40 - Resíduos em função dos número de observações para resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.	62
Figura 5.41 - Resíduos em função dos número de observações para resultado de % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.....	62
Figura 5.42 - Superfície de resposta para viscosidade cinemática em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.	64
Figura 5.43 - Superfície de resposta para % FAME em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.	64
Figura 5.44 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.	65
Figura 5.45 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para resultado de % FAME em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.	65

Figura 5.46 - Valor normal probabilístico dos resíduos para resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.	65
Figura 5.47 - Valor normal probabilístico dos resíduos para resultado de % FAME obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.....	65
Figura 5.48 - Resíduos em função dos número de observações para os dados obtidos em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.	66
Figura 5.49 - Resíduos em função dos número de observações para resultado em % FAME em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.....	66
Figura 5.50 - Avaliação do efeito da razão molar na transesterificação dos ácidos graxos do óleo de soja refinado para quantidade fixa de catalisador livre inicial igual a 3 % e temperatura igual a 55 °C realizada em reator com agitação magnética (MS).....	68
Figura 5.51 - Transesterificação dos ácidos graxos do óleo de soja refinado para quantidade fixa de catalisador livre inicial igual a 3 % e temperatura igual a 55 °C realizada em reator com agitação ultrassônica (US).	69
Figura 5.52 - Avaliação do efeito da razão molar na transesterificação dos ácidos graxos do óleo de soja refinado para quantidade fixa de catalisador suportado inicial igual a 3% e temperatura igual a 55°C realizada em reator com agitação magnética (MS).....	70
Figura 5.53 - Transesterificação dos ácidos graxos do óleo de soja refinado para quantidade fixa de catalisador suportado inicial igual a 3 % e temperatura igual a 55 °C realizada em reator com agitação ultrassônica (US).....	72
Figura 5.54 - Resumo das condições favoráveis a reutilização do catalisador a 3% (massa de óleo).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Especificação do Biodiesel de acordo com a resolução ANP 45/2014.....	8
Tabela 3.2 - Catalisadores homogêneos empregados para diferentes tipos de óleo.....	12
Tabela 4.1 - Condições reacionais para as diferentes configurações do reator de transesterificação utilizando CaO como catalisador.....	29
Tabela 4.2 - Matriz do PCC para a transesterificação do óleo de soja refinado nas configurações reacionais desejadas.	34
Tabela 5.1 - Caracterização do lote de óleo de soja utilizado nos ensaios.....	37
Tabela 5.2 - Lixiviação do catalisador livre com relação as duas configurações reacionais ...	45
Tabela 5.3 - Lixiviação do catalisador suportado em PVA com relação as duas configurações reacionais.....	46
Tabela 5.4 - Velocidade de reação aparente obtida pela modelagem dos dados experimentais obtidos em reator com agitação magnética.....	49
Tabela 5.5 - Velocidade específica de reação aparente obtida pela modelagem dos dados experimentais obtidos em reator com agitação ultrassônica.	49
Tabela 5.6 - Influência da razão molar e da quantidade de catalisador livre na viscosidade cinemática e no teor de ésteres (FAME) do biodiesel em reator com agitação magnética (MS)	51
Tabela 5.7 - Influência da razão molar e da quantidade de catalisador livre na viscosidade cinemática e no teor de ésteres (FAME) do biodiesel em reator com agitação ultrassônica (US)	55
Tabela 5.8 - Influência da razão molar e da quantidade de catalisador suportado na viscosidade cinemática e no teor de ésteres (FAME) do biodiesel em reator com agitação magnética (MS)	59
Tabela 5.9 - Influência da razão molar e da quantidade de catalisador suportado na viscosidade cinemática e no teor de ésteres (FAME) do biodiesel em reator com agitação ultrassônica (US)	63
Tabela 5.10 - Valores ótimos de razão molar e quantidade de catalisador	66

RESUMO

Um dos processos mais comuns para a obtenção do biodiesel é a transesterificação de óleos ou gorduras, na presença de um álcool de cadeia curta e de um catalisador. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes é relevante na busca de processos alternativos que sejam economicamente viáveis para a produção comercial de biodiesel e para redução de etapas de purificação. Neste trabalho, estudou-se óxido de cálcio (CaO) e zirconato de sódio (Na_2ZrO_3) em suas formas livre e em suportado materiais poliméricos como catalisadores para produção de biodiesel utilizando-se diferentes configurações de reatores, sendo elas: reator com agitação magnética (MS), com reciclo (RL) e com agitação ultrassônica (US). Para os ensaios com CaO, utilizaram-se as três configurações de reatores propostas e o rendimento, que foi avaliado por meio do teor de ésteres no biodiesel também conhecido como FAME (Fatty Acid Methyl Esther), das reações foi semelhante (aproximadamente 80%). O reuso do CaO foi avaliado em agitação ultrassônica, porém não apresentou resultados satisfatórios além do primeiro ciclo, dada a inativação do catalisador. Além disso, os polímeros avaliados para suportar CaO não resistiram às condições reacionais. Para o catalisador Na_2ZrO_3 nas formas livre e suportado em poli (vinil álcool) (PVA), avaliou-se o perfil da %FAME ao longo da reação nos reatores com agitação magnética e em ultrassom. Os resultados mostraram que apesar da reação se proceder de forma mais lenta no início quando realizada em ultrassom, ao final do processo obteve-se conversão semelhante para as duas configurações de reator e catalisador. Para cada configuração de reator e condição do catalisador foi realizado um planejamento composto central (PCC) para se avaliar as condições ótimas de quantidade de catalisador e razão molar metanol:óleo, em termos de viscosidade e % FAME como resposta, utilizando o zirconato de sódio Na_2ZrO_3 como catalisador alcalino nas formas livre e suportado em (PVA) a uma temperatura de 55°C e tempo de reação de 6 h. Os resultados de %FAME e viscosidade foram avaliados pela superfície de resposta obtida para cada tipo de reator e forma de catalisador. Percebeu-se que na região central do PCC se encontram valores elevados de % de FAME e baixa viscosidade para o catalisador livre em reator MS. Para o reator US, foram encontrados valores maiores na região com elevadas RM e quantidade de catalisador na região central. Para o catalisador suportado em PVA, os melhores resultados de % de FAME e viscosidade foram encontrados, em reator MS, na região de 5 a 7% de catalisador e RM (metanol:óleo) de 10:1 a 30:1, enquanto para o reator US foram encontrados os melhores resultados também em elevada RM, porém com baixa quantidade de catalisador. Estes resultados podem ser explicados pelas diferentes velocidades de transferência de massa (agitação) nos dois reatores e pelas diferentes transferências de massa no interior do catalisador quando este se encontra na sua forma livre ou suportado. A reutilização do catalisador foi avaliada realizando-se bateladas sequenciais com o mesmo catalisador ao longo de cinco ciclos de reação nas mesmas condições da reação com o catalisador novo (1º ciclo), sem a utilização de solvente para lavagem. Para os dois tipos de reatores (MS e US) o Na_2ZrO_3 apresentou resultados satisfatórios para a transesterificação do óleo de soja, tanto para a forma livre quanto suportada em PVA e ainda apresentou comportamento que favorece a reutilização deste catalisador por ciclos consecutivos. Os resultados mostraram que a catálise heterogênea é uma alternativa viável para produção de biodiesel. Além disso, a utilização do catalisador suportado pode ser uma vantagem no que se refere a recuperação do catalisador do meio reacional. A agitação em banho ultrassônico também se mostrou uma alternativa viável.

Palavras-chave: biodiesel, catálise heterogênea, catalisador suportado, reator assistido por ultrassom.

ABSTRACT

Biodiesel is commonly produced by the transesterification reaction of oils or fats, in the presence of an alcohol of short chain and a catalyst. The development of suitable heterogeneous catalysts is important in order to propose alternative processes that are economically viable for biodiesel production as well as to facilitate the purification steps. In this research, two different catalysts (calcium oxide, CaO, and sodium zirconate, Na₂ZrO₃) were evaluated for biodiesel production in their free form and also supported on polymeric materials. Moreover, different reactor configurations were evaluated: reactor with magnetic stirring (MS), with recycle (RL) and with ultrasonic agitation (US). For the assays with CaO, the obtained reaction yield was approximately the same (80% of Fatty Acid Methyl Ester - FAME) in the three proposed reactor configurations. The reusability of CaO was evaluated in the ultrasonic reactor, but the results were not satisfactory for more than the first reaction cycle due to the catalyst deactivation. Moreover, the polymers evaluated to support CaO did not resist the reaction conditions. The catalyst Na₂ZrO₃ was evaluated in its free form and also supported in poly (vinyl alcohol) (PVA) and in reactors with magnetic stirring and with ultrasonic agitations. The obtained kinetic profile showed that, in the beginning, the reaction is slower in the ultrasonic reactor than in the reactor with magnetic stirring. However, at the end, both reactor configurations reached the same yield. A composite central planning was carried out to evaluate the optimal conditions of methanol:oil molar ratio and catalyst loading (%) when using the free and supported catalysts and in the magnetic stirring and ultrasonic reactor. The answer was evaluated in terms of %FAME and viscosity. Reactions were performed at a fixed temperature and time (55°C and 6 h). Different answers were obtained for the different reactor configurations. For the free catalyst in the reactor with magnetic stirring, great values of %FAME and low values of viscosity are obtained in the central region of the composite central planning. For the free catalyst in the ultrasonic reactor, the best values are obtained at higher values of methanol:oil molar ratio and at the central region of the catalyst loading. For the supported catalyst in the reactor with magnetic stirring, the best values are obtained in the region of 5 to 7% of catalyst loading and methanol:oil molar ratio of 10:1 to 30:1. For the supported catalyst in the ultrasonic reactor, the best values are obtained at higher methanol:oil molar ratios, but at lower catalyst loadings. These results are associated with the mass transfers related to the different degree of agitation in both reactors and to the accessibility to active sites of the catalyst. The catalyst reuse was evaluated in five sequential baths without intermediated washings with solvents. For both reactor configurations, the Na₂ZrO₃ presented suitable stability. Results showed that the heterogeneous catalysis is a viable alternative for biodiesel production. Moreover, the utilization of a supported catalyst is feasible due to the easier catalyst recovery. The ultrasonic assisted reactor is also a suitable alternative.

Keywords: biodiesel, heterogeneous catalyst, supported catalyst, ultrasound assisted reactor.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O cotidiano dos seres humanos é fortemente dependente das fontes energéticas disponíveis, uma vez que as atividades comerciais e domésticas, além do setor industrial e de transporte, demandam eletricidade e combustível que em sua maioria são supridas por fontes não renováveis como petróleo, carvão e gás natural (MOURA, 2010). No entanto, a extração e queima dos combustíveis fósseis promovem o aquecimento global e a poluição ambiental, e, portanto, a alteração da matriz energética tornou-se uma questão necessária e urgente. A utilização de fontes energéticas limpas e renováveis é considerada a solução desta questão ambiental, porém é necessário também o controle das reservas energéticas presentes na natureza.

O desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto e economicamente viável favoreceu o reaparecimento dos óleos como alternativa para substituição, parcial ou total, ao óleo diesel em motores de ignição por compressão. Contudo, o óleo vegetal não pode ser utilizado diretamente como combustível, uma vez que pode apresentar elevada viscosidade, acidez, água e outras propriedades, que podem causar danos nos motores atuais movidos a diesel (MOURA, 2010).

Considerado como um substituto natural do diesel de petróleo, o biodiesel pode ser obtido a partir de fontes renováveis de matéria-prima como óleos vegetais, gorduras animais e óleos de fritura. Este biocombustível é considerado “ecologicamente correto”, pois é praticamente isento de enxofre e a emissão de poluentes como os hidrocarbonetos não queimados é significativamente reduzida (MOURA, 2010).

A transesterificação é a reação de óleos e gorduras, vegetais ou animais, com um álcool, preferencialmente de cadeia curta, e forma uma mistura de ésteres (biodiesel) e o glicerol. A adição de catalisadores aos reagentes da transesterificação se tornou essencial devido às condições de processo desfavoráveis quando a reação procede-se na ausência do catalisador, apresentando baixo rendimento. Um dos principais objetivos do processo de transesterificação é a redução da viscosidade dos óleos vegetais e gorduras a valores próximos a viscosidade do diesel. Os catalisadores homogêneos mais utilizados, atualmente, são os hidróxidos de metais alcalinos como o KOH e NaOH. O metanol é o álcool mais utilizado tanto no Brasil quanto no mundo para a transesterificação de óleos vegetais devido a diversas

vantagens físicas, químicas e econômicas, apesar do etanol ser considerado menos poluente e tóxico (MOURA, 2010).

As pesquisas atuais sobre produção de biodiesel são direcionadas também para busca de catalisadores alternativos e para a otimização do processo produtivo. A catálise heterogênea apresenta diversas vantagens, como possibilidade de reuso do mesmo e facilidades nas etapas de purificação (ATADASHI et al., 2013). Há ainda a possibilidade de suportar o catalisador em um material de interesse, a fim de aumentar sua atividade catalítica, facilitar sua recuperação ou até mesmo heterogeneizar catalisadores homogêneos (BUONOMENNA et al., 2010).

Dentre os diversos catalisadores heterogêneos avaliados na literatura para produção de biodiesel, como o CaO, BaO e SrO (MOOTABADI et al., 2010). Santiago-Torres *et al.* (2014) destacam a possibilidade de utilização zirconato de sódio, devido às suas características favoráveis, como sua elevada basicidade. Contudo, faz-se ainda necessário um estudo aprofundado acerca da utilização deste catalisador visando a otimização do processo produtivo e, ainda, a possibilidade de aplicação em configurações reacionais alternativas, como em reator assistido por ultrassom.

Com relação aos suportes empregados, a alumina figura-se como um dos mais aplicados (ZABETI et al., 2009b). Contudo, Guerreiro et al. (2010) apresentaram a possibilidade de suportar o catalisador de biodiesel em materiais poliméricos, como o polivinil álcool (PVA). Este polímero é escolhido devido a sua resistência e robustez frente às condições reacionais agressivas, como elevada quantidade de metanol e temperatura de aproximadamente 65°C. Ainda, a produção de uma membrana catalítica pode possibilitar sua utilização em um sistema integrado de reator com membrana.

Adicionalmente, pode-se analisar a reação química em diversas configurações de reatores e seus respectivos métodos de agitação. O banho ultrassônico é um método de agitação que gera bolhas de cavitação à medida que passa através do líquido. Uma das vantagens dessas bolhas é que provocam um aumento de temperatura local próximo à camada limite e isto modificará o andamento da reação de transesterificação. O uso da energia de ultrassom no processo de produção de biodiesel é um processo novo, atrativo e efetivo para resolver problemas que são encontrados em métodos convencionais (BADDAY et al., 2012). Com isso, o uso do ultrassom requer menor intensidade de agitação mecânica para melhorar a transferência de massa em diferentes fases, ou até mesmo substituir a agitação mecânica.

Portanto, a produção de biodiesel fomenta pesquisas de tecnologia alternativas que visam principalmente reduzir o impacto ambiental e etapas do processo, tais como a operação

com processos intensificados que facilita a separação dos produtos e reagentes não convertidos e a recuperação do catalisador, e a utilização do ultrassom como substituto a agitação mecânica utilizada convencionalmente.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a produção de biodiesel por catálise heterogênea utilizando como catalisadores o óxido de cálcio e o zirconato de sódio nas formas livre e suportado em material polimérico.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Realizar um estudo preliminar da utilização de CaO como catalisador para produção de biodiesel em reator com agitação mecânica e assistido por ultrassom.
- ✓ Verificar a estabilidade e desativação do CaO.
- ✓ Verificar a possibilidade de utilizar o CaO suportado em polissulfona.
- ✓ Avaliar os procedimentos de síntese do catalisador zirconato de sódio livre e suportado em PVA.
- ✓ Caracterizar os catalisadores obtidos.
- ✓ Avaliar a cinética do processo de produção de biodiesel com catalisador zirconato de sódio livre e suportado em PVA.
- ✓ Verificar as condições de reação utilizando o zirconato de sódio como: razão molar metanol:óleo e quantidade de catalisador.
- ✓ Estudar o uso do zirconato de sódio em reator batelada com agitação magnética e em reator assistido por ultrassom.
- ✓ Investigar a estabilidade e desativação do zirconato de sódio com sucessivos reusos do catalisador.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel no mundo

De acordo com a Lei No 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biocombustível é o combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Dado que a reserva energética é considerada a principal força-motriz do desenvolvimento socioeconômico, o crescimento da economia mundial resulta principalmente das variações climáticas, aumento dos preços dos combustíveis e da degradação das reservas de petróleo. Para garantir a sustentabilidade energética mundial se fazem necessárias formas de energia alternativas, pois desde a revolução industrial, a sociedade moderna baseia seu desenvolvimento em fontes de energia não-renováveis, especificamente combustíveis como carvão e petróleo (ATADASHI et al., 2011).

Os óleos vegetais foram utilizados com fonte alternativa de combustível, antes de se tornar necessidade diante da escassez das fontes fósseis. Há relatos de que foram utilizados durante a Segunda Guerra Mundial, com a necessidade de substituição do petróleo, cujas reservas reduziram significativamente, devido às restrições políticas geradas pelo conflito. Entretanto a pesquisa por combustíveis alternativos foi fomentada pela crise do petróleo, a partir de 1973. Diante do cenário crítico, no qual os preços praticados aumentaram extraordinariamente e os maiores produtores de petróleo, membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (Opep), reduziram a produção mundial, a política de diversos países se voltou para programas de pesquisa de biocombustíveis, que até então seriam inviáveis (BIODIESELBR, 2014).

Em 2009, as reservas de combustível fóssil somavam 1.147,80 bilhões de barris e o consumo anual estimado em 80 milhões de barris/dia. Considerando que a tendência no crescimento no consumo não havia sido contabilizada, tais reservas de petróleo se esgotariam em 2046, caso nenhuma outra reserva fosse descoberta (SANTOS, 2009).

Além dos desafios com relação às reservas de petróleo bruto, questões ambientais surgem devido ao alto grau de poluição proveniente da queima desses combustíveis, por exemplo, mudanças climáticas, aquecimento global e danos ambientais irreversíveis

(ARANSIOLA et al., 2013). Pesquisas relacionadas com a análise do ciclo de vida do biodiesel constataram que a mistura de petrodiesel e biodiesel nos combustíveis veiculares apresentaram resultados de redução significativa de emissão de gases de efeito estufa (SEMWAL et al., 2011).

O biodiesel é utilizado comercialmente nos Estados Unidos e em países da União Europeia. Grande parte da produção europeia de combustíveis é proveniente da Alemanha que possui centenas de postos que vendem o biodiesel puro (B100). Entretanto, a Europa tem reduzida área de cultivo disponível para oleaginosas e capacidade industrial, portanto oferece oportunidade ao Brasil para exportar seu combustível (MME, 2014).

3.2. Biodiesel no Brasil

No Brasil, os estudos acerca de combustíveis alternativos iniciaram em 1920 com pesquisas realizadas pelo Instituto Nacional de Tecnologia e intensificaram na década de 70 em meio a crise energética internacional. Em função do choque do petróleo implementou-se o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), cujo objetivo foi substituir os veículos movidos a gasolina por outros movidos à álcool. Além deste programa, ao final da década de 1970 criou-se também o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo), que viria a se transformar no Programa Nacional Óleos Vegetais para Fins Energéticos em 1980. Este programa tinha por finalidade substituir 30% do óleo diesel por óleo vegetal produzido a partir de soja, amendoim, colza e girassol (TÁVORA, 2012).

O biodiesel inseriu-se na matriz energética brasileira a partir da criação de seu marco regulatório, por meio da Lei No 11.097, de 13 de janeiro de 2005, publicada no Diário Oficial da União. Na Figura 3.1, segue uma linha histórica, a qual vai desde a criação desta lei, até a obrigatoriedade do uso do B5 (mistura contendo 5% de biodiesel no óleo diesel comercial) a partir de 2013. Atualmente comercializa-se o biodiesel B7, ou seja, é comercializada a mistura que contém 7% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo (BIODIESELBR, 2014).

Sabe-se que 10% diesel consumido no Brasil é importado (MME, 2014). No entanto, o diesel de petróleo é o mais utilizado no país, principalmente para transporte de passageiros e de cargas, com comercialização anual da ordem de 38,2 bilhões de litros, o que corresponde a 57,7% do consumo nacional de combustíveis veiculares. Portanto, a utilização do biodiesel permite reduzir custos com a importação de petróleo e óleo diesel (MME, 2014).



Figura 3.1 - Linha do tempo de evolução da legislação do biodiesel no Brasil. (Fonte: Biodieselbr, 2014)

A comercialização do diesel B2 (mistura de 2% do biodiesel ao diesel) proporcionou a comercialização de 800 milhões de litros de biodiesel/ano, o que representa uma economia anual da ordem de US\$ 160 milhões na importação de diesel. O Brasil dispõe de solo e clima adequado para o cultivo de sementes oleaginosas utilizadas como matéria-prima para a produção de biodiesel e, portanto, apresenta reais condições para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, além de assegurar o suprimento interno, tem grande potencial de exportação (MME, 2014).

Para a comercialização deste biocombustível é de vital importância que este se enquadre nas especificações determinadas pela legislação vigente. Atualmente no Brasil esses limites são definidos pela Resolução 45/2014 da ANP (Tabela 3.1), a qual indica ainda a metodologia recomendada para caracterização do biodiesel (BRASIL, 2014). Na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN 14214,6 e nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D,4,5 (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

Tabela 3.1 - Especificação do Biodiesel de acordo com a resolução ANP 45/2014

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)
Ponto de fulgor, mín (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx	°C	(9)	14747	6371	EN116
Índice de acidez, máx	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx	% massa	0,02	15771 15908	6584 (5) -	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx	% massa	0,25	15344 15908	6584 (5) -	EN 14105
Monoacilglicerol, máx	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (%)	6584 (5)	EN 14105
Diacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (%)	6584 (5)	EN 14105
Triacilglicerol, máx	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (%)	6584 (5)	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

(Fonte: BRASIL, 2014)

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

- (2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.
- (3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.
- (4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.
- (8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.
- (12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

3.3. Síntese do biodiesel

De acordo com a resolução ANP 45/2014, o biodiesel é o combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação físico-química estabelecida nesta resolução. Assim, o biodiesel é considerado uma forma biodegradável e renovável de energia (ZABETI et al., 2009b).

A transesterificação é a reação que ocorre a partir de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol, e esta reação pode ser facilitada por um catalisador (Figura 3.2). Observa-se que o equilíbrio dessa reação requer grandes quantidades de álcool para deslocar o equilíbrio da reação na direção de formação do produto desejado (TARIQ et al., 2012).

O processo convencional de produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com metanol em presença de catalisador básico homogêneo, como o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Porém, processos alternativos podem ser utilizados a depender da matéria-prima empregada como a catálise ácida homogênea ou heterogênea, além da catálise alcalina heterogênea (HELWANI et al., 2009). A catálise

homogênea é aquela que decorre na mesma fase dos demais reagentes, enquanto a catálise heterogênea o catalisador permanece em estado sólido e procede a reação em fase distinta.

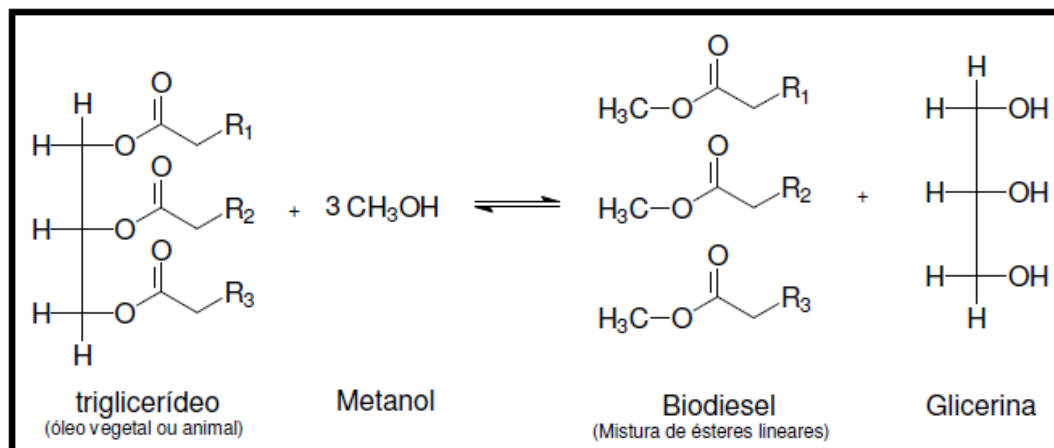


Figura 3.2 - Reação de Transesterificação do triglicerídeo com metanol em presença de catalisador (Fonte: Santos, 2009).

Para se produzir biodiesel de forma economicamente viável é necessário o desenvolvimento de catalisadores que apresentem boa atividade catalítica e ofereçam baixo custo para uma efetiva transesterificação dos diferentes tipos de matérias-primas empregados. Sharma e Singh (2009) relataram que as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são os óleos de sementes de algodão, girassol, soja, canola, colza, e *Jatropha curcas* e a palma. Observa-se que a natureza da matéria-prima utilizada é dependente da posição geográfica e clima do lugar, por exemplo: a Europa emprega o óleo de girassol e de colza, o óleo de palma e soja predominante em países tropicais, são utilizados nos Estados Unidos e o óleo de canola no Canadá (ATADASHI et al., 2013). Portanto, os critérios de seleção de óleos vegetais que devem ser considerados são: disponibilidade, custo qualidade do óleo, composição do produto e vida de prateleira, sendo uma decisão química e econômica.

Os principais parâmetros que influenciam na conversão dos ácidos graxos em biodiesel são a temperatura, tempo de reação, a razão molar álcool:óleo e a quantidade de catalisador (ZABETI et al., 2010; LEUNG et al., 2010).

Proceder a reação em temperatura mais alta pode aumentar a velocidade de reação, pois diminui a viscosidade do óleo favorecendo o contato entre os demais reagentes e consequentemente pode diminuir o tempo de reação (LEUNG et al., 2010). A temperatura utilizada no processo reacional normalmente é mantida abaixo do ponto de ebulição do álcool para minimizar perdas por vaporização, no caso do metanol 64,5°C, porém para garantir que o metanol não seja perdido ao longo da reação, um condensador para o refluxo do álcool é

acoplado ao reator durante o processo reacional. Todavia, elevar demasiadamente a temperatura reacional acelera o processo de saponificação dos triglicerídeos (EEVERA et al., 2009).

Freedman et al. (1984) afirmaram que a conversão em ésteres aumenta com o tempo de reação. Ao início do processo a velocidade de reação é mais lenta devido aos efeitos de mistura e dispersão de álcool no óleo, devido à imiscibilidade entre esses reagentes. No entanto, a reação prossegue muito rapidamente após algum tempo e normalmente, a produção atinge um máximo a um tempo de reação menor que 90 min, para catalisadores alcalinos homogêneos.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, para se deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos é necessário excesso o metanol no meio reacional. Portanto, para alcançar o alto teor de ésteres monoalquílicos exigidos pela legislação, a reação de transesterificação de óleos vegetais requer grandes quantidades de álcool, pois tal reação ocorre em equilíbrio, porém o alto consumo de álcool para produção do biodiesel está diretamente associado ao alto custo de produção (OTHMAN et al., 2010).

Diante disso, é necessário estabelecer qual tipo de álcool viabiliza a obtenção do biocombustível, uma vez que diferentes tipos de álcoois, tais como metanol, etanol, propanol e butanol podem ser utilizados a fim de produzir o biodiesel. No entanto, o metanol e o etanol são os mais utilizados, sendo o metanol a alternativa mais viável devido ao seu baixo custo e elevada disponibilidade industrial, embora o etanol seja renovável e considerado ecologicamente correto (BORGES e DÍAZ, 2012; ARANSIOLA et al., 2013). O biodiesel obtido por rota metílica produz uma mistura de ésteres metílicos de ácido graxo também conhecido como FAME (Fatty Acid Methyl Esther).

Estequiometricamente, a razão para a reação de transesterificação requer 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeos para produzir 3 mol de ésteres de ácido graxos e 1 mol de glicerol. No entanto, o excesso de álcool é usado na produção de biodiesel para assegurar que os óleos ou gorduras irão estar completamente convertidos a ésteres em um tempo menor de reação. O aumento da quantidade de álcool além da quantidade ótima não aumenta o rendimento e ainda eleva o custo para a recuperação do álcool não reagido (LEUNG et al., 2010). Portanto, é necessário estabelecer a quantidade suficiente deste reagente que maximiza a conversão em biodiesel sem onerar desnecessariamente o processo.

A escolha do catalisador utilizado durante a reação de transesterificação é crucial na conversão dos triglicerídeos em biodiesel. Desta forma, diferentes catalisadores vêm sendo explorados para produção desse biocombustível, principalmente para atender as necessidades

de cada matéria-prima disponível. Geralmente, para catalisar a reação de transesterificação os catalisadores homogêneos alcalinos como NaOH, KOH são mais frequentemente usados inclusive para a produção industrial de biodiesel, devido ao satisfatório desempenho catalítico, baixo custo e a sua capacidade de realizar a catálise sob condições moderadas (temperatura a 65°C e pressão atmosférica) (LEUNG et al., 2010). Na Tabela 3.2 estão apresentadas algumas condições reacionais empregando bases fortes como catalisador.

Tabela 3.2 - Catalisadores homogêneos empregados para diferentes tipos de óleo

Óleo	Catalisador	Razão molar (metanol:óleo)	Catalisador	Temp.	Tempo	FAME
			(%)	(°C)	(min)	(%)
Soja	NaOH	6:1	-	60	-	80
	CH ₃ ONa	10:1	0,5	75	30	94
	NaOH	6:1	0,3	45	10-20	100
Girassol	NaOH	6:1	0,5	60	-	80
	KOH	6:1	-	25	-	90
	KOH	6:1	1,3	25	60	98,4
Palma	NaOH	-	1,5	-	90	>95
Semente de algodão	NaOH	-	1,5	-	90	90
	NaOH	6:1	0,5	60	-	80
	NaOH	6:1	1	60	120	90
	NaOH	6:1	0,75	65	120	96,9
Farelo de Arroz	NaOH	-	1,5	-	90	>90

(Fonte: adaptado de ZABETI et al., 2009a)

Os ácidos graxos livres (Free Fatty Acids - FFAs) são os ácidos monocarboxílicos saturados ou insaturados que ocorrem naturalmente em óleos ou gorduras, sendo que quanto maior a quantidade de ácidos graxos livres, maior a acidez da matéria-prima. Os óleos vegetais devem ter ácidos graxos livres dentro de um limite desejado para favorecer a transesterificação alcalina, visto que tal parâmetro pode impedir a reação ou alcançar baixos níveis de conversão (SHARMA e SINGH, 2009). Desta forma, níveis recomendados de FFAs menores do que 1% são recomendados para se obter altas conversões em biodiesel por catálise alcalina (FREEDMAN et al., 1984; MARCHETTI et al., 2007).

Para óleos com elevada presença de FFAs a catálise ácida é o processo mais empregado. Os catalisadores ácidos mais comumente utilizados incluem ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfônico e ácidos fosfóricos (ARANSIOLA et al., 2013). Este método tem a

vantagem de produzir biocombustível de boa qualidade, porém a transesterificação catalisada por ácido é muito mais lenta do que a reação com catalisador alcalino, além de exigir temperaturas e condições de pressão mais extremas (VICENTE et al., 2004). A fim de minimizar os efeitos de corrosão inerentes aos catalisadores ácidos homogêneos, pode-se empregar a catálise ácida heterogênea, a qual é menos tóxica e gera resíduos menos nocivos ao ambiente (ARANSIOLA et al., 2013).

De acordo com Leung e Guo (2006), a quantidade de catalisador a ser empregada na reação influencia diretamente no teor de ésteres produzidos, uma vez que à medida que a concentração de catalisador aumenta a conversão dos triglicerídeos e o rendimento de biodiesel também aumentam. Isso porque uma quantidade insuficiente de catalisador pode resultar em uma conversão incompleta dos triglicerídeos em ésteres. Entretanto pode haver a redução do rendimento do biodiesel devido à adição excessiva de catalisador, que favorece o processo de saponificação dos triglicerídeos (EEVERA et al., 2009).

Ao final do processo de transesterificação há formação de dois produtos: o biodiesel e o glicerol. Esse subproduto formado durante a reação se separa do biodiesel por diferença de densidade, visto que é a fase mais densa e, portanto, se deposita no fundo do reator. A separação de fases pode ser observada dentro de 10 minutos e pode ser concluída dentro de algumas horas em repouso (Figura 3.3). Em alguns casos, para separar as duas fases se faz necessário uma etapa adicional de centrifugação (TARIQ et al., 2012).

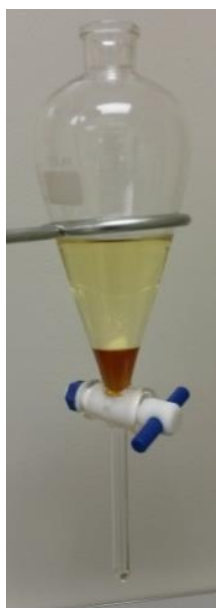


Figura 3.3 - Separação dos produtos obtidos pela transesterificação do óleo de soja.

Apesar de ser o processo mais utilizado industrialmente, o sistema catalítico que emprega a catálise básica homogênea apresenta alguns problemas tecnológicos, tais como a dificuldade de remover os catalisadores básicos após a reação, grande quantidade de efluentes produzidos e emulsificação. Para tanto, o uso de catálise heterogênea em reações de transesterificação previne a saponificação indesejada e permite a simplificação do processo devido à redução dos custos de processamento pela eliminação de etapas adicionais inerentes aos catalisadores homogêneos (ANTUNES et al., 2008).

Catalisadores ácidos ou básicos são utilizados na transesterificação de óleos vegetais a fim de se reduzir o consumo de álcool. Contudo os catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico exigem altas temperaturas e são corrosivos e, portanto, não são empregados tanto quanto os catalisadores alcalinos (GUERREIRO et al., 2006; SHUIT et al., 2012).

Os catalisadores básicos por sua vez, são amplamente utilizados, tanto na catálise homogênea quanto na catálise heterogênea. Entretanto, a qualidade do biodiesel produzido por catálise alcalina, pode ser comprometida devido à formação de sabão. A reação de saponificação é favorecida quando há presença de água na matéria-prima, pois ocorre a hidrólise dos triglicerídeos a qual produz ácidos graxos livres que por sua vez reagem com o catalisador alcalino do meio formando sabão. O processo de separação entre o biodiesel e o glicerol é prejudicado se houver a saponificação dos ácidos graxos livres, visto que o sabão dissolvido no glicerol aumenta a solubilidade dos ésteres metílicos (biodiesel) no glicerol (VICENTE et al., 2004).

Sabe-se que a remoção do catalisador, tanto alcalino quanto ácido, ao final do processo de transesterificação é feita pela lavagem do biodiesel com água quente e eventualmente é responsável pela geração de água residual, que necessita de tratamento para ser disposta no meio ambiente ou ser retornada ao processo (XIE e LI, 2006). Os catalisadores suportados visam, portanto, minimizar o consumo de água para este tipo de operação ou até mesmo eliminar a etapa de lavagem, além de facilitar a recuperação do catalisador ao final do processo e possibilitar sua reutilização ao longo de bateladas sequenciais.

3.3.1. Catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel

Uma das principais desvantagens dos catalisadores homogêneos é a impossibilidade de serem reutilizados ou regenerados, pois o catalisador é consumido na reação e a recuperação deste catalisador requer mais etapas de processo que podem resultar em custos de produção mais elevados (FREEDMAN et al., 1984). Além disso, a produção de biodiesel pode não ser considerada um processo ambientalmente correto devido a grande quantidade de

água residual proveniente da etapa de lavagem para purificação (VICENTE et al., 2007). Portanto, o desenvolvimento de catalisadores sólidos constitui uma solução adequada para superar os problemas associados com catalisadores homogêneos (ZABETI et al., 2009b).

Os catalisadores heterogêneos não são consumidos ou dissolvidos no meio reacional e, por conseguinte, podem ser facilmente separados dos produtos. Consequentemente, proporcionam a redução das impurezas presente nos produtos e o custo da separação final poderia ser reduzido. Diversos catalisadores sólidos são estudados como alternativa sustentável, tais como hidróxidos de metais, complexos metálicos e os óxidos metálicos. Os catalisadores heterogêneos básicos mais utilizados são: SrO, BaO, MgO e CaO (ZABETI et al., 2009b).

O óxido de estrôncio (SrO) é um óxido metálico altamente ativo e indica características propícias para lixiviação no meio reacional. A transesterificação do óleo de soja com SrO como um catalisador básico sólido mostrou que, embora este sólido apresente baixa área superficial específica ($1,05 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), 90% de FAME foram atingidos após 30 min de tempo de reação a 65°C com razão molar de álcool:óleo 12:1 e 3% em massa de catalisador. Este catalisador permaneceu estável mesmo após 10 ciclos de reação (LIU et al., 2007).

A atividade catalítica do óxido de bário demonstrou-se satisfatória apresentando teor de ésteres de 67% no biodiesel em 60 min de reação a 65°C com 3% de catalisador (massa de óleo) e razão molar metanol:óleo de 9:1. Apesar de alta atividade, o catalisador BaO apresentou significativa redução da atividade no teste de reutilização, sendo que o principal fator responsável pela sua desativação foi a lixiviação ao longo das reações sequenciais (MOOTABADI et al., 2010).

Zabeti et al. (2009a) sugerem que o MgO é menos ativo do que o CaO e que a eficiência depende fortemente da temperatura de calcinação e da área superficial. Para melhorar a atividade catalítica do MgO, foram avaliadas diversas combinações de catalisadores como o MgO–KOH, MgO–NaOH, MgO–CeO₂ (MANRÍQUEZ-RAMÍREZ et al., 2013) e CaO–MgO/Al₂O₃ (MAHDAVI e MONAJEMI, 2014). As condições ótimas encontradas por Mahdavi e Monajemi (2014) permitiram alcançar 97,62% de conversão, porém a reação ocorre em condições extremas (razão molar metanol:óleo 12,24:1; temperatura de reação $95,63^\circ\text{C}$ e 14,4% de catalisador em massa de óleo por 3h de reação) (ZABETI et al., 2009b).

O óxido alcalino terroso mais comumente empregado é o óxido de cálcio (CaO), devido a elevada basicidade, baixa solubilidade em metanol e ao baixo custo de produção,

uma vez que pode ser sintetizado a partir de calcário ou hidróxido de cálcio, considerados matérias-primas de baixo valor comercial (KOUZU e HIDAKA, 2012).

Granados et al. (2007) utilizaram o óxido de cálcio ativado como um catalisador básico sólido na metanólise do óleo de girassol a fim de avaliar a influência da quantidade de água e do dióxido de carbono sobre a deterioração do desempenho catalítico por contato com o ar durante diferentes períodos de tempo. O estudo mostrou que o CaO é rapidamente hidratado e carbonatado pelo ar atmosférico. As amostras expostas ao ar por mais de vinte dias foram totalmente desativadas, uma vez que não foi possível encontrar traços de CaO. Isto significa que os sítios de CaO foram envenenados com CO₂ e coberto com H₂O. Como resultado, para evitar a redução da atividade catalítica do CaO, este catalisador foi tratado termicamente a 700 ° C de modo a eliminar o CO₂ antes de ser utilizados na reação. Após 100 min de tempo de reação, 94% conversão foi obtida a 60°C com relação molar álcool:óleo de 13:1.

Liu et al. (2008) estudaram a transesterificação do óleo de soja em biodiesel utilizando CaO. O mecanismo de reação foi proposto e os efeitos de razão molar entre metanol e óleo, temperatura de reação e a proporção em massa de catalisador. Os resultados experimentais mostraram que um 12:1 razão molar de metanol ao óleo, a adição de 8% de CaO catalisador, à temperatura de 65°C gerou os melhores resultados, com rendimento de biodiesel acima de 95% em 3 h de reação.

Reddy et al. (2006) produziram biodiesel usando nanocristais de óxidos de cálcio a temperatura ambiente. Porém, devido a reduzida velocidade de reação foi necessário de 6 a 24 h para se obter alta conversão necessitou-se de uma elevada razão molar metanol:óleo (27:1). Estes pesquisadores também observaram a desativação após oito ciclos com óleo de soja.

Kawashima et al. (2008) avaliaram uma série de óxidos mistos de cálcio (CaTiO₃, CaMnO₃, Ca₂Fe₂O₅, CaZrO₃, e CaO–CeO₂) para transesterificação do óleo de soja, dentre os quais o CaZrO₃, e CaO–CeO₂ apresentaram melhor potencial para produção de biodiesel e reutilização do catalisador. Os testes foram conduzidos a 60°C utilizando razão molar metanol:óleo 6:1 e 10% de catalisador (em relação à massa de óleo) e alcançaram a conversão acima de 90% para o primeiro ciclo e acima de 80% até o quinto ciclo para o CaZrO₃ e sétimo ciclo para o CaO–CeO₂.

Em alternativa aos compostos de cálcio, o zirconato de sódio (Na₂ZrO₃) foi avaliado por Santiago-Torres et al. (2014) para produção de biodiesel. O zirconato de sódio (Na₂ZrO₃)

foi recentemente avaliado para captura de CO₂, devido à sua estrutura cristalina lamelar e devido à sua elevada basicidade superficial (SANTILLÁN-REYES e PFEIFFER, 2011).

O zirconato de sódio apresentou elevada conversão (98,3% FAME) de triglicerídeos em ésteres metílicos em condições amenas de reação, 3 h de reação e 3% de catalisador (massa de óleo) a 65°C (SANTIAGO-TORRES et al., 2014). O biodiesel produzido com Na₂ZrO₃ revelou conversões semelhantes em relação a outros catalisadores alcalinos heterogêneos e homogêneos. Além disso, o produto obtido apresentou propriedades de interesse, como elevada pureza e grau de insaturação entre 0,89 e 1,09.

Santiago-Torres et al. (2014) avaliaram a conversão de óleo de soja em biodiesel utilizando diferentes condições de reação. A quantidade de catalisador relativo a massa de óleo e tempo de reação foram 1 a 10% e 30 min a 8h, respectivamente. Observou-se que a % de FAME mais elevada (98,3%) foi alcançada empregando 3h de reação e 3% de catalisador. As demais condições de reação apresentaram redução do rendimento da reação.

O reuso do zirconato de sódio ao longo de 5 ciclos sequenciais foi avaliado utilizando 3h de reação e 3% de catalisador (massa de óleo) e apresentou uma redução de 17% no teor de ésteres obtidos ao final do quarto ciclo reacional e após a lavagem do catalisador com metanol, houve um sutil incremento na conversão final alcançando 84% de FAME ao término do quinto ciclo.

A produção de biodiesel utilizando compostos de CaO como um catalisador básico sólido apresenta diversas vantagens devido a sua elevada atividade, tais como condições amenas de reação, baixo custo e possibilidade de reutilização do catalisador. No entanto, a fim de implementar processos intensificados é necessário o estudo mais aprofundado de catalisadores que possibilitem a interação com materiais que possam aumentar significativamente sua atividade catalítica.

3.3.2. Catalisadores suportados para produção de biodiesel

Uma das formas de minimizar a limitação de transferência de massa para catalisadores heterogêneos em reações em fase líquida é o uso catalisadores suportados. Os suportes podem elevar a área de superficial, uma vez que as partículas metálicas podem ser dispersas nos poros do suporte. Neste contexto, suportes como alumina, sílica, óxido de zinco e óxido de zircônio têm sido avaliados para produção de biodiesel (ZABETI et al., 2009b).

A imobilização do catalisador em um suporte seja ele cerâmico ou polimérico pode ser utilizado apenas para impregnar catalisadores heterogêneos além de aumentar sua área

superficial pode também proceder a heterogeneização do catalisador homogêneo (BUONOMENNA et al., 2010).

A alumina (Al_2O_3) tem sido utilizada como um suporte de espécies ativas em processos industriais tais como: hidrogenação e reforma por vapor ou a seco, devido à sua estabilidade térmica e a elevada área de superfície específica (aproximadamente $300\text{m}^2\text{g}^{-1}$), mesoporos de 5- 15 nm, volume dos poros de $0,6\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e capacidade de ser moldada em pelets ou extrudida (ZABETI et al., 2009a).

Mahdavi e Monajemi (2014) avaliaram a temperatura de reação, a razão molar etanol:óleo na transesterificação do óleo de semente de algodão utilizando CaO-MgO suportado Al_2O_3 . O catalisador CaO-MgO/ Al_2O_3 foi preparado por um método de coprecipitação convencional e calcinado em forno mufla por 5 h a 700°C . Obteve-se 92,45% de conversão empregando 12,5% de catalisador (massa de óleo), razão molar de etanol:óleo 8,5:1 e temperatura de reação de $95,8^\circ\text{C}$.

Utilizando a metodologia de superfície de resposta, Zabeti et al. (2010) definiram as condições ótimas de trabalho para o CaO suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As reações foram realizadas durante 5 h, sendo as condições ótimas de reação a temperatura de 65°C , razão molar álcool: óleo 12:1 e 6% de catalisador (massa de óleo), sendo que 98,64% de conversão.

A transesterificação do óleo de soja com metanol foi estudada num sistema heterogêneo, usando iodeto de potássio suportado em alumina como catalisador básico sólido. A maior atividade e a basicidade mais elevada se deu a temperatura de calcinação de 500°C durante 3 h. O teor de ésteres obtido foi de 96%, utilizando razão molar metanol:óleo de 15:1, tempo de reação de 8 h e uma quantidade de 2,5% (massa de óleo de catalisador) (XIE; LI, 2006).

As condições ótimas para empregar KOH/ Al_2O_3 foram de 2 h de reação, 3% (massa de óleo) de KOH/ Al_2O_3 , razão molar de metanol:óleo 15:1, e 60°C . Nestas condições, obteve-se um rendimento de biodiesel de 91,07% (NOIROJ et al., 2009).

Noiroj et al. (2009) avaliaram também a capacidade de imobilização do hidróxido de potássio em zeólita Y e obtiveram resultado de conversão acima de 90% utilizando as condições ótimas para KOH/NaY, as quais são 3h para o tempo de reação, razão molar de metanol:óleo 15:1, 60°C e 6% de catalisador.

Guerreiro et al. (2006, 2010) testaram o PVA como suporte para impregnação de catalisador para a produção de biodiesel devido a eficiente resistência térmica e química do PVA. Assim como em qualquer outro processo que envolve suportes, principalmente poliméricos, a escolha do material é de extrema importância, pois o filme polimérico deve

resistir ao processo a que é submetido. No caso da transesterificação, o polímero pode ser facilmente corroído pelo álcool, que é utilizado em grandes quantidades (LIU et al., 2008).

Suportes catalíticos preparados a partir da mistura do PVA com o poli [estireno-ácido sulfônico] (PSSA) apresentaram alta atividade catalítica, alcançando 92% de conversão de óleo em ésteres metílicos e apresentaram boa estabilidade alcançando 80% de conversão após 5 ciclos de reação (ZHU et al., 2010). Catalisadores heterogêneos, como a hidrotalcita, são comumente utilizados para a produção de biodiesel, pois possui elevada área superficial específica e elevada basicidade. Suportes de PVA preparadas com a adição de 1g de hidrotalcita apresentam conversão satisfatória, acima de 95% de FAME (GUERREIRO et al., 2010).

O processo com suportes poliméricos requer condições amenas de operação, reduzindo assim o consumo de energia. A temperatura mais elevada relatada foi de 70°C (DUBÉ et al., 2007). Ao passo que a preparação dos catalisadores sólidos normalmente requer altas temperaturas, ao contrário do que ocorre no processo de preparação dos suportes poliméricos (GUERREIRO et al., 2006).

A catálise pode ser prejudicada pela incrustação ou *fouling* que ocorre devido ao acúmulo de resíduos na superfície do catalisador, resultando em sua desativação. Isto é acentuado pelo aumento da quantidade de metanol que promove a formação de diversos pontos de aglomeração de glicerol. Resíduos de catalisador, sabão e o excesso de álcool também causam incrustação indesejada que reduz a vida útil do catalisador suportado. Ainda há poucos estudos que avaliem o acúmulo de resíduos em suportes poliméricos catalíticos, todavia sabe-se que a incrustação de glicerol dificulta as ligações de hidrogênio que poderiam ser formadas com o polímero (SHUIT et al., 2012). O efeito da incrustação causada pelo glicerol é reduzido à medida que a temperatura aumenta, pois reduz a viscosidade da mistura reacional, facilitando sua remoção (PAGLIERO et al., 2007).

Apesar de vários aspectos positivos apresentados pelo processo com catalisador suportado, a escolha do material requer bastante atenção, para se evitar danos ao suporte para que não comprometa o processo. Diversas outras características ainda não foram suficientemente estudadas, tais como a morfologia da superfície e as propriedades mecânicas. Os suportes poliméricos catalíticos estudados foram reduzidos a pedaços bem pequenos e alimentadas ao reator juntamente com os demais reagentes (SHI et al., 2010; ZHU et al., 2010; GUERREIRO et al., 2010). A escolha da configuração mais adequada a realidade do processo é considerado um desafio a ser superado.

3.3.3. Processo assistido por ultrassom para produção de biodiesel

O termo sonoquímica refere-se à utilização de ultrassom para reações e processos, tais como processamento de alimentos, a estabilização de emulsões de petróleo, a redução do tamanho das partículas, sistemas de filtragem de partículas em suspensão, homogeneização, atomização, dentre outras. O ultrassom é o som com uma frequência maior do que o ouvido humano pode responder. De acordo com sua frequência, ultrassom é classificado em alta frequência (20-100 MHz) e de baixa frequência (20-100 kHz) (ROKHINA et al., 2009).

Duas conformações de ultrassom são utilizadas em laboratório químico, sendo elas o banho ultrassônico e o ultrassom tipo sonda. No banho ultrassônico (Figura 3.4), os transdutores de frequência fixa (20-100 kHz) se localizam presos ao fundo da cuba e a energia ultrassônica produzida por eles são transmitidos por um líquido que geralmente é a água (LUZ, 1998). Estes equipamentos tem a capacidade de limpar as superfícies e de ajudar a dissolução de substâncias (GARPELLINI et al., 2008).

A sonda de ultrassom (Figura 3.5) encontra-se fixada na extremidade do amplificador do transdutor e entra em contato direto com o sistema reacional. Esta é uma vantagem deste tipo de equipamento, pois a potência está totalmente disponível para o sistema, de forma que não há transferência de irradiação ultrassônica nas paredes do reator. Entretanto, o controle da temperatura deve ser realizado por um sistema de refrigeração (LUZ, 1998).



Figura 3.4 - Banho ultrassônico.



Figura 3.5 - Ultrassom tipo sonda.

O ultrassom de baixa frequência está cada vez mais presente em todas as áreas da química e tecnológica. Ele é capaz de aumentar a conversão das reações, melhorar o rendimento, alterar o mecanismo de reação e iniciar a reação em muitos sistemas biológicos,

químicos e eletroquímicos. Na síntese orgânica, o uso de ultrassom pode reduzir o número de passos de uma síntese, o tempo e a temperatura de reação (VELJKOVIĆ et al., 2012).

A cavitação gerada pelo ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, promovendo assim, a ativação de reações químicas (SANTOS, 2009).

A baixa frequência da irradiação ultrassônica é eficaz na emulsificação de líquidos imiscíveis, tais como o óleo e o metanol, pois o colapso das microbolhas geradas pelo ultrassom rompe a fase intersticial das substâncias (Figura 3.6). O princípio do reator assistido por ultrassom consiste em empregar essa propriedade para criar uma emulsão entre os reagentes e favorecer o contato entre as fases (ROKHINA et al., 2009; VELJKOVIĆ et al., 2012; BADDAY et al., 2013).

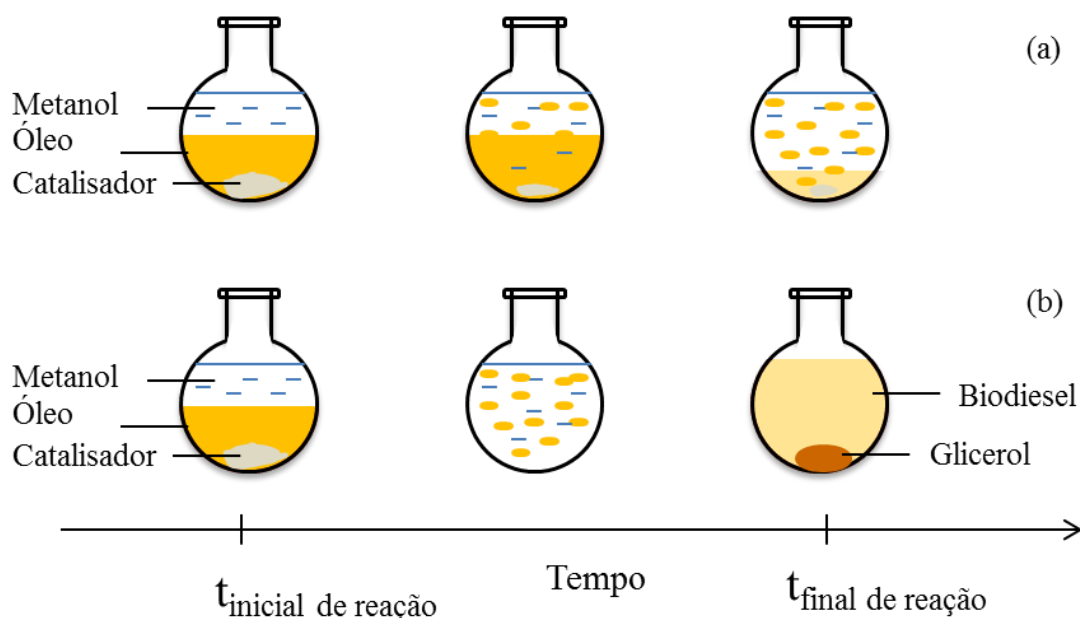


Figura 3.6 - Representação esquemática dos efeitos de emulsificação do ultrassom na produção de biodiesel (a) sem ultrassom (b) com ultrassom. (Fonte: adaptado de Rokhina et al., 2009)

O ultrassom tem sido aplicado em estudos de esterificação e transesterificação de diferentes matérias-primas em reatores batelada, empregando catalisadores ácidos ou alcalinos. Nota-se que a utilização de ultrassom reduz significativamente as condições de reação de transesterificação (VELJKOVIĆ et al., 2012).

Alguns estudos vêm sendo realizados a fim de proporcionar a mistura do meio reacional de produção de biodiesel aplicando um processo assistido por ultrassom. De acordo com Choedkiatsakul et al. (2013), aplicando o processo com ultrassom, alcançou-se elevado

rendimento de biodiesel em um tempo de reação curto, além da reação poder ser realizada a baixa temperatura e menor quantidade de catalisador e metanol são requeridas.

A transesterificação de óleo de pinhão manso bruto na presença de ácido fosfotúngstico (TPA) suportado sobre carvão ativado (CA) em diversas proporções utilizando reator assistido por ultrassom foi avaliada por Badday et al. (2014). O catalisador impregnado com 20% de TPA apresentou o melhor rendimento em éster metílico, atingindo 87,33% em apenas 40 min. Foi utilizado o processador ultrassônico do tipo sonda com 20 kHz de frequência e 400 W de potência e condições operacionais como razão molar metanol:óleo de 20:1, uma temperatura de 65°C e 4% de catalisador.

A produção de biodiesel por meio de transesterificação de trioleína com vários álcoois, tais como metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, octanol e decanol foi investigado utilizando a razão molar metanol:óleo 6:1 e 25°C na presença de catalisadores básicos sob irradiação ultrassônica de 40 kHz por 60 min (HANH et al., 2009). Esta pesquisa revelou que a velocidade de reação é dependente do tipo de álcool, uma vez que a medida que o número de carbono no álcool aumentou, a velocidade de formação de éster tendeu a diminuir mesmo quando utiliza-se ultrassom. Entretanto, obteve-se conversão acima de 95% empregando metanol e etanol, enquanto para o álcool de cadeia mais longa a conversão permaneceu abaixo de 90% para as mesmas condições reacionais.

Choedkiatsakul et al. (2013) investigaram a aplicação dos catalisadores heterogêneos comerciais, óxido de cálcio (CaO) e fosfato de potássio (K₃PO₄), para a produção de biodiesel em reator assistido por ultrassom. Os resultados foram comparados com o rendimento obtido utilizando agitação mecânica convencional. Obteve-se elevado teor de ésteres metílicos em reator US tanto para CaO (90%) e K₃PO₄ (80%).

A transesterificação catalisada heterogeneamente em reator ultrassônico não foi apenas favorável na ativação, mas também na redução da desativação de catalisadores sólidos por lixiviação, uma vez que este efeito foi mais pronunciado para o fosfato de potássio quando empregado em reator com agitação magnética devido a natureza mais branda da agitação gerada pelo banho ultrassônico (CHOEDKIATSAKUL et al., 2013).

Mootabadi et al. (2010) avaliaram três óxidos alcalinos (CaO, SRO e BaO) para a transesterificação do óleo de palma assistida por ultrassom. O ultrassom utilizado nos ensaios possui frequência igual a 20kHz. Em condições ótimas, alcançou-se 95% de FAME após 60 min. Nota-se que houve redução significativa do tempo de reação quando comparada a transesterificação em agitação magnética convencional, a qual necessita de 2 a 4 horas para alcançar conversão satisfatória com agitação convencional. Os rendimentos obtidos em 60

min foram 77,3% (CaO), 95,2% (SrO), e 95,2% (BaO), utilizando 3% de catalisador, razão molar metanol:óleo 9:1, 65°C e potência do ultrassom em 50%).

Os estudos realizados sobre a produção de biodiesel utilizando ultrassom têm demonstrado que a ação a intensificação desse processo baseia-se principalmente na emulsificação de líquidos imiscíveis por turbulência gerada pela cavitação das microbolhas (VELJKOVIĆ et al., 2012).

Em comparação com outras técnicas, o ultrassom de baixa frequência revelou-se ser uma valiosa ferramenta a ser utilizada na síntese de biodiesel, uma vez que conversões elevadas são obtidas a temperatura e tempo de reação reduzidos, além da baixa quantidade de catalisadores e de metanol, o que torna este método eficiente, energética e economicamente viável.

CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matéria-prima e reagentes

Nas reações de transesterificação realizadas foram utilizados metanol (99,8%, Vetec Brasil) e óleo de soja refinado comercial da marca Liza, adquiridos no mercado local. Dois catalisadores para produção de biodiesel foram avaliados neste trabalho: o óxido de cálcio (CaO, PA, Vetec Brasil) e o zirconato de sódio (Na_2ZrO_3). Para a síntese do Na_2ZrO_3 utilizou-se óxido de zircônio (Merck) e carbonato de sódio (99,5%, Isofar). Para as soluções poliméricas empregadas para preparar o suporte foram utilizados a polissulfona (MM 75000, ACROS Organics) e o polivinil álcool (MM 72000, Merck) e como solvente a N,N dimetilacetamida (99%, Vetec Brasil) e água, respectivamente.

4.2. Preparação dos catalisadores

4.2.1. Óxido de cálcio

O óxido de cálcio analítico utilizado em testes preliminares deste trabalho foi previamente mantido em estufa a 100°C por 12 h e em seguida calcinado a 550°C em forno mufla durante 6 h a fim de remover umidade e dióxido de carbono para evitar a desativação do CaO (LIU et al., 2008). O catalisador tratado foi mantido em dessecador até o momento de sua utilização.

4.2.2. Preparação do óxido de cálcio suportado em polissulfona

Previamente, preparou-se a solução do polímero utilizado como suporte dissolvendo-se a polissulfona sólida em N,N dimetilacetamida na proporção mássica de 1:4 (massa de polímero/massa de solvente), sob agitação constante até haver a completa dissolução do material polimérico. A solução foi armazenada na geladeira até o momento de sua utilização.

A quantidade de catalisador foi previamente calculada com relação à quantidade de óleo que seria utilizada no ensaio. Posteriormente o óxido de cálcio foi misturado à 10 mL de solução polimérica e em seguida espalhada em lâmina de vidro para proceder a inversão de fase. Imergiu-se então a lâmina em metanol por 1 min e o filme catalítico produzido foi

reduzido a pequenos quadrados de aproximadamente 1,0 x 1,0 cm para serem utilizados nas reações de transesterificação.

A polissulfona foi selecionada como suporte para o óxido de cálcio, devido a incompatibilidade deste catalisador com o polivinil álcool, visto que esse polímero é preparado em solução aquosa, a qual poderia proporcionar a formação do hidróxido de cálcio, pois é produto da reação que ocorre entre o óxido de cálcio e a água, sendo que tal composto pode não catalisar a reação de transesterificação.

4.2.3. Zirconato de sódio

O zirconato de sódio (Na_2ZrO_3) utilizado neste estudo como catalisador alcalino foi sintetizado utilizando-se o método do estado sólido, a partir de uma mistura equimolar de óxido de zircônio (ZrO_2 , Merck) e carbonato de cálcio (Na_2CO_3 , Isofar), conforme descrito por (SANTIAGO-TORRES et al., 2014)

A mistura foi moída e misturada com o auxílio de um almofariz e um pistilo. Posteriormente a mistura de reagentes foi calcinada em forno mufla até 900°C a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min e mantida nessa temperatura por 4 h. Após o resfriamento da mufla retirou-se a amostra de catalisador obtida e a mesma foi acondicionada em um dessecador.

4.2.4. Preparação do zirconato de sódio suportado em poli (vinil álcool)

Previamente, preparou-se a solução do polímero utilizado como suporte dissolvendo-se o polímero sólido em água na proporção mássica de 1:10 (massa de polímero:massa de água), sob agitação constante à 80°C até haver a completa dissolução do material polimérico. A solução foi armazenada na geladeira até o momento de sua utilização.

Conforme a Figura 4.1, para o preparo do suporte catalítico com uma camada de polímero, 5 mL de solução polimérica foi espalhada sobre uma lâmina de vidro completamente limpa e seca, formando uma fina camada sobre a qual, com o auxílio de uma peneira, foi distribuída uniformemente a quantidade de catalisador necessária para cada ensaio. A lâmina foi imersa em metanol durante 30 min para promover a inversão de fase e produzir uma membrana impregnada com catalisador. Deixou-se a lâmina em temperatura ambiente por 10 min para remoção do excesso de metanol presente.

Devido a questões de lixiviação do catalisador, foram produzidos também suportes catalíticos com duas e três camadas de polímero. Para a produção do suporte com duas

camadas, após a inversão de fases da primeira camada que continha o catalisador peneirado sobre a sua superfície, espalhou-se mais uma camada de polímero (5 mL de solução de PVA) sobre esta primeira camada. Em seguida a lâmina foi imersa novamente em metanol por 30 min para promover a inversão da segunda camada de polímero, formando-se assim o suporte com duas camadas.

O suporte com três camadas foi produzido a partir do espalhamento da primeira camada de polímero sem catalisador na lâmina de vidro que foi imersa em metanol para inversão de fase, em seguida uma nova camada de polímero foi espalhada a qual se impregnou o catalisador por peneiramento e procedeu-se novamente a inversão de fase em metanol por 30 min. A etapa final desta preparação é a adição da terceira camada de polímero sem catalisador e finalmente a inversão de fase no metanol por 30 min.

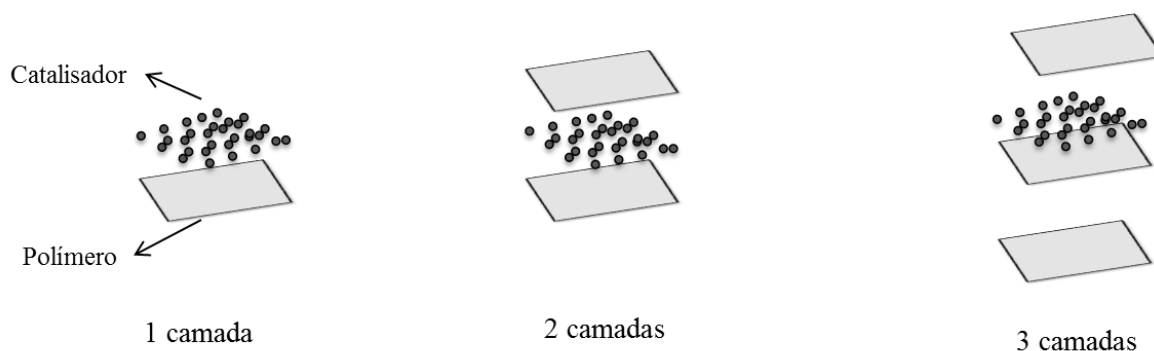


Figura 4.1 - Esquema de preparação do catalisador suportado

Nos testes realizados, a membrana catalítica produzida foi reduzida a pequenos quadrados de aproximadamente 0,5 x 0,5 cm, pois desta forma o contato entre o catalisador suportado e os demais reagentes se torna mais eficiente.

Neste trabalho foram utilizados dois catalisadores, o óxido de cálcio (CaO) que foi utilizado em testes preliminares devido ao seu baixo custo, alta atividade e condições amenas de reação (LIU et al., 2008), e o zirconato de sódio (Na_2ZrO_3) devido a suas características favoráveis, além da sua maior estabilidade em comparação com o CaO (SANTIAGO-TORRES et al., 2014). Vale ressaltar que o CaO foi utilizado apenas em testes preliminares visto que resultados insatisfatórios foram obtidos para sua reutilização, além da dificuldade em suportar o catalisador nos materiais poliméricos testados. Portanto, procederam-se os demais ensaios deste trabalho utilizando o Na_2ZrO_3 , cuja caracterização se deu de forma mais completa.

4.3. Caracterizações dos Catalisadores

4.3.1. Difração de raios X

A caracterização da estrutura dos catalisadores foi realizada pelo por difração de raios X (DRX), utilizando o método do pó, em um difratômetro de raios x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,5406 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, Pixel/1D. Foram utilizados 40 kV e 40 mA com intervalo de varredura de 2θ entre 10 e 70°, passo de 0,02° e velocidade 0,13°s⁻¹. A aquisição de dados foi realizada utilizando o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a e o tratamento dos dados software *X'Pert HighScore* versão 3.0d também da PANalytical.

4.3.2. Área superficial por BET

A área superficial do catalisador foi obtida pelo método de Brunauer-Emmer-Teller (BET), utilizando adsorção de nitrogênio a 77K no BET NOVA 1200E da Surface Area & Pore Size Analyzer (Quantachrome Instruments).

4.4. Aparatos experimentais

Com o objetivo de comparar a eficiência do reator assistido por ultrassom em alternativa ao reator convencional foram realizados ensaios nas duas configurações distintas: reator com agitação magnética (MS) e o reator com agitação ultrassônica (US). Em ambas as configurações utilizaram-se catalisadores na forma livre e suportado.

Para a reação realizada com agitação magnética utilizou-se um reator batelada encamisado com capacidade de 150 mL (Figuras 4.2 e 4.3), enquanto para o reator assistido por ultrassom utilizou-se um balão de fundo redondo com capacidade de 125 mL (Figuras 4.4 e 4.5). Ambos os reatores estavam acoplados a um condensador de refluxo para evitar a perda de metanol durante o processo reacional.

Uma configuração de reator baseada na recirculação da fase líquida (RL) foi testada em reator encamisado com capacidade de 200 mL, acoplado a um condensador e ao sistema de recirculação promovido por bomba peristáltica utilizando o óxido de cálcio como catalisador (Figura 4.6).



Figura 4.2 - Sistema reacional com agitação magnética (MS).

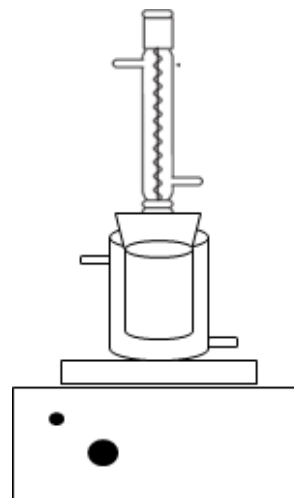


Figura 4.3 - Esquema do sistema reacional com agitação magnética (MS).



Figura 4.4 - Sistema reacional com banho ultrassônico (US).

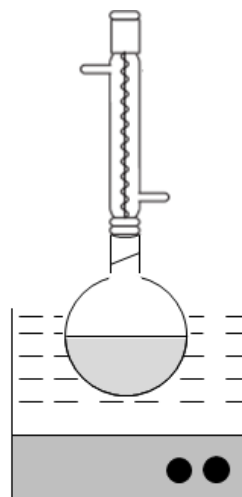


Figura 4.5 - Esquema do sistema reacional com banho ultrassônico (US).



Figura 4.6 - Sistema reacional com recirculação líquida (RL).

4.5. Condições reacionais para o catalisador CaO

Para cada reação é preciso estabelecer as condições reacionais para as variáveis temperatura, quantidade de catalisador, razão molar metanol:óleo e tempo de reação. A quantidade de catalisador é estabelecida em % mássica com base na massa de óleo adicionado.

A Tabela 4.1 apresenta as condições reacionais avaliadas nas diferentes configurações utilizando CaO livre como catalisador. Os testes empregando o óxido de cálcio como catalisador em reator MS foram realizados de acordo com parâmetros operacionais encontrados na literatura (Liu et al., 2008). Para o reator US, as condições reacionais utilizadas foram baseadas no trabalho de Choedkiatsakul et al. (2013). De fato, o banho ultrassônico utilizado não permitia ajuste para a temperatura maior que 55°, daí ter-se optado por esta temperatura de trabalho para este reator. Condições mais amenas de tempo reacional, razão molar e de porcentagem de catalisador foram avaliadas nos reatores com ultrassom e com reciclo, a fim de evidenciar o melhor desempenho destes reatores.

Tabela 4.1 - Condições reacionais para as diferentes configurações do reator de transesterificação utilizando CaO como catalisador

Reator	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Razão molar metanol:óleo	Tempo reacional (h)
MS	65	8	12:1	3
US	55	8	6:1	3
RL	65	4	6:1	2

Foram feitos ensaios para verificar o reuso do catalisador CaO utilizando o reator assistido por ultrassom. Estas reações foram conduzidas com agitação mecânica na temperatura de 65 °C, com 8% (base mássica) de catalisador, razão molar de metanol:óleo de 12:1 e em 3 h de reação. Dois solventes de lavagem foram avaliados: hexano e com uma mistura de diclorometano/metanol (93:1). A escolha destes solventes foi baseada na possibilidade da desativação do catalisador ser provocada pela impregnação de biodiesel ou glicerol na superfície do catalisador. O hexano é amplamente utilizado para extração de compostos não polares ao passo que a mistura de diclorometano/metanol (93:1) é empregado na remoção de compostos polares de origem petrolífera.

4.6. Condições reacionais para o catalisador Na_2ZrO_3

Um amplo estudo foi realizado a fim de avaliar o potencial de aplicação do zirconato de sódio como catalisador para a reação de transesterificação do óleo de soja. Este catalisador foi estudado tanto na forma livre quanto suportado em PVA. Santiago-Torres et al. (2014) já haviam demonstrado que a utilização deste zirconato na forma livre em reator com agitação magnética resultava em altas conversões. A imobilização deste catalisador em um suporte polimérico poderia favorecer ainda mais a reação, além de facilitar a recuperação do catalisador do meio reacional. Guerreiro et al. (2006) mostraram que o PVA pode ser aplicado com sucesso como um suporte para imobilização de catalisadores para produção de biodiesel. Duas configurações reacionais foram avaliadas para o uso de zirconato de sódio como catalisador: com agitação magnética (MS) e em banho ultrassônico (US).

4.6.1. Testes de lixiviação do catalisador Na_2ZrO_3

O álcool empregado na reação de transesterificação pode solubilizar o catalisador. Esse efeito pode ser chamado de lixiviação do catalisador, uma fração de catalisador se solubiliza no álcool e catalisa a reação em fase homogênea (na mesma fase dos reagentes) ao passo que a fração que permanece em estado sólido promove a catálise heterogênea (em fase distinta dos reagentes).

Os testes de lixiviação do catalisador Na_2ZrO_3 livre e suportado foram realizados conforme metodologia apresentada por Badday et al. (2014). Avaliou-se a lixiviação do catalisador em reator com agitação magnética e em banho ultrassônico. Para isto apenas o metanol e o catalisador foram alimentados ao reator e mantidos sob agitação pelo tempo de reação requerido. As condições reacionais foram temperatura de 55°C com 3% em massa de catalisador e uma razão molar de metanol: óleo (RM) de 6:1 tanto em agitação magnética quanto em banho ultrassônico. O catalisador foi removido do meio reacional por meio da filtração do metanol utilizando-se o filtro de seringa com abertura de $0,45\ \mu\text{m}$. O metanol foi retroalimentado ao reator juntamente com o óleo, nas condições previamente estipuladas, sem adição de nenhum catalisador. Desta forma, a ação catalítica é atribuída somente ao catalisador que foi previamente solubilizado no metanol. Ao final do tempo de reação, o produto obtido foi analisado. O teor de éster obtido corresponde a conversão obtida com o catalisador lixiviado.

4.6.2. Perfis cinéticos da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando Na₂ZrO₃ como catalisador

Fez-se uma comparação do %FAME obtido ao longo da reação utilizando Na₂ZrO₃ livre e suportado como catalisadores em reatores com agitação magnética e em banho ultrassônico. As reações foram conduzidas até um tempo total de 480 min. Alíquotas de 1 mL eram retiradas do meio reacional ao longo da reação. Estas alíquotas eram imediatamente resfriadas com banho de gelo e centrifugadas. A fase sobrenadante (metanol) era descartada e a amostra acondicionada em geladeira para posterior análise de %FAME.

Para estes testes, as condições reacionais foram: temperatura de 55°C, com 3% em massa de catalisador e a uma razão molar de metanol: óleo (RM) de 6:1. Estes parâmetros estão de acordo com literatura, uma vez que Santiago-Torres et al. (2014) alcançaram níveis satisfatórios de conversão utilizando o zirconato de sódio livre para uma reação com 3 h a 65°C. Como o banho ultrassônico utilizado nos ensaios permitiu alcançar apenas a temperatura de 55°C, foi necessário proceder a reação por um período de tempo maior para obter níveis de conversão razoáveis. Além disso, para o catalisador suportado a transferência de massa poderia ser prejudicada e, assim, o tempo reacional foi maior.

4.6.3. Modelagem do perfil cinético

A avaliação do perfil cinético da transesterificação do óleo de soja com catalisador heterogêneo é considerada complexa, pois se trata de um sistema reacional com três fases (óleo, metanol e catalisador).

O modelo utilizado neste trabalho para ajustar as curvas cinéticas obtidas para cada conformação reacional foi proposto por Deshmane e Adewuyi (2013) para modelagem da transesterificação do óleo de soja utilizando metóxido de cálcio como catalisador. A cinética da reação foi descrita considerando a transferência de massa na fase líquida como etapa limitante. Além disso, assumiu-se que a reação ocorre nos sítios ativos da superfície do catalisador entre as moléculas de glicerídeos e metanol adsorvidos.

De acordo com Deshmane e Adewuyi (2013), a equação global da reação de transesterificação pode ser representada pela Equação 4.1:



na qual *A* é óleo de soja, *B* é metanol, *R* é biodiesel e *S* é glicerol.

Este modelo é baseado em três hipóteses principais:

- (1) A transferência de massa do óleo para os sítios ativos na superfície do catalisador podem limitar a velocidade global de reação no início da reação;
- (2) A velocidade de adsorção do óleo na superfície do catalisador durante o início da reação é determinada pela transferência de massa do óleo para os sítios ativos;
- (3) A conversão dos triglicerídeos (TGs) segue a cinética de reação de pseudo-primeira ordem.

Desta forma o balanço de massa para o óleo pode ser escrita de acordo com a Equação 4.2:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_{s,A} \cdot \theta \cdot a_m \cdot (C_A - C_{A,s}) \cdot \frac{m_{cat}}{V} = k \cdot C_{A,s} \quad (4.2)$$

na qual $k_{s,A}$ é o coeficiente de transferência de massa do óleo de soja; θ é a fração disponível da superfície específica ativa do catalisador; a_m é superfície específica ativa do catalisador; C_A é a concentração de óleo presente na fase líquida; $C_{A,s}$ é a concentração de óleo adsorvida na superfície do catalisador por volume da fase líquida e k é o valor da velocidade específica de reação de pseudo-primeira ordem a temperatura constante.

Deshmane e Adewuyi (2013) avaliaram este modelo com relação ao processo catalítico e obtiveram a equação da concentração de óleo em termos da fração convertida representada pela Equação 4.3:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_{app} \cdot (1 - x_A) \quad (4.3)$$

na qual k_{app} é a velocidade específica aparente da reação que compreende a velocidade da cinética de reação e a velocidade de transferência de massa.

Após a integração da Equação 4.3 tem-se:

$$-\ln(1 - x_A) = k_{app}t + C \quad (4.4)$$

na qual C é a constante de integração.

De acordo com Deshmane e Adewuyi (2013) a Equação 4.4 pode ser utilizada para encontrar o coeficiente de transferência de massa e a velocidade específica de reação à temperatura constante, a depender do regime que controla a reação.

4.6.4. Avaliação da razão molar e quantidade de catalisador para produção de biodiesel utilizando o zirconato de sódio como catalisador

O método de planejamento de experimentos é bastante empregado para o desenvolvimento e otimização de processos químicos, pois permite a identificação de problemas ocasionados por estes processos, permite também a avaliação de novos materiais, testes de durabilidade e confiabilidade de testes de desempenho. Esta metodologia possibilita a resolução de problemas em estágio iniciais do processo, favorecendo a redução do custo global do produto, reduzindo o tempo de desenvolvimento e aumentando a produtividade (SANTOS, 2009).

Um planejamento composto central (PCC) com o intuito de avaliar a influência da quantidade de catalisador e da razão molar metanol:óleo na produção de biodiesel utilizando Na_2ZrO_3 como catalisador foi proposto. Os testes foram realizados à temperatura de 55°C durante um tempo total de 6 h. Utilizou-se o planejamento estatístico gerado pelo software *Statistica 7.0* conforme mostrado na Tabela 4.2, na qual se encontra o número total de experimentos realizados nas condições descritas. Cada um destes conjuntos de experimentos foram realizados para quatro configurações diferentes: 1) catalisador livre em reator com agitação magnética, 2) catalisador livre em reator assistido por ultrassom, 3) catalisador suportado em reator com agitação magnética, 4) catalisador suportado em reator assistido por ultrassom. As respostas serão avaliadaa em termos de viscosidade cinemática do produto obtido e % FAME.

Neste trabalho foram avaliados os parâmetros de viscosidade cinemática e o teor de ésteres metílicos (FAME) no biodiesel produzido, obtendo-se superfícies de resposta com as regiões ótimas de trabalho para ambos os parâmetros. Os pontos estacionários ou pontos ótimos de trabalho foram calculados apenas para os resultados de % FAME e a análise canônica dos dados para o cálculo dos pontos de maximização foram realizadas utilizando o algoritmo implementado no *software* Maple 15 (Anexo I).

Variáveis codificadas

$$x_1 = \frac{\text{RM} - 20}{10}$$

$$x_2 = \frac{\% \text{ de catalisador} - 6}{3}$$

Tabela 4.2 - Matriz do PCC para a transesterificação do óleo de soja refinado nas configurações reacionais desejadas.

Corridas	Tempo (h)	Valores codificados		Valores reais	
		RM (x ₁)	% de catalisador (x ₂)	RM	% de catalisador
1	6	-1	-1	10:1	3,0
2	6	-1	1	10:1	9,0
3	6	1	-1	30:1	3,0
4	6	1	1	30:1	9,0
5	6	-1,41421	0	6:1	6,0
6	6	1,41421	0	34:1	6,0
7	6	0	-1,41421	20:1	1,8
8	6	0	1,41421	20:1	10,2
9	6	0	0	20:1	6,0
10	6	0	0	20:1	6,0
11	6	0	0	20:1	6,0
12	6	0	0	20:1	6,0
13	6	0	0	20:1	6,0
14	6	0	0	20:1	6,0
15	6	0	0	20:1	6,0
16	6	0	0	20:1	6,0

4.6.5. Recuperação e Reutilização do Catalisador Na₂ZrO₃

O estudo da capacidade de reutilização do catalisador Na₂ZrO₃ foi realizado pela repetição da reação de transesterificação usando-se a mesma amostra de catalisador após recuperação. O catalisador removido da mistura reacional por centrifugação foi retroalimentado ao reator, isento de qualquer processo de lavagem, juntamente com o óleo e o metanol em quantidade equivalente a primeira reação, na qual se utilizou o catalisador virgem. Estes testes foram realizados para os catalisadores livre e suportado em reatores com agitação magnética e assistido por ultrassom. Os testes foram realizados a 55°C, com 3% de catalisador, com tempo total de reação de 4 e 8 h, para o catalisador livre e imobilizado respectivamente, e em razões molares de 6:1, 20:1 e 40:1. O aumento na razão molar metanol:óleo se deu na tentativa de proporcionar o reuso do catalisador.

4.7. Análise dos Produtos Obtidos

O catalisador foi separado do produto final por centrifugação a 8000 rpm durante 10 min em centrífuga do modelo Avanti J-25 da Beckman Coulter. Posteriormente, o produto isento de catalisador foi evaporado à vácuo por 20 min a temperatura de 90°C e rotação de 160 rpm em rotoevaporador IKA RV 10 Digital acoplado ao banho HB 10 Digital para remover o excesso de metanol. O glicerol foi removido utilizando-se um funil de separação, no qual a mistura permaneceu por 12 h. As amostras não foram purificadas, ou seja, foi analisado o biodiesel bruto obtido.

Em geral, o produto obtido foi analisado com relação ao teor de ésteres metílicos. Para os testes do planejamento composto central analisou-se também a viscosidade do produto.

4.7.1. Teor de ésteres metílicos

As amostras de biodiesel bruto foram analisadas em cromatógrafo a gás CG2010-AF equipado com injetor Split/splitless da Shimadzu a 250°C e autoinjeter AOC-20i acoplado a um detector de ionização de chama (FID) também a 250°C e uma coluna capilar específica para a separação de ácidos graxos, RTX-WAX, de 30 m × 0,25 × 0.25µm que foi mantida a 210 °C, usando hélio como gás de arraste com uma vazão de 30 mL min⁻¹ e uma solução de heptadecanoato de metila como padrão interno. Tais análises permitiram avaliar o teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (% FAME) presentes no biodiesel produzido de acordo com a metodologia EN14103. De acordo com a legislação (ANP 45/2014), o teor de éster no biodiesel deve ser de, no mínimo, 96,5%.

A solução de padrão interno foi preparada adicionando 500 mg de heptadecanoato de metila num balão de 50 mL. O volume foi completado com heptano para obter solução de 10 mg/mL de concentração.

A amostra foi preparada a partir de uma massa de 250 mg da amostra num frasco de 10 mL, sendo adicionados 5 mL da solução de heptadecanoato de metila preparada anteriormente. Foi injetado um volume de 1 µL para análise.

O teor de éster é calculado somando todos os picos entre C14 e C24 e relacionando com o padrão interno C17 conforme a fórmula no método:

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

Sendo que C é o teor de éster (%), ΣA é a soma das áreas dos picos entre C14 e C24, A_{EI} é a área do heptadecanoato de etila, C_{EI} é a concentração em mg/mL de heptadecanoato de metila, V_{EI} é o volume em mL de heptadecanoato de metila e m é a massa em mg da amostra.

4.7.2. Viscosidade

A viscosidade é a resistência oferecida por um fluido ao escoamento, seu conhecimento e controle permitem avaliar a atomização do combustível e sua lubricidade. Combustíveis com baixa viscosidade podem desgastar o motor, provocando vazamentos e prejuízos ao sistema de injeção, bomba de combustível, conexões e pistões, porém aqueles que apresentam viscosidade elevada levam os motores a trabalhos exaustivos, os quais acarretam uma combustão incompleta, gerando gases poluentes, material particulado e fumaça (ALVES, 2012). De acordo com a legislação vigente a viscosidade cinemática do biodiesel a 40°C deve estar dentro do limite de 3,0 – 6,0 mm² s⁻¹ (BRASIL, 2014).

A análise do comportamento reológico das amostras de biodiesel obtidas nos testes do planejamento composto central foi realizada em um viscosímetro digital de bancada da marca Brookfield modelo LV-DV III Ultra, com adaptador para pequenas amostras e Spindle's 18 e 31 (de acordo com a amostra), acoplado a um banho termostático para controle da temperatura (40° C de acordo com a norma vigente). O comportamento reológico (razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento) foi obtido em triplicata automaticamente por programação aplicada ao software do equipamento.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Matéria-prima

As características físico-químicas da matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel é de grande relevância, visto que a escolha do método catalítico a ser utilizado é dependente dessa caracterização. Dentre estas características, o índice de acidez e o teor de umidade se destacam, pois estão intimamente ligadas a formação de sabão nas reações de transesterificação via catálise alcalina. Já o índice de saponificação, a viscosidade e a densidade prenunciam o desempenho do biodiesel enquanto combustível (ALVES, 2012).

A matéria-prima utilizada em todas as reações foi óleo de soja refinado comercial. Os resultados obtidos pela caracterização da matéria-prima utilizada, de acordo com Alves (2012), estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Caracterização do lote de óleo de soja utilizado nos ensaios

Parâmetros	Valor
Densidade (kg m^{-3})	912
Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	30,2
Teor de umidade (ppm)	606,49
Índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$)	0,45
Índice de saponificação ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$)	158,67

(Fonte: Alves, 2012)

De acordo com Freedman et al. (1984), para se obter a maior conversão de triglicerídeos em ésteres por transesterificação de óleos vegetais matéria-prima deve apresentar um índice de acidez inferior a $1 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$. Com relação ao índice de acidez da matéria-prima tem de ser menor que $2 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$ para se obter rendimento satisfatório (SHARMA e SINGH, 2009).

Knothe (2005), indicou que o índice de saponificação médio do óleo de soja deve estar na faixa de 189 a $195 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$, portanto o valor do índice de saponificação encontrado para as amostras de óleo de soja foi suficiente para proceder a reação. Estes resultados demonstram que a matéria-prima utilizada nos experimentos foi apropriada para se obter um alto rendimento de ésteres na reação de transesterificação.

5.2. Caracterização dos catalisadores

5.2.1. Análise por difração de raios X

A amostra de CaO foi analisada por difração de raios X, cujo difratograma característico está apresentado pela Figura 5.1. Os picos referentes ao óxido de cálcio estão bem definidos e mais elevados que os demais, por ser a fração predominante na amostra. No entanto, sabe-se que o CaO é uma substância higroscópica e reage com a umidade presente no ar formando traços de hidróxido de cálcio, cujos picos também podem ser observados no difratograma. Tal comportamento foi observado por Tang et al. (2011), o qual apresentou difratograma semelhante ao obtido neste trabalho.

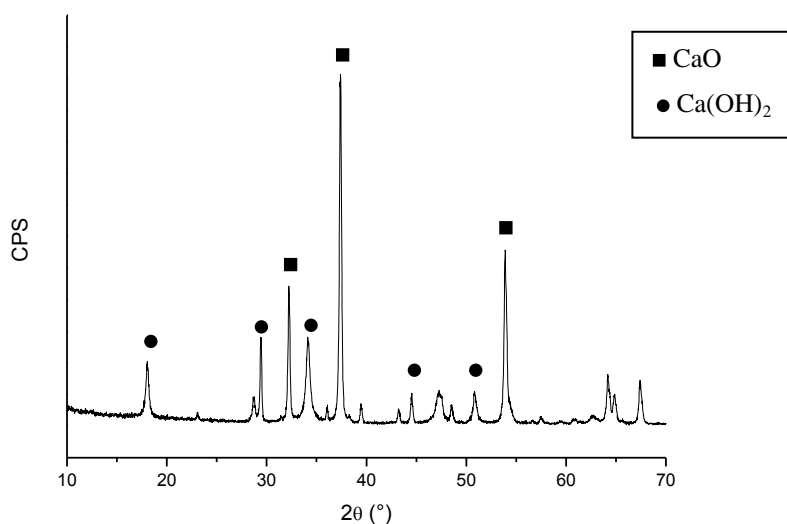


Figura 5.1 - Difratograma característico do catalisador CaO.

A análise por difração de raios-X do catalisador sintetizado Na_2ZrO_3 gerou o difratograma apresentado na Figura 5.2. Observam-se os picos principais do composto de interesse, neste caso o zirconato do sódio, e um pequeno pico referente ao óxido de zircônio, referente a traços de reagente não convertido.

O difratograma obtido pela amostra do catalisador sintetizado Na_2ZrO_3 está coerente com o encontrado por Santiago-Torres et al. (2014), apresentado na Figura 5.3, no qual apresenta com bastante clareza a elevada intensidade dos picos do zirconato de sódio, destacando a maior concentração do composto de interesse.

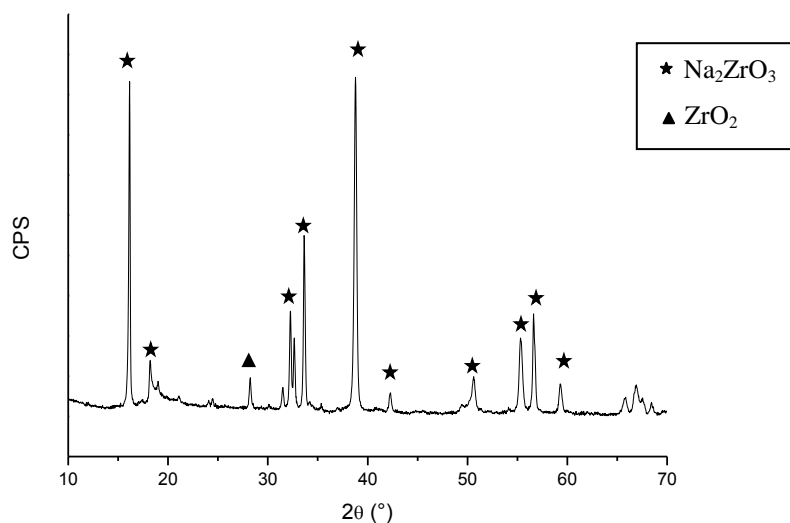


Figura 5.2 - Difratoograma obtido pela análise catalisador Na_2ZrO_3 .

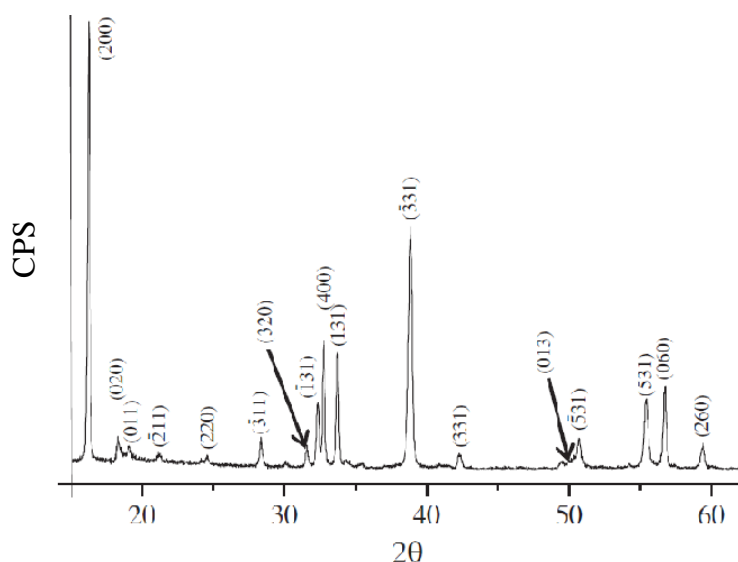


Figura 5.3 - Difratoograma do catalisador Na_2ZrO_3 . (Fonte: Santiago-Torres et al., 2014)

A intensidade do pico referente ao óxido de zircônio, sinalizado no difratograma com um triângulo (Figura 5.2), é bem menor quando comparado com a intensidade dos demais picos, isto se refere à pequena quantidade deste reagente presente no catalisador devido à reação de síntese não ser completa. Portanto, pela interpretação do difratograma conclui-se que a metodologia utilizada para a obtenção do catalisador foi satisfatória.

Ao longo dos ensaios fez-se necessário a produção de um novo lote de catalisador, o qual foi novamente analisado por difração de raios X. O difratograma do segundo lote de catalisador quando comparado com o obtido pelo primeiro lote (Figuras 5.4 e 5.5) não

apresentou diferenças significativas. Dessa forma, verificou-se que a síntese foi igualmente efetiva.

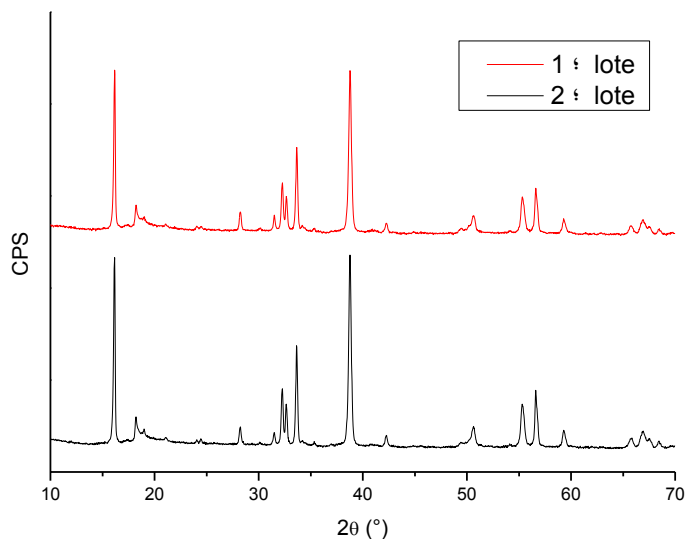


Figura 5.4 - Comparativo entre os difratogramas dos dois lotes de Na_2ZrO_3 sintetizados.

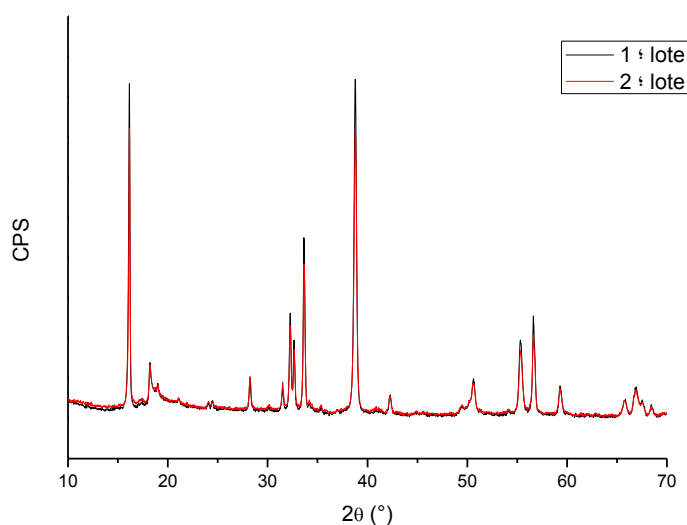


Figura 5.5 - Sobreposição dos difratogramas dos dois lotes de Na_2ZrO_3 sintetizados.

5.2.2. Análise da área superficial por BET

De acordo com a análise BET, a área superficial do catalisador Na_2ZrO_3 é de $4,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Santiago-Torres et al. (2014) também sintetizaram Na_2ZrO_3 pelo método do estado sólido e a área BET reportada para o sólido foi de $1,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta baixa área superficial pode ser explicada devido ao método de síntese utilizado, o qual envolve uma etapa de calcinação em

alta temperatura. Além disso, esta baixa área superficial pode representar uma vantagem para melhor impregnação do catalisador no suporte.

5.3. Transesterificação do óleo de soja utilizando óxido de cálcio como catalisador

5.3.1. Avaliação de diferentes configurações de reatores

Para os testes de diferentes configurações reacionais e utilizando CaO livre como catalisador, empregou-se as condições reacionais apresentadas na Tabela 4.1. A Figura 5.6 apresenta o teor de éster (%FAME) obtido nas reações realizadas com agitação magnética (MS), em banho ultrassônico (US) e com recirculação (RL) utilizando CaO sólido como catalisador.

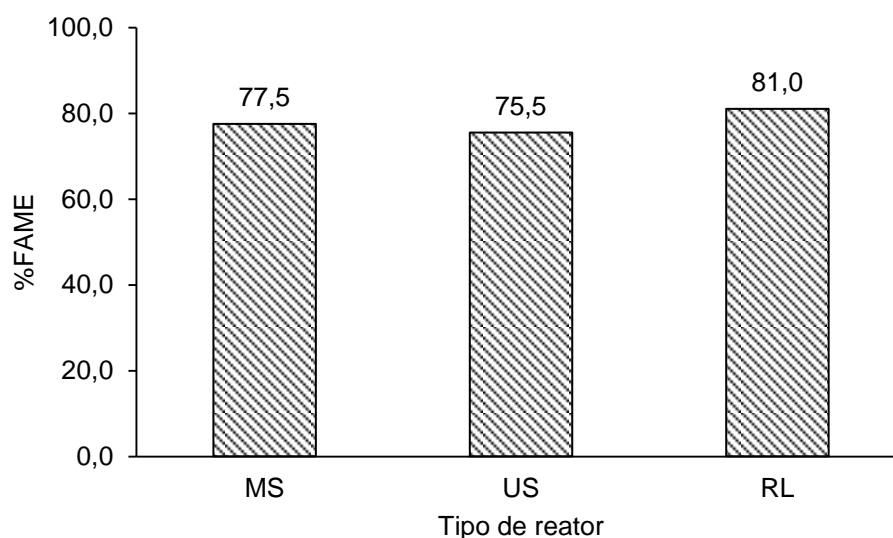


Figura 5.6 - Efeito da configuração do reator na qualidade do biodiesel obtido utilizando catalisador heterogêneo (CaO).

O rendimento (%FAME) obtido utilizando-se as três configurações de reator foram semelhantes, sendo igual a $78,0 \pm 2,8\%$. Contudo, a reação com recirculação foi conduzida com menor quantidade de catalisador e em um tempo menor de reação, além da menor quantidade de metanol quando comparada com a reação com agitação magnética. Isto mostra que, mesmo nestas condições mais amenas, a agitação do meio reacional por recirculação da fase líquida é uma opção que resulta em uma conversão satisfatória. O ensaio realizado no reator com recirculação da fase líquida promove contato eficiente entre os reagentes, devido ao movimento ascendente do metanol que é alimentado no fundo do reator, e por sua vez fluidiza o catalisador no meio reacional. Já a reação em banho ultrassônico foi realizada em

uma temperatura menor e com menos metanol que a reação com agitação magnética. A formação de uma emulsão promovida pelas microbolhas geradas pelo ultrassom favoreceu o contato entre os reagentes e resultou em uma conversão próxima a obtida com agitação mecânica, mesmo em condições mais amenas (menor temperatura e menos metanol).

Contudo, os resultados de rendimentos encontrados neste trabalho são inferiores aos reportados na literatura. Trabalhando com o catalisador heterogêneo CaO, Liu et al. (2008) mostraram que a razão molar metanol:óleo de 12:1, a adição de 8% de CaO, à temperatura de 65°C gerou os melhores resultados, alcançando conversão de 95% quando utilizaram a configuração reacional com agitação magnética. Choedkiatsakul et al. (2013) avaliaram também o rendimento da transesterificação catalisada por CaO utilizando o banho ultrassônico, razão molar de 6:1 e 3% de catalisador, 65 °C e 2 h de reação, que por sua vez apresentou quantidades de FAME acima de 90%. O baixo rendimento encontrado neste trabalho deve estar associado a questões de envenenamento do catalisador durante seu manuseio, principalmente por contato com umidade.

5.3.2. Reutilização do CaO livre em reator com agitação ultrassônica (US)

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam os resultados de % de FAME quando se utilizou o catalisador CaO em duas reações consecutivas, sendo o mesmo lavado com hexano e com a uma mistura de diclorometano/metanol (93:1), respectivamente. Estas reações foram conduzidas com agitação ultrassônica na temperatura de 55°C, com 8% (base mássica) de catalisador, razão molar de metanol:óleo de 12:1 e em 3 h de reação.

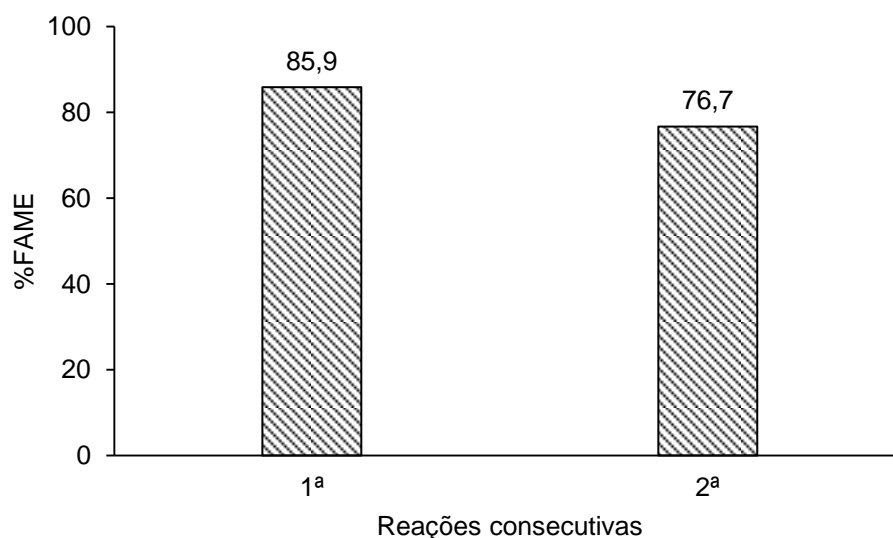


Figura 5.7 - % FAME em duas reações consecutivas para CaO recuperado com hexano.

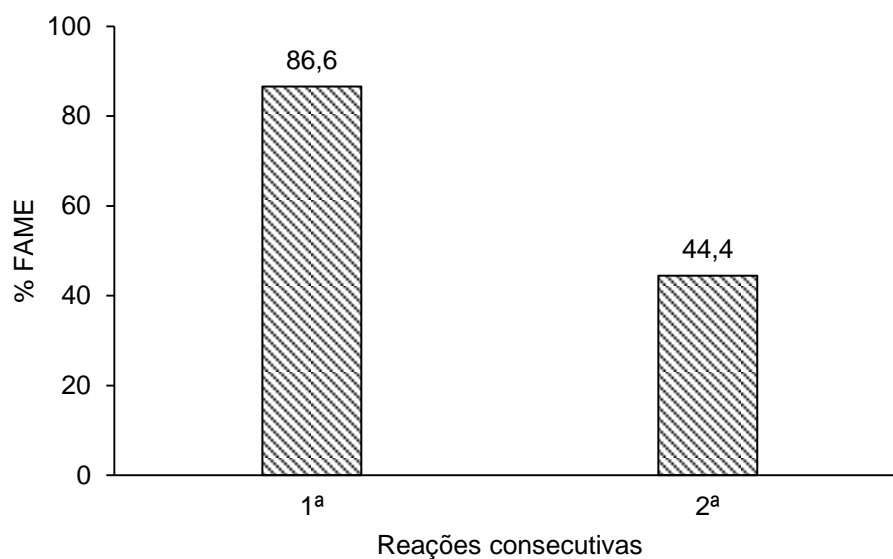


Figura 5.8 - % FAME em duas reações consecutivas para CaO recuperado com diclorometano/metanol (93:1).

Nestes testes o %FAME obtido para a primeira reação foi de aproximadamente 86%, ao passo que no teste reportado anteriormente (Figura 5.6) o rendimento da primeira reação foi de 77%. Esta diferença pode estar associada às modificações das características do catalisador durante seu armazenamento e manuseio. Sabe-se que o catalisador CaO deve ser armazenado em atmosfera inerte a fim de evitar seu envenenamento pela umidade.

Conforme os resultados apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8, pode-se afirmar que o hexano apresentou melhor desempenho na recuperação do catalisador básico CaO do que o diclorometano/metanol. A solução de diclorometano/metanol (93:1), sendo um solvente polar, é responsável pela remoção de glicerina e o hexano (solvente apolar) pela remoção de óleo de soja e biodiesel. Conclui-se então, que o óleo de soja residual depositado na superfície do catalisador, implica na diminuição da atividade catalítica, devendo ser removido após a reação.

5.3.3. CaO suportado em polissulfona

Para a imobilização do óxido de cálcio foi selecionado a polissulfona, a qual é conhecida pela robustez e estabilidade a altas temperaturas e a ácidos minerais, base alcalina e eletrólitos (ENTECPOLYMERS, 2015). A formação da solução polimérica de polissulfona é feita com solvente apolar e não com água. Esta característica torna viável sua aplicação como suporte para o CaO, visto que o CaO quando em contato com água transforma-se em hidróxido de cálcio, que não é capaz de catalisar a reação de transesterificação (ZABETI et al., 2009b).

O suporte polimérico impregnado com catalisador (Figura 5.9) foi reduzido a pequenos pedaços de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$ (Figura 5.10) para proceder a reação de transesterificação utilizando 8% de catalisador razão molar metanol:óleo 40:1 a temperatura de 55°C (GUERREIRO et al., 2010).



Figura 5.9 - Filme de polissulfona impregnado com CaO.



Figura 5.10 - Suporte impregnado com CaO utilizado para transesterificação do óleo de soja.



Figura 5.11 - Polissulfona com CaO após a reação em agitação magnética.



Figura 5.12 - Polissulfona com CaO após a reação em agitação ultrassônica.

No entanto, o filme polimérico mostrou-se frágil quando submetido às condições reacionais utilizadas para a transesterificação do óleo de soja, tanto para reação com agitação magnética (Figura 5.11) quanto para a reação com agitação ultrassônica (Figura 5.12). Percebe-se que pela natureza mais branda da agitação ultrassônica a fragmentação do suporte foi menos pronunciada em reator US, visto que em reator MS o suporte foi totalmente esfacelado.

5.4. Transesterificação do óleo de soja utilizando zirconato de sódio como catalisador

5.4.1. Lixiviação do zirconato de sódio no meio reacional

5.4.1.1. Lixiviação do catalisador livre

Os testes de lixiviação foram realizados conforme metodologia apresentada por Badday et al. (2014) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.2. As condições reacionais foram temperatura de 55°C com 3% em massa de catalisador e uma razão molar de metanol: óleo (RM) de 6:1 tanto em agitação magnética quanto em banho ultrassônico. Os resultados mostraram que uma alta conversão é obtida quando a reação é procedida com o metanol que foi utilizado para solubilizar o catalisador, mostrando uma alta lixiviação do catalisador. Este resultado é menos pronunciado em reator ultrassônico, devido a agitação mais branda deste reator, que provoca menos atrito entre as partículas do catalisador e, portanto, uma menor lixiviação do catalisador sólido.

A lixiviação do CaO e K₃PO₄ foi avaliada por Choedkiatsakul et al. (2013). Com relação ao K₃PO₄, obteve-se resultado semelhante ao deste trabalho, uma vez que o efeito da lixiviação foi reduzido em reator US, apesar de ter havido a dissolução em ambos os reatores. No entanto, tal efeito não foi observado para o CaO, visto que não houve solubilização deste catalisador em nenhuma das configurações reacionais. A lixiviação do catalisador Na₂ZrO₃ avaliado neste trabalho deve estar associado às características de alta solubilização do sódio.

Tabela 5.2 - Lixiviação do catalisador livre com relação as duas configurações reacionais

Reator	Rendimento da reação com catalisador sólido (%FAME)	Rendimento da reação com catalisador lixiviado (%FAME)
MS	85,7	81,0
US	75,5	61,8

5.4.1.2. Lixiviação do catalisador suportado

A impregnação do catalisador em suporte tem por finalidade também minimizar o impacto da desativação por lixiviação, procedendo a heterogeneização do catalisador homogêneo (BUONOMENNA et al., 2010). O suporte polimérico impregnado com catalisador (Figura 5.13) foi reduzido a pequenos pedaços de aproximadamente 0,25 cm² (Figura 5.14) para proceder a reação de transesterificação.



Figura 5.13 - Zirconato de sódio suportado em PVA.

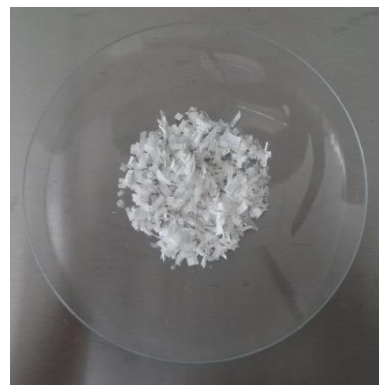


Figura 5.14 - PVA impregnado com Na_2ZrO_3 utilizado para transesterificação do óleo de soja.

Os resultados de lixiviação para o catalisador suportado estão apresentados na Tabela 5.3. As condições reacionais foram temperatura de 55°C com 3% em massa de catalisador e uma razão molar de metanol: óleo (RM) de 6:1. Observa-se que a impregnação do catalisador em apenas uma camada de polímero não foi suficiente para evitar sua dissolução no metanol, de forma que uma conversão elevada foi obtida com o catalisador que foi solubilizado, ou seja, em fase homogênea.

Para a configuração de agitação do reator em banho ultrassônico, o suporte com três camadas poliméricas reduziu significativamente a fração de catalisador lixiviada, porém a transferência de massa entre os reagentes foi comprometida ao ponto de prejudicar o rendimento da reação com o catalisador sólido.

Entretanto, o suporte com duas camadas de polímero reduziu a lixiviação do Na_2ZrO_3 sem prejudicar o rendimento da primeira reação com catalisador sólido, que pode se tornar uma alternativa viável de suporte para o zirconato de sódio utilizado como catalisador da transesterificação do óleo de soja. Portanto, os demais ensaios realizados para a avaliação da viabilidade do Na_2ZrO_3 como catalisador suportado foram realizados utilizando duas camadas de polímero.

Tabela 5.3 - Lixiviação do catalisador suportado em PVA com relação as duas configurações reacionais.

Reator	Número de camadas poliméricas	Rendimento da reação com catalisador sólido (%FAME)	Rendimento da reação com catalisador lixiviado (%FAME)
US	1	84,3	59,4
US	2	90,4	35,8
US	3	71,6	4,7
MS	1	85,4	73,0
MS	2	94,3	49,5

5.4.2. Perfis cinéticos da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando Na_2ZrO_3 como catalisador

As curvas cinéticas das reações de transesterificação efetuadas sob agitação magnética (MS) e em banho ultrassônico (US) a 55°C com 3% em massa de catalisador e a uma razão molar de metanol: óleo (RM) de 6:1 utilizando catalisadores livre e suportado estão apresentadas na Figura 5.15.

A conversão final da reação foi aproximadamente a mesma quando se utilizou agitação magnética ou ultrassom e quando se utilizou catalisador livre ou suportado em 480 min. Tanto para o catalisador livre quanto suportado, a cinética da reação foi mais lenta quando a reação foi conduzida sob agitação ultrassônica que sob agitação magnética. Esta diferença é mais pronunciada para o catalisador suportado. Hanh et al. (2009) verificaram que o ultrassom reduziu o tempo de reação em comparação com a agitação magnética convencional, utilizando a frequência ultrassônica de 40 kHz. Este comportamento oposto pode ser associado com a baixa frequência do ultrassom aplicada neste estudo (25 kHz), ao contrário da elevada rotação do agitador magnético. Além disso, a transferência de massa é limitada quando se usa o catalisador suportado, neste caso, o efeito negativo com agitação de ultrassom foi mais pronunciado.

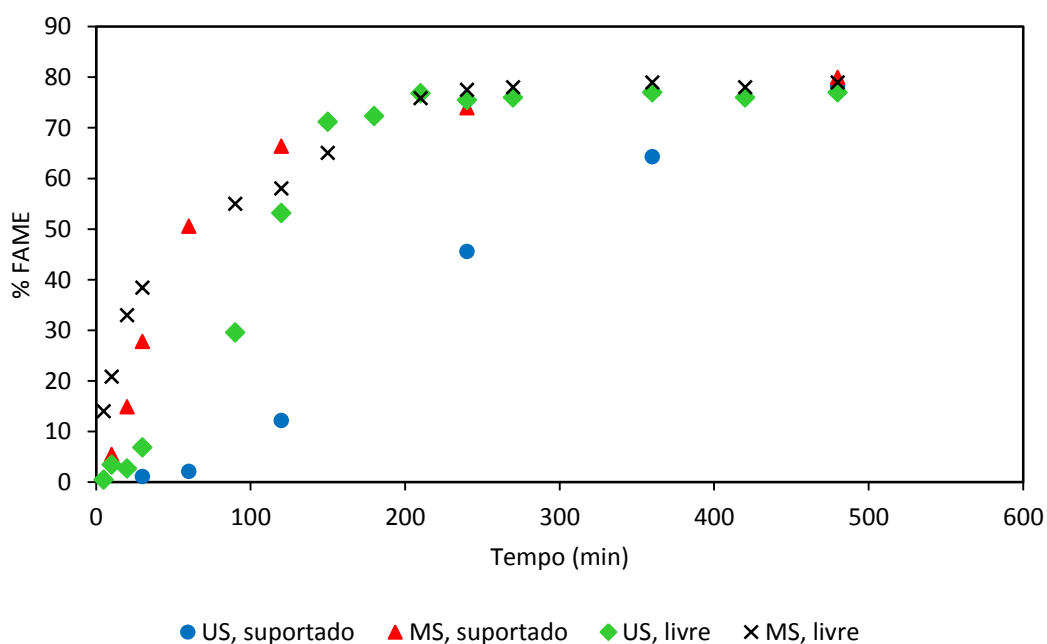


Figura 5.15 - Cinética das reações de transesterificação do óleo de soja em reator com agitação magnética (MS) e com agitação ultrassônica (US) com o catalisador livre e suportado em PVA.

A Figura 5.15 mostra que para o reator com agitação magnética e para o reator em banho ultrassônico com catalisador livre, o rendimento máximo foi conseguido após reação de 4 h de reação, enquanto este tempo aumentou para 8 h para o catalisador suportado em ultrassom. Este aumento do tempo provavelmente está associado a limitações de transferência de massa, uma vez que o suporte proposto (PVA) apresenta uma estrutura densa (ZHU et al., 2010). Além disso, Guerreiro et al. (2010) explicaram que o não aumento da atividade catalítica do catalisador suportado em comparação com o catalisador livre pode estar associado com a baixa permeabilidade do óleo sobre matriz polimérica, por ser o óleo um composto com viscosidade elevada.

Os ajustes dos dados cinéticos de acordo com a equação que representa uma reação de pseudo-primeira ordem (Equação 4.4) estão apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17.

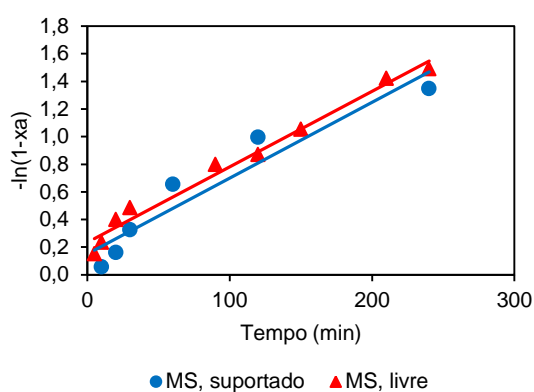


Figura 5.16 - Ajuste cinético para reação em agitação magnética.

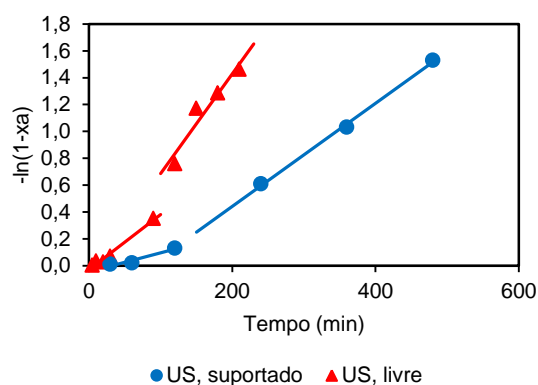


Figura 5.17 - Ajuste cinético para reação em agitação ultrassônica.

A Figura 5.17 mostra que a reação com o catalisador suportado apresentou uma velocidade de reação mais baixa do que com o catalisador livre quando a agitação foi promovida por irradiação de ultrassom. Entretanto, o catalisador nas formas livre e o suportado apresentaram perfil semelhante quando submetido à agitação magnética (Figura 5.16).

A Tabela 5.4 apresenta os resultados do ajuste dos dados cinéticos das reações com ambos catalisadores (livre e suportado) no reator com agitação magnética. Para o reator com agitação magnética foi possível ajustar satisfatoriamente todos os dados, desde o início até o final da reação, com o modelo proposto, conforme mostra a Figura 5.16. Além disso, a velocidade específica aparente da reação foi a mesma para ambos os catalisadores (livre e suportado), indicando que o suporte não modificou a cinética da reação.

Tabela 5.4 - Velocidade de reação aparente obtida pela modelagem dos dados experimentais obtidos em reator com agitação magnética.

Forma do catalisador	k_{app} (min^{-1})	C	R²
Livre	0,0055	0,2349	0,9812
Suportado em PVA	0,0055	0,1498	0,9131

Na transesterificação com uso de ultrassom verificou-se que o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido quando dividiu-se a curva cinética em dois regimes cinéticos (Figura 5.17). A existência destes dois regimes também foi verificada por Deshmane e Adewuyi (2013) no estudo cinético da reação de transesterificação de óleo de soja com metóxido de cálcio como catalisador em reator com ultrassom tipo sonda (20 kHz). A Tabela 5.5 apresenta os resultados do ajuste dos dados cinéticos das reações com ambos catalisadores (livre e suportado) no reator com agitação ultrassônica.

Tabela 5.5 - Velocidade específica de reação aparente obtida pela modelagem dos dados experimentais obtidos em reator com agitação ultrassônica.

Forma do catalisador	k_{app} (min^{-1})	C	R²
Livre (1º regime)	0,0041	- 0,0299	0,9754
Livre (2º regime)	0,0074	- 0,0537	0,9230
Suportado em PVA (1º regime)	0,0014	- 0,0434	0,9457
Suportado em PVA (2º regime)	0,0038	- 0,3240	0,9977

Tem-se um valor menor para a velocidade específica da reação nos períodos iniciais, devido às limitações de transferência de massa do sistema trifásico (óleo, metanol e catalisador). Para a reação em agitação magnética este parâmetro ao início da reação não foi detectado, visto que o maior grau de agitação minimizou os problemas de transferência de massa. No segundo estágio da reação para o reator ultrassônico, o valor da velocidade específica da reação é maior, pois a concentração de biodiesel no meio reacional já é maior e a fase líquida torna-se contínua devido à ação co-solvente do biodiesel. Tem-se então um sistema sólido-líquido (bifásico) neste estágio. Além disso, as constantes cinéticas são

menores para o catalisador suportado em reator ultrassônico, no qual verificou-se que a conversão final foi alcançada somente com um tempo maior de reação. Conforme discutido anteriormente, o menor grau de agitação do reator ultrassônico e a maior dificuldade em acessar os sítios ativos do catalisador suportado fizeram com que a velocidade específica de reação nestas condições fosse menor.

Embora o suporte utilizado não tenha aumentado a cinética da reação, a sua aplicação ainda é promissora no sentido de facilitar a recuperação do catalisador a partir do meio de reação, para aumentar a capacidade de reutilização do catalisador e, concomitantemente, ser utilizado como uma membrana catalítica em um processo intensificado.

O valor da constante cinética de pseudo-primeira ordem obtidos que estão apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5 são consistentes com os observados por Deshmane e Adewuyi (2013) em estudo a 60°C com catalisador livre e ultrassom tipo sonda com 20 kHz que encontraram também dois regimes distintos de transferência de massa com o valor de k igual a $0,0016 \text{ min}^{-1}$ e $0,00756 \text{ min}^{-1}$.

5.4.3. Avaliação da razão molar e quantidade de catalisador para produção de biodiesel utilizando Na_2ZrO_3 como catalisador

Neste trabalho foi avaliada a influência da quantidade de catalisador e da razão molar de metanol e óleo nos ensaios de transesterificação do óleo de soja para as configurações com agitação magnética e em banho ultrassônico e para o catalisador Na_2ZrO_3 na forma livre e suportado. Esta avaliação deu-se de acordo com o planejamento experimental estabelecido (Tabela 4.2). Todos os testes foram realizados em temperatura de 55°C a fim de viabilizar a comparação entre as configurações em agitação ultrassônica e magnética. O tempo reacional foi fixo em 6 h. De acordo com a cinética da reação este tempo reacional seria suficiente para a máxima conversão. Foram avaliadas como resposta a viscosidade cinemática e o teor de ésteres metílicos (Fatty Acid Methyl Ester – FAME) do produto obtido. As equações e gráficos obtidos para os resultados para avaliação dos parâmetros reacionais discutidos neste trabalho foram gerados a partir da redução dos dados no software *Statistica 7.0* para um nível de significância de 10%. Vale ressaltar que a análise de FAME foi realizada com biodiesel bruto, ou seja, não foi realizada a etapa de purificação por lavagem com água.

5.4.3.1. Avaliação dos parâmetros para o catalisador livre em agitação magnética (MS)

Os resultados de viscosidade e % de FAME obtidos para as reações procedidas em reator MS com catalisador livre estão apresentados na Tabela 5.6. Em todos os ensaios a viscosidade cinemática obtida nas amostras de biodiesel atendeu a resolução ANP 45/2014 (BRASIL, 2014a) que compreende o intervalo de 3,0 a 6,0 mm² s⁻¹.

Tabela 5.6 - Influência da razão molar e da quantidade de catalisador livre na viscosidade cinemática e no teor de ésteres (FAME) do biodiesel em reator com agitação magnética (MS)

Experimento	RM	Catalisador	Viscosidade Cinemática	FAME
	(x ₁)	(%)	(mm ² s ⁻¹)	(%)
	(x ₁)	(x ₂)	(y ₁)	(y ₂)
1	10:1	3%	5,9	86,5
2	10:1	9%	4,8	90,8
3	30:1	3%	4,5	91,6
4	30:1	9%	4,6	91,2
5	6:1	6%	5,9	83,7
6	34:1	6%	4,7	90,9
7	20:1	1,76%	4,9	90,6
8	20:1	10,24%	4,7	91,4
9	20:1	6%	4,6	94,6
10	20:1	6%	4,6	96,2
11	20:1	6%	4,3	95,3
12	20:1	6%	4,5	95,5
13	20:1	6%	4,7	96,2
4	20:1	6%	4,3	95,5
15	20:1	6%	4,5	94,7
16	20:1	6%	4,3	96,7

As superfícies de resposta obtidas (Figuras 5.16 e 5.17) mostram que os valores mínimos de viscosidade são obtidos em valores mais elevados de razão molar e quantidade de catalisador em torno do ponto central, ao passo que resultados satisfatórios de FAME podem ser encontrados na região central. Contudo, análise de viscosidade aproximou de forma satisfatória a região de elevada conversão em FAME, tornando-se uma análise alternativa à cromatografia gasosa para testes preliminares de otimização para produção de biodiesel.

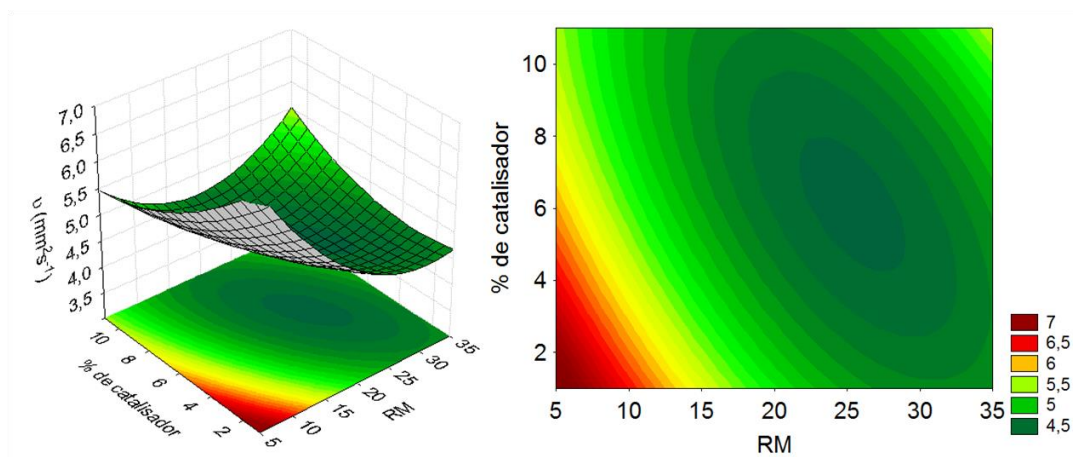


Figura 5.18 - Superfície de resposta para viscosidade cinemática obtida em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.

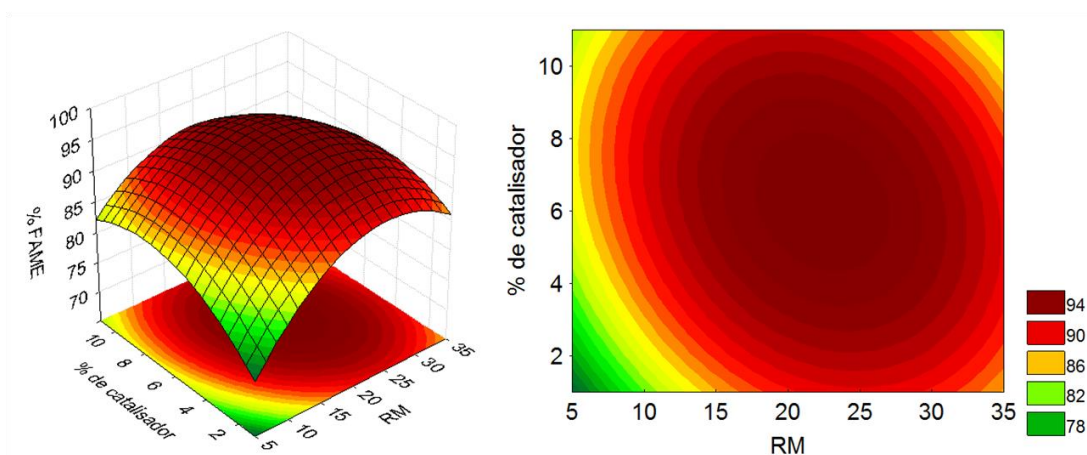


Figura 5.19 - Superfície de resposta para % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.

A Equação 5.1 foi obtida após ajuste do modelo pela redução dos dados experimentais de x_1 (razão molar metanol:óleo) e x_2 (% catalisador) para a resposta y_1 (viscosidade cinemática). O coeficiente de correlação obtido indica um ajuste satisfatório da equação aos dados experimentais com 93,2% de todos os dados sendo representados pela equação.

Para a redução dos dados de FAME foi obtida a Equação 5.2 que está consistente com a Equação 5.1 obtida para os dados de viscosidade, de forma que todos os parâmetros avaliados tem efeito significativo neste sistema reacional. Observa-se também que 95,6% dos dados de FAME foram bem ajustados pela Equação 5.2 obtida.

$$y_1 = 4,4829 - 0,4327x_1 + 0,3946x_1^2 - 0,1557x_2 + 0,1349x_2^2 + 0,2710x_1x_2 \quad (5.1)$$

$$y_2 = 95,5875 + 1,9603x_1 - 3,9250x_1^2 + 0,6289x_2 - 2,0750x_2^2 - 1,1750x_1x_2 \quad (5.2)$$

Sendo x_1 (razão molar metanol:óleo), x_2 (%catalisador) e a resposta y_1 (viscosidade cinemática) e y_2 (% FAME).

Considerando os modelos dos ajustes, geraram-se os gráficos de valores preditos em função dos valores observados (Figuras 5.20 e 5.21) e o gráfico normal probabilístico dos resíduos (Figuras 5.22 e 5.23). Nota-se que o modelo possui boa qualidade de ajuste, visto que prevê corretamente a maioria dos dados e os demais não se distanciam muito da reta identidade (Figuras 5.20 e 5.21).

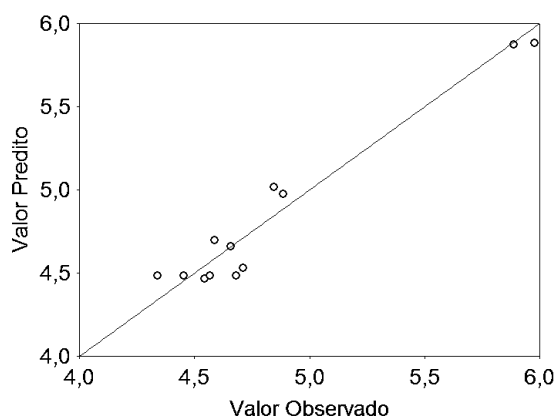


Figura 5.20 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.

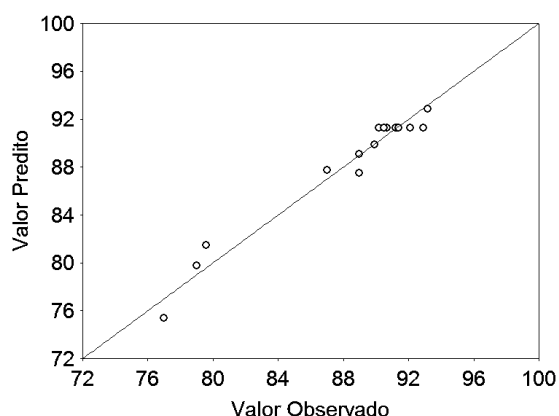


Figura 5.21 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.

Como os pontos seguem o comportamento da reta normal (Figuras 5.22 e 5.23), temos indícios de que os erros são normalmente distribuídos e, portanto, o modelo encontrado ajusta de forma satisfatória os dados experimentais.

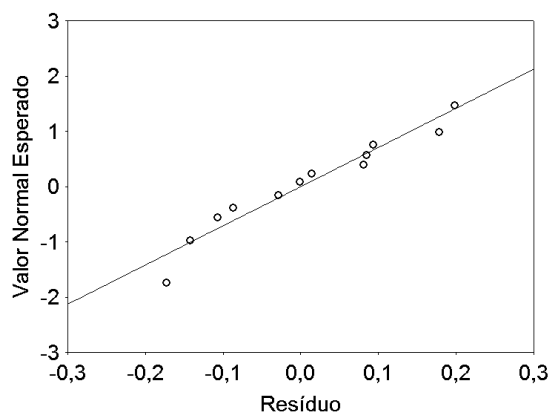


Figura 5.22 - Valor normal probabilístico dos resíduos para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.

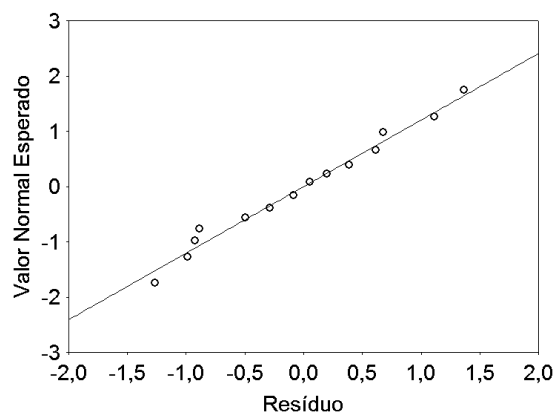


Figura 5.23 - Valor normal probabilístico dos resíduos para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.

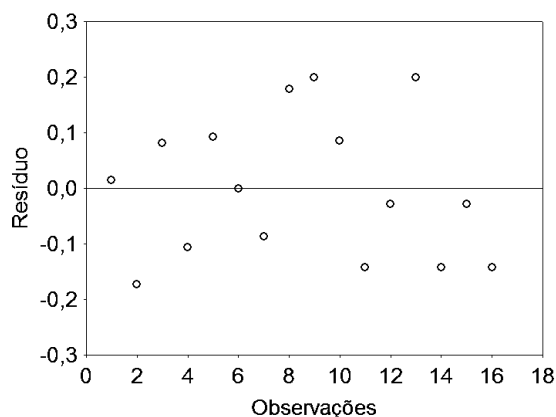


Figura 5.24 - Resíduos em função dos número de observações para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.

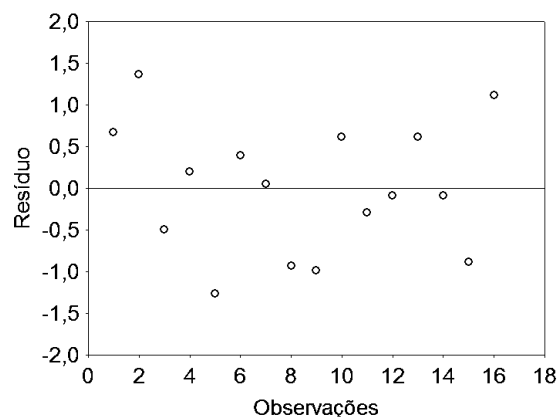


Figura 5.25 - Resíduos em função dos número de observações para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador livre.

Pelas Figuras 5.24 e 5.25 observa-se que não há padrões aparentemente detectáveis, pois os resíduos estão aleatoriamente distribuídos. Com isso, a suposição de variância constante dos resíduos é válida para o modelo ajustado.

5.4.3.2. Avaliação dos parâmetros para o catalisador livre em reator com agitação ultrassônica (US)

Com relação ao reator US com catalisador livre, têm-se os resultados de viscosidade cinemática e % de FAME conforme apresentados na Tabela 5.7 para diferentes razões molares metanol:óleo e quantidades de catalisador. As reações foram conduzidas durante 6 h e a 55°C. Percebe-se que os valores mais elevados de viscosidade, ou seja, aqueles que extrapolam o limite máximo permitido de $6,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, assim como baixos resultados de FAME (abaixo de 80%), foram encontrados quando se utilizou RM e % catalisadores nos valores mínimos.

Percebe-se ao longo da reação que parte do catalisador permanece depositada no fundo do reator, dessa forma a superfície de catalisador disponível para reação é menor quando comparada ao processo com agitação magnética que permite maior contato entre os reagentes, pois a agitação é mais vigorosa. Dessa forma, observa-se que o valor máximo de conversão para o reator com a agitação ultrassônica é inferior ao alcançado em agitação magnética.

Tabela 5.7 - Influência da razão molar e da quantidade de catalisador livre na viscosidade cinemática e no teor de ésteres (FAME) do biodiesel em reator com agitação ultrassônica (US)

Experimento	RM	Catalisador	Viscosidade Cinemática	FAME
	(x ₁)	(%)	(mm ² s ⁻¹)	(%)
1	10:1	3%	7,1	77,0
2	10:1	9%	5,7	89,0
3	30:1	3%	6,0	89,9
4	30:1	9%	5,7	89,0
5	6:1	6%	6,7	79,6
6	34:1	6%	5,2	93,2
7	20:1	1,76%	7,3	79,0
8	20:1	10,24%	5,8	87
9	20:1	6%	5,8	91,3
10	20:1	6%	5,2	91,2
11	20:1	6%	5,7	90,7
12	20:1	6%	5,7	90,2
13	20:1	6%	5,6	91,4
14	20:1	6%	5,3	92,1
15	20:1	6%	5,2	90,5
16	20:1	6%	5,5	92,9

O tratamento dos dados no software *Statistica 7.0* permitiu o ajuste ao modelo representado pela Equação 5.3, na qual temos x_1 (razão molar metanol:óleo), x_2 (%catalisador) e como resposta y_1 (viscosidade cinemática) e a Equação (5.4) que tem como resposta y_2 (% FAME). O coeficiente de correlação obtido indica que para a Equação 5.3, 91% dos dados experimentais foram bem ajustados ao modelo, enquanto para a resposta com relação ao teor de ésteres o modelo ajustou 96,2% dos dados, com nível de significância de 10% para ambas as equações.

$$y_1 = 5,5001 - 0,3935x_1 + 0,1996x_1^2 - 0,4788x_2 + 0,4837x_2^2 + 0,2648x_1x_2 \quad (5.3)$$

$$y_2 = 91,2875 + 4,0167x_1 - 2,0625x_1^2 + 2,8017x_2 - 3,7625x_2^2 - 3,2250x_1x_2 \quad (5.4)$$

Sendo x_1 (razão molar metanol:óleo), x_2 (%catalisador) e a resposta y_1 (viscosidade cinemática) e y_2 (% FAME).

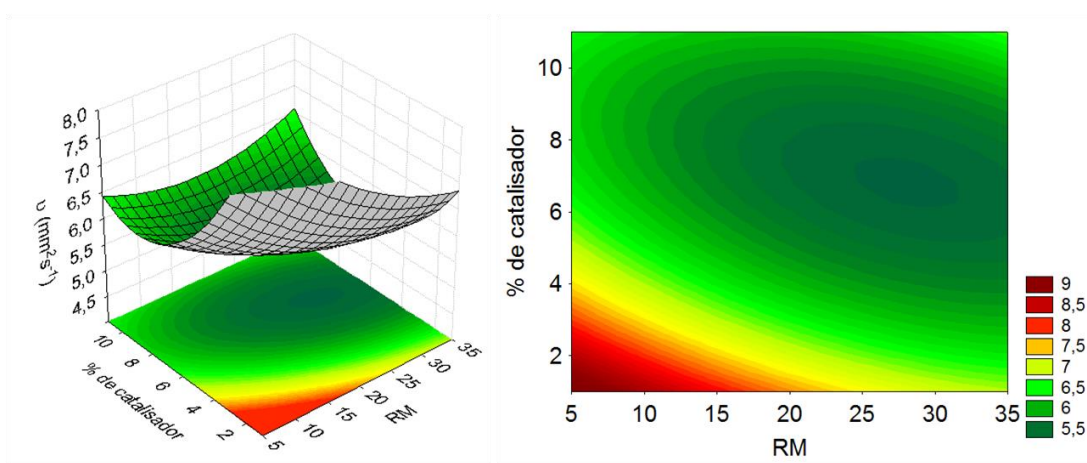


Figura 5.26 - Superfície de resposta para viscosidade cinemática em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.

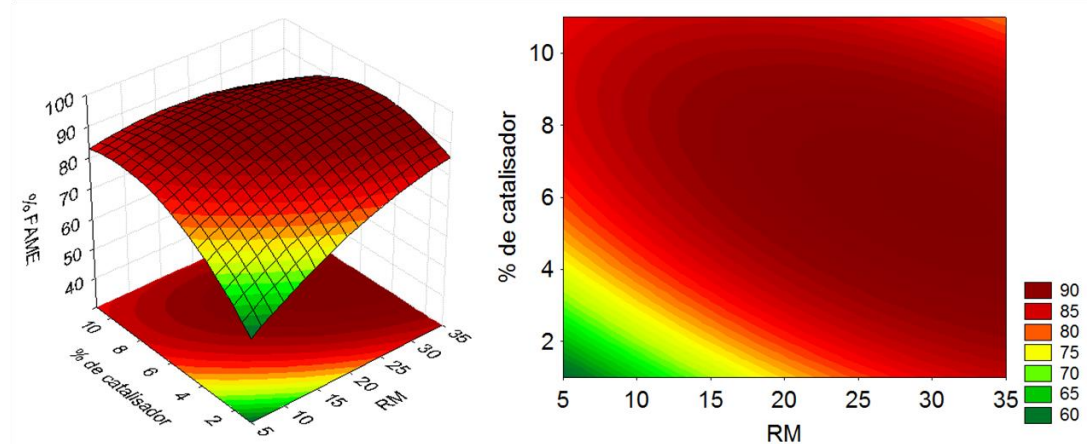


Figura 5.27- Superfície de resposta para % FAME em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.

Os dados tratados no software *Statistica 7.0* resultaram na superfície de resposta apresentada nas Figuras 5.26 e 5.27. Observa-se que a viscosidade tende ao valor mínimo quando se utiliza alta RM (30:1) e quantidade de catalisador em torno de 6%. A superfície de resposta para os dados de FAME apresenta um comportamento bastante semelhante ao obtido para viscosidade; percebe-se que os valores de conversão mais elevados estão em torno da região central para o catalisador e RM de 30:1.

Santos et al. (2009) avaliaram a influência dos parâmetros reacionais (RM e % de catalisador) na reação de transesterificação utilizando banho ultrassônico e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador alcalino. Estes pesquisadores obtiveram uma superfície de resposta para os dados experimentais, na qual a região dos parâmetros que apresentou elevada

conversão em FAME correspondeu a RM metanol:óleo de 9:1 e 0,2% (porcentagem mássica em relação à massa de óleo) de catalisador. De acordo com Santos et al. (2009), utilizando tais condições houve total conversão de óleo em ésteres metílicos com apenas 30 min de reação. Ao contrario do que se observou ao empregar o zirconato de sódio, estes pesquisadores encontraram reduzidos valores dos parâmetros avaliados, tal fato pode ser explicado principalmente devido à ação do catalisador homogêneo (NaOH), que requer condições distintas das utilizadas para catálise heterogênea.

Os gráficos de valores preditos em função dos valores observados e normal probabilístico foram gerados a partir dos ajustes obtidos e estão apresentados nas Figuras 5.28 a 5.31.

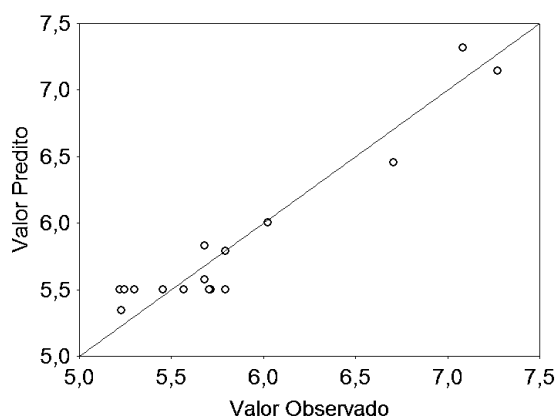


Figura 5.28 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.

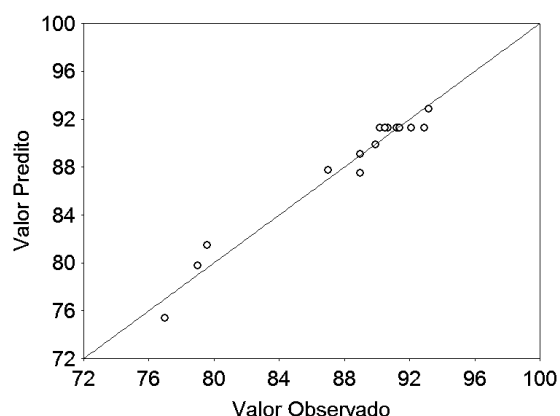


Figura 5.29 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.

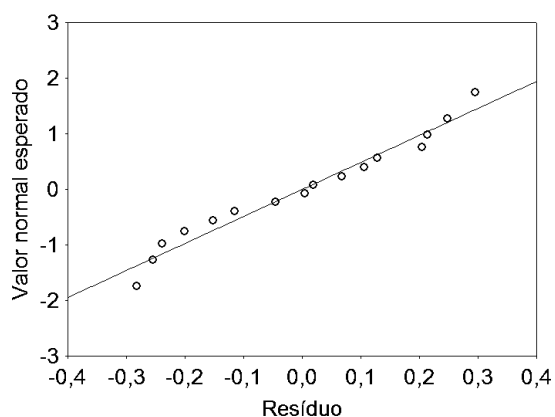


Figura 5.30 - Valor normal probabilístico dos resíduos para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.

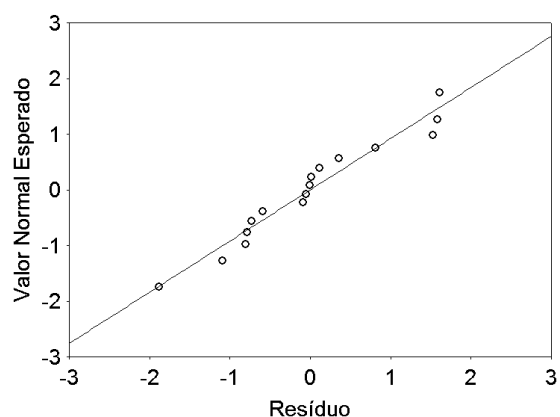


Figura 5.31 - Valor normal probabilístico dos resíduos para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.

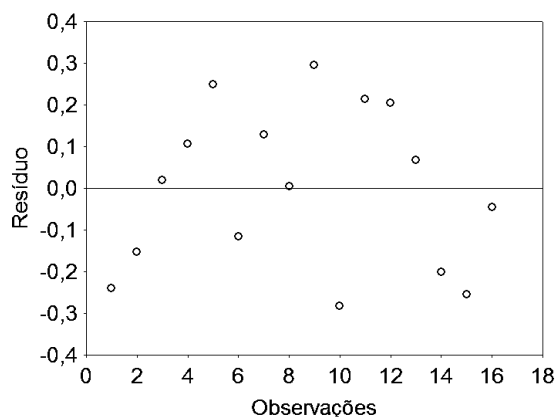


Figura 5.32 - Resíduos em função dos número de observações para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.

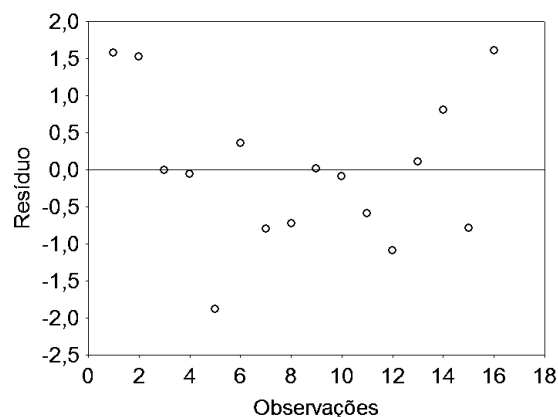


Figura 5.33 - Resíduos em função dos número de observações para o resultado de % FAME obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador livre.

Os pontos para ambas as respostas seguem o comportamento da reta normal (Figuras 5.30 e 5.31), ou seja, os erros podem ser considerados normalmente distribuídos, para os modelos encontrados.

Pelas Figuras 5.32 e 5.33 observa-se que os resíduos estão aleatoriamente distribuídos e, portanto, não há padrões aparentemente detectáveis. Com isso, é possível validar a suposição de variância constante dos resíduos para os modelos ajustados.

5.4.3.3. Avaliação dos parâmetros reacionais para o catalisador suportado em reator com agitação magnética (MS)

A influência dos principais parâmetros no rendimento da reação utilizando o catalisador suportado em reator MS foi avaliada e os resultados estão expostos na Tabela 5.8.

Os resultados para menor concentração de catalisador (experimentos 3 e 7) apresentaram valor acima de $6,0 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ que extrapola o limite da norma regulamentadora (BRASIL, 2014). Tal comportamento também foi observado para a maior concentração de catalisador (experimento 8). Vale ressaltar que quando se aumentava a quantidade de catalisador a quantidade de polímero (suporte) era mantida. Com isso, para maiores concentrações de catalisador, pode ter ocorrido aglomeração das partículas de catalisador no suporte polimérico, que provoca a redução da área de contato efetivo entre os demais reagentes (SANI et al., 2014).

Tabela 5.8 - Influência da razão molar e da quantidade de catalisador suportado na viscosidade cinemática e no teor de ésteres (FAME) do biodiesel em reator com agitação magnética (MS)

Experimento	RM	Catalisador	Viscosidade Cinemática	FAME
	(x ₁)	(%)	(mm ² s ⁻¹)	(%)
1	10:1	3%	5,8	83,4
2	10:1	9%	6,0	83,6
3	30:1	3%	6,4	85,9
4	30:1	9%	5,6	84,7
5	6:1	6%	5,8	83,1
6	34:1	6%	5,7	81,9
7	20:1	1,76%	6,4	82,3
8	20:1	10,24%	6,4	83,8
9	20:1	6%	5,6	100,0
10	20:1	6%	5,5	96,7
11	20:1	6%	5,6	94,7
12	20:1	6%	5,5	96,0
13	20:1	6%	5,7	94,0
14	20:1	6%	5,5	93,7
15	20:1	6%	5,5	94,7
16	20:1	6%	5,5	94,2

A análise dos dados experimentais realizada com o auxílio do software *Statistica 7.0* gerou as equações dos modelos, para viscosidade cinemática como resposta, representada abaixo pela Equação 5.5 sendo que este apresentou bom ajuste para 92,7% dos dados experimentais e para o % FAME representada pela Equação 5.6 que o coeficiente de correlação para esse ajuste foi de 93,2%, para um nível de significância de 10% considerado em ambos os modelos. Para esta configuração nenhum parâmetro isolado teve efeito significativo, contudo de acordo com o modelo gerado para o teor de ésteres a combinação destes parâmetros também não teve efeito significativo, ao contrário do que se observa para a viscosidade cinemática.

$$y_1 = 5,5114 + 0,0852x_1^2 + 0,3978x_2^2 - 0,2557x_1x_2 \quad (5.5)$$

$$y_2 = 95,5 - 6,0938x_1^2 - 5,8188x_2^2 \quad (5.6)$$

Sendo x_1 (razão molar metanol:óleo), x_2 (%catalisador) e a resposta y_1 (viscosidade cinemática) e y_2 (% FAME).

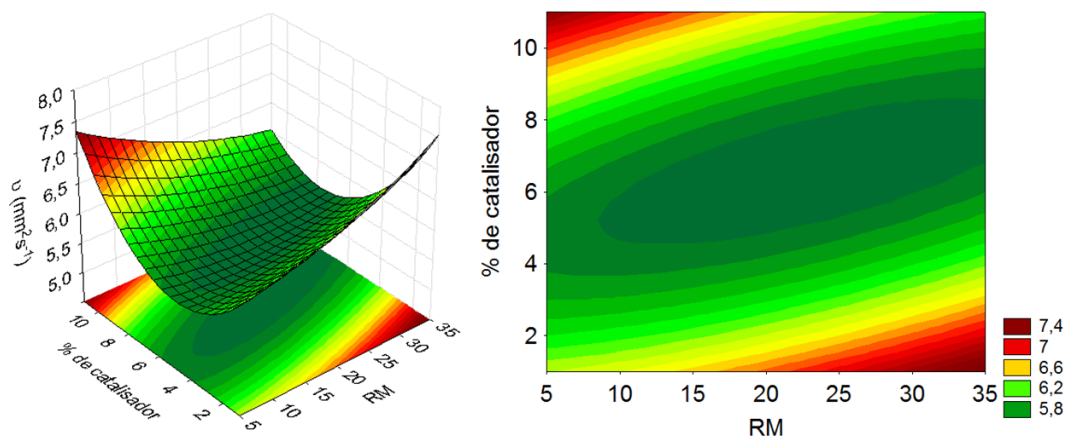


Figura 5.34 - Superfície de resposta para viscosidade cinemática em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.

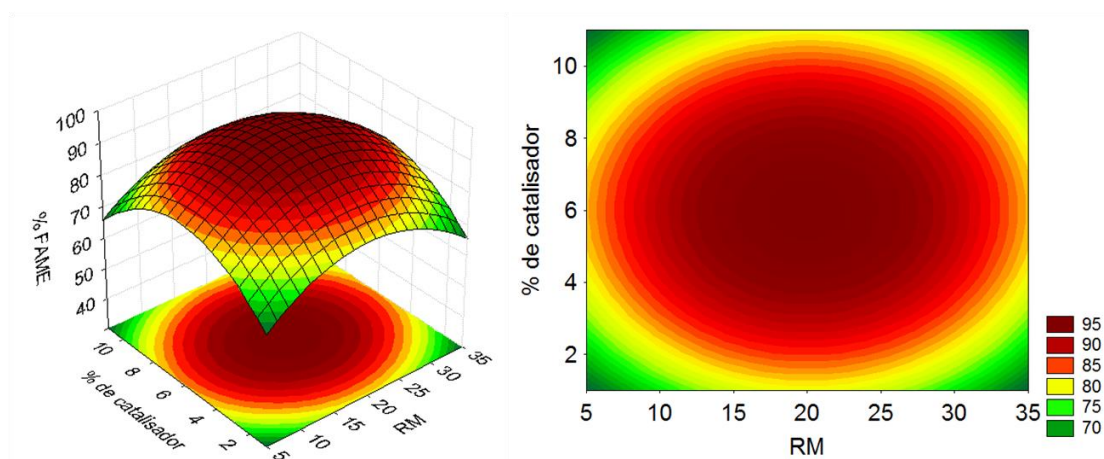


Figura 5.35 - Superfície de resposta para % FAME em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.

Podem ser observadas as superfícies de resposta geradas pelo software *Statistica 7.0* apresentadas pelas Figuras 5.34 e 5.35. A superfície de resposta obtida mostra que menores valores de viscosidade são obtidos em uma ampla faixa de razão molar metanol:óleo e para concentrações de catalisador em torno da região central do PCC tanto para a viscosidade cinemática quanto para os resultados de FAME, na qual são encontrados elevado % FAME.

Zabeti et al. (2010) utilizando CaO suportado em alumina (Al_2O_3) como catalisador avaliaram a influência temperatura, além da RM e % catalisador na conversão em FAME utilizando também a metodologia de superfície de resposta, de forma que os efeitos da temperatura de reação e o conteúdo do catalisador apresentaram efeitos significativos

enquanto que a razão molar metanol:óleo teve influência quase insignificante. Os valores ótimos dos parâmetros foram o % catalisador de 5,97% em massa, razão molar metanol:óleo de 12,14:1 e temperatura de reação de 64,29°C; nestas condições, a quantidade de ésteres metílicos alcançada foi 98,64%.

A partir do ajuste do modelo obtido podem-se obter os gráficos de valores preditos em função dos valores observados e normal probabilístico dos resíduos para os ajustes encontrados apresentados nas Figuras 5.36 a 5.39. A os dados foram bem ajustados pelos modelos encontrados, visto que os pontos encontram-se distribuídos bem próximos a reta identidade, porém percebe-se que o modelo apresenta restrições quanto ao ajuste, visto que alguns dados se distanciam da reta identidade (Figuras 5.36 e 5.37).

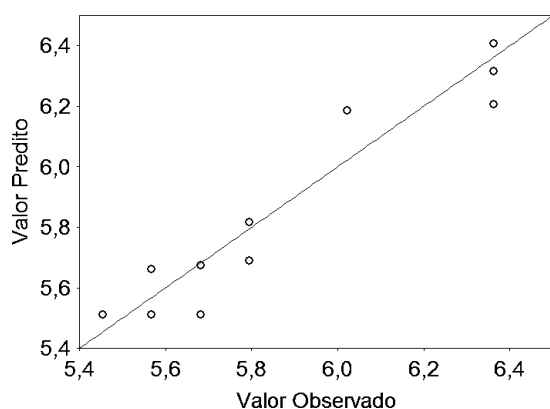


Figura 5.36 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para o resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.

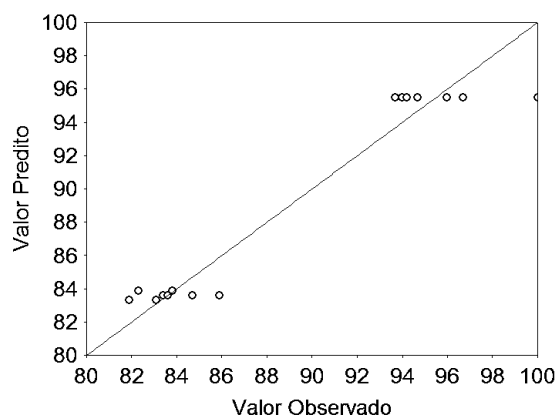


Figura 5.37 - Valores Preditos em função dos Valores Observados % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.

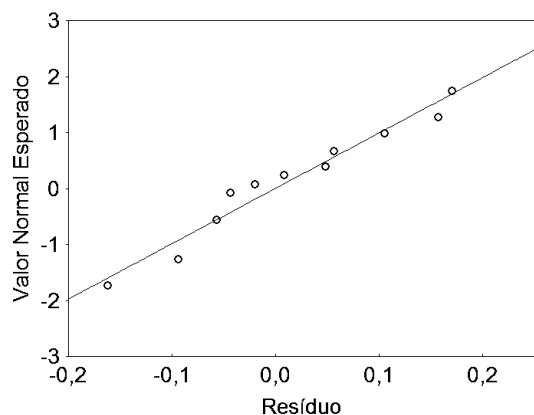


Figura 5.38 - Valor normal probabilístico dos resíduos para a resposta de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.

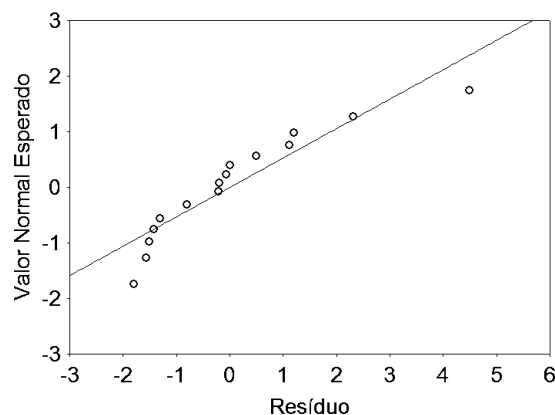


Figura 5.39 - Valor normal probabilístico dos resíduos para a resposta de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.

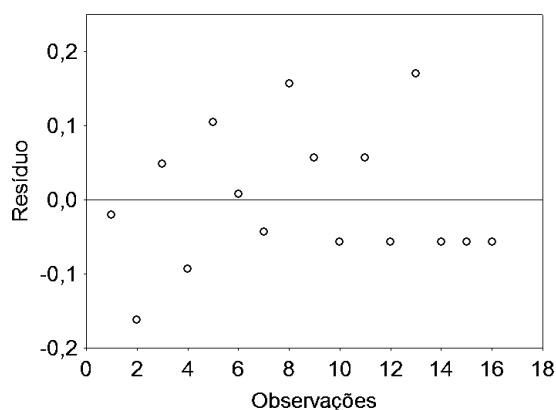


Figura 5.40 - Resíduos em função dos número de observações para resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.

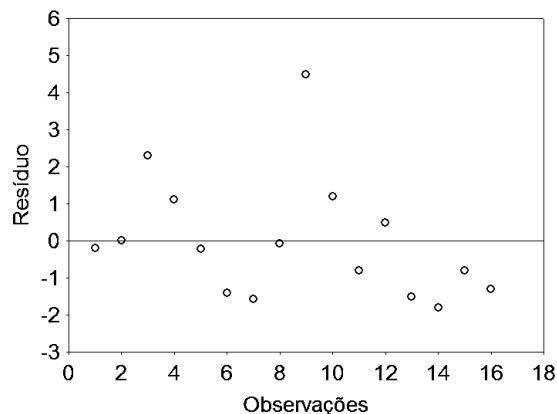


Figura 5.41 - Resíduos em função dos número de observações para resultado de % FAME obtido em reator com agitação magnética (MS) com catalisador suportado.

Os pontos seguem o comportamento da reta normal (Figuras 5.38 e 5.39), ou seja, os erros são normalmente distribuídos e os modelos encontrados apresentam coeficiente de correlação satisfatório para os dados ajustados.

Pelas Figuras 5.40 e 5.41 observa-se que os resíduos estão aleatoriamente distribuídos e, portanto, não há padrões aparentemente detectáveis. Com isso, é possível validar a suposição de variância constante dos resíduos para os modelos ajustados.

5.4.3.4. Avaliação dos parâmetros reacionais para o catalisador suportado em reator com agitação ultrassônica (US)

Os resultados obtidos para as reações procedidas em reator US com catalisador suportado estão apresentados na Tabela 5.9. Nos ensaios 1 e 5 a viscosidade cinemática obtida nas amostras de biodiesel não atendeu a resolução ANP 45/2014 (BRASIL, 2014) que compreende o intervalo de 3,0 a 6,0 mm² s⁻¹. Tais testes correspondem aos valores inferiores utilizado no planejamento experimental. Os resultados de viscosidade dos demais experimentos estão de acordo com a legislação.

O efeito da deposição do catalisador observado para o catalisador livre em agitação ultrassônica é bem menos pronunciado quando o catalisador é suportado em material polimérico. O suporte permite uma distribuição mais uniforme do catalisador em todo o meio reacional, uma vez que o volume ocupado pelo suporte é bem maior que o ocupado pelo zirconato de sódio livre. Portanto a máxima conversão alcançada com catalisador suportado é mais elevada que a alcançada com o zirconato de sódio livre.

Tabela 5.9 - Influência da razão molar e da quantidade de catalisador suportado na viscosidade cinemática e no teor de ésteres (FAME) do biodiesel em reator com agitação ultrassônica (US)

Experimento	RM	Catalisador	Viscosidade Cinemática	FAME
	(x ₁)	(%)	(mm ² s ⁻¹)	(%)
1	10:1	3%	6,3	84,9
2	10:1	9%	5,7	80,1
3	30:1	3%	4,1	99,3
4	30:1	9%	4,9	92,0
5	6:1	6%	6,3	80,0
6	34:1	6%	4,9	90,9
7	20:1	1,76%	4,9	100,0
8	20:1	10,24%	5,0	89,8
9	20:1	6%	4,8	92,2
10	20:1	6%	4,8	91,8
11	20:1	6%	4,5	91,7
12	20:1	6%	4,5	93,8
13	20:1	6%	4,5	91,6
14	20:1	6%	4,5	91,2
15	20:1	6%	4,9	94,8
16	20:1	6%	4,9	92,3

O tratamento dos dados no software *Statistica 7.0* possibilitou ajustar os resultados experimentais pelos modelos representados pela Equação 5.7 e Equação 5.8, na qual temos x₁ (razão molar metanol:óleo), x₂ (% de catalisador) e resposta y₁ (viscosidade cinemática) e y₂ (% FAME). Nota-se que dos dados foram bem ajustados a um nível de significância de 10 %, visto que o valor do coeficiente de correlação obtido é 93,9% e 91,8%.

$$y_1 = 4,6875 - 0,6104x_1 + 0,4332x_1^2 + 0,1207x_2^2 + 0,3409x_1x_2 \quad (5.7)$$

$$y_2 = 92,9062 + 5,2144x_1 - 3,7625x_1^2 - 3,3156x_2 \quad (5.8)$$

Sendo x₁ (razão molar metanol:óleo), x₂ (%catalisador) e a resposta y₁ (viscosidade cinemática) e y₂ (% FAME).

O efeito negativo de transferência de massa devido à utilização do catalisador suportado foi minimizado quando se utilizou elevada razão molar, de forma que o melhor resultado observado para a viscosidade cinemática foi ao empregar alta RM e baixa % de catalisador, este comportamento pode ser observada quando analisado a superfície de resposta para o teor de ésteres metílicos. Isto pode ser devido também à aglomeração do catalisador ao se elevar sua quantidade no suporte polimérico. A região de mínimo valor de viscosidade e elevado FAME está fora dos intervalos estudados (Figuras 5.42 e 5.43), porém percebe-se que este valor tende a ser encontrado quando se utiliza alta RM e baixo % de catalisador.

Percebe-se que o efeito da variável x_2 (% de catalisador) não teve efeito significativo para a viscosidade cinemática, considerando o nível de significância de 10%. Este parâmetro não pode ser ignorado quando avaliado os resultados de teor de ésteres, contudo observa-se que o efeito que ele possui na resposta é menor quando comparado com o efeito da variável x_1 (razão molar).

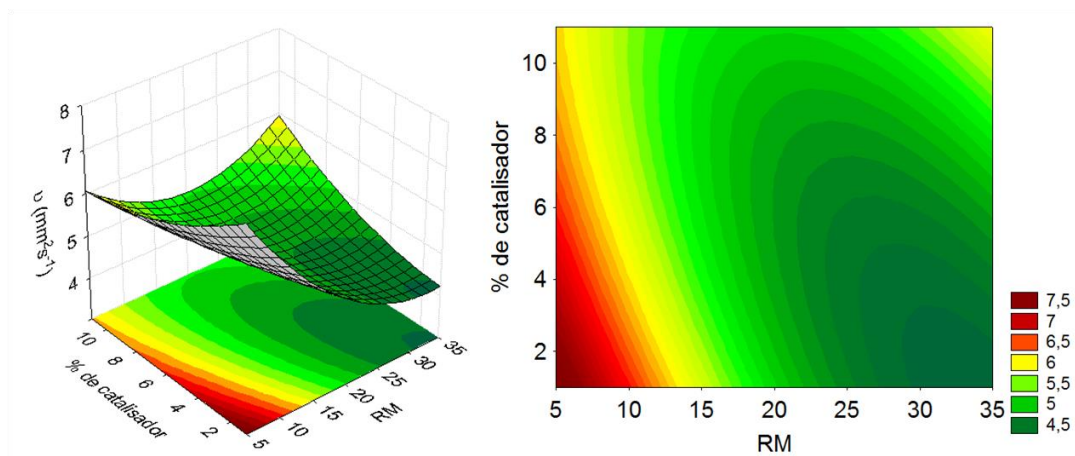


Figura 5.42 - Superfície de resposta para viscosidade cinemática em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.

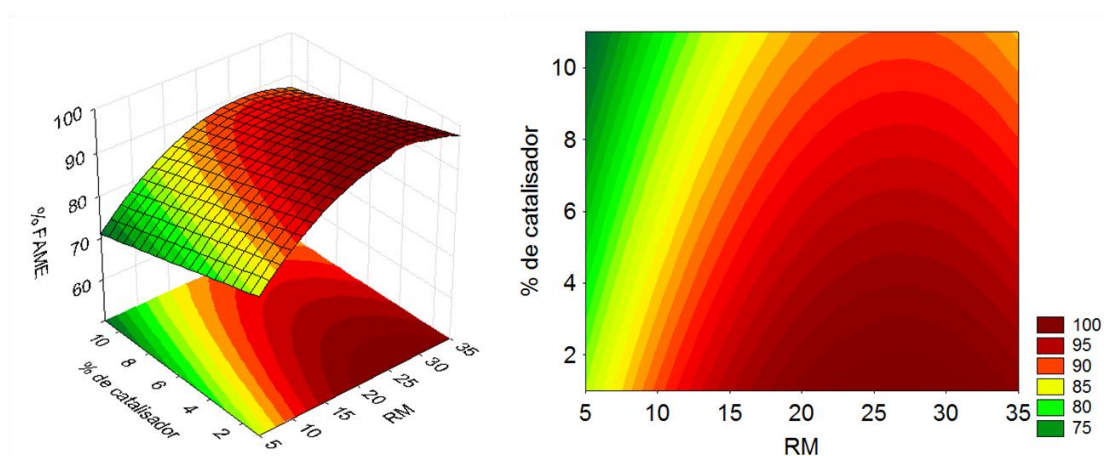


Figura 5.43 - Superfície de resposta para % FAME em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.

Os gráficos de valores preditos em função dos valores observados e normal probabilístico foram gerados a partir do ajuste do modelo obtido e estão apresentados nas Figuras 5.44 a 5.47. O modelo apresenta qualidade de ajuste, visto que os dados em sua maioria não se distanciam da reta identidade.

Os pontos apresentados nas Figuras 5.46 e 5.47 seguem o comportamento da reta normal, ou seja, os erros apresentados nestes ensaios podem ser considerados normalmente distribuídos e, portanto, os resultados do ajuste dos modelos são confiáveis.

Pelas Figuras 5.48 e 5.49 pode-se considerar que os resíduos estão aleatoriamente distribuídos e, portanto, não há padrões aparentemente detectáveis. Com isso, é possível validar a suposição de variância constante dos resíduos para o modelo ajustado.

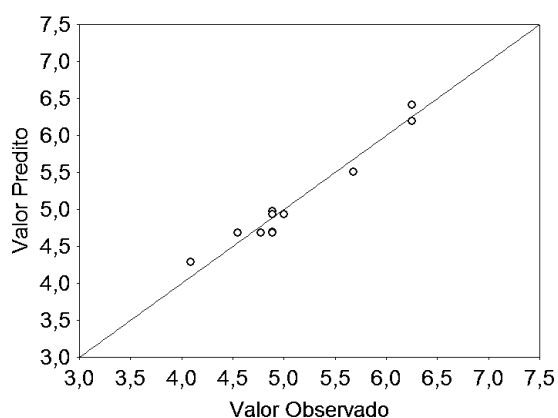


Figura 5.44 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.

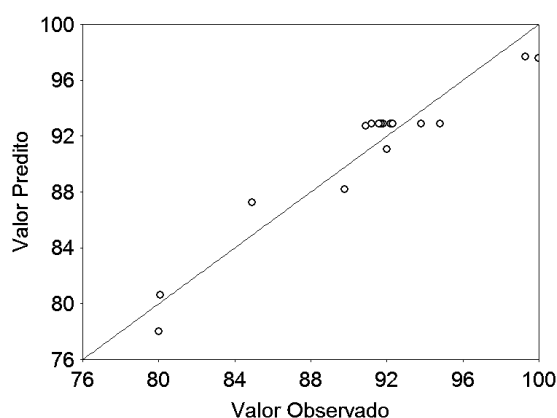


Figura 5.45 - Valores Preditos em função dos Valores Observados para resultado de % FAME em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.

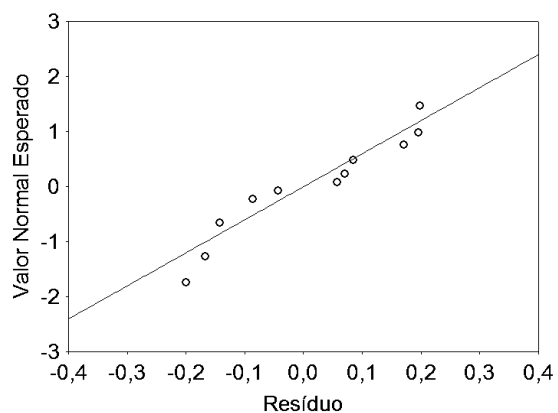


Figura 5.46 - Valor normal probabilístico dos resíduos para resultado de viscosidade cinemática obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.

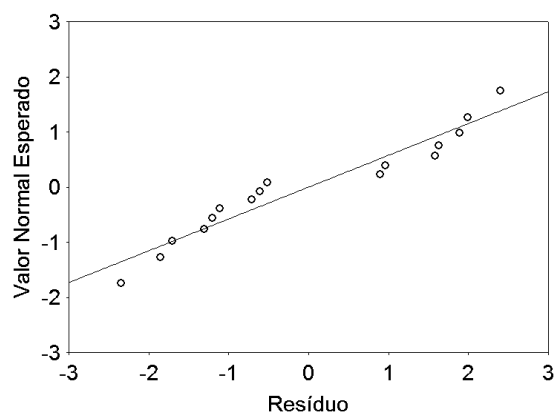


Figura 5.47 - Valor normal probabilístico dos resíduos para resultado de % FAME obtido em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.

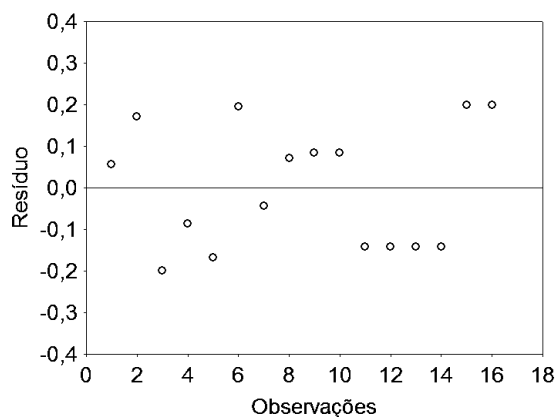


Figura 5.48 - Resíduos em função dos número de observações para os dados obtidos em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.

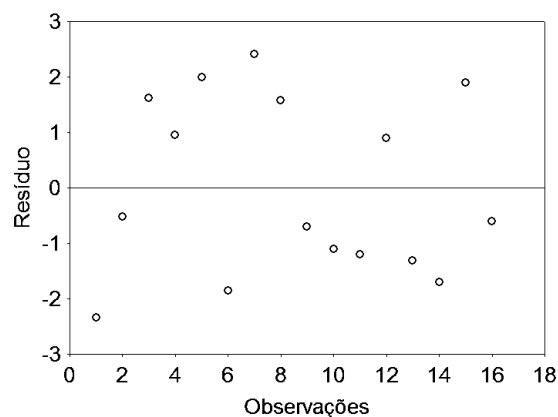


Figura 5.49 - Resíduos em função dos número de observações para resultado em % FAME em reator com agitação ultrassônica (US) com catalisador suportado.

5.4.3.5. Comparação das condições ótimas

Utilizando-se o algoritmo implementado no *software* Maple 15.00, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 5.10, referentes aos pontos ótimos para cada configuração proposta neste trabalho. A superfície de resposta para o catalisador imobilizado em reator com agitação ultrassônica revela que o ponto otimizado estaria fora do intervalo de RM e % de catalisador estudado. Portanto, este ponto não foi considerado na análise.

Tabela 5.10 - Valores ótimos de razão molar e quantidade de catalisador

Agitação	Forma do catalisador	RM (metanol:óleo)	Catalisador (%)
Magnética	Livre	22,37:1	6,25
Magnética	Suportado em PVA	20,19:1	6,03
Ultrassônica	Livre	30,27:1	5,80

Para as diferentes configurações propostas tem-se que o ponto ótimo foi localizado com quantidade de catalisador próxima ao ponto central (6% de catalisador). Já com relação a razão molar metanol:óleo, o reator ultrassônico demandaria uma quantidade maior de metanol, enquanto que para o reator com agitação magnética a razão molar metanol:óleo permaneceu no próxima ao ponto central. O reator US propiciou uma agitação mais branda do meio reacional, o que pode justificar a necessidade de utilizar mais metanol para aumentar o rendimento da reação.

A superfície de resposta obtida para o catalisador suportado em reator MS indica valores mínimos de viscosidade e elevado teor de ésteres metílicos podem ser alcançados empregando os valores de razão molar metanol:óleo entre a faixa analisada (10:1 a 30:1) e para concentrações de catalisador de 5 a 7%.

5.4.4. Reutilização do Na_2ZrO_3 como catalisador para produção de biodiesel

A capacidade de reutilização do catalisador foi avaliada ao longo de cinco ciclos sequenciais de reação sem pré-tratamento de recuperação por lavagem do catalisador com solvente. Os testes foram realizados a 55°C, com 3% de catalisador alimentado inicialmente para o primeiro ciclo, com tempo total de reação de 4 e 8 h, para o catalisador livre e suportado respectivamente, e em razões molares de 6:1, 20:1 e 40:1. O aumento na razão molar metanol:óleo deu-se na tentativa de proporcionar o reuso do catalisador. Considerou-se satisfatório para reuso do catalisador, a condição que apresentou redução de 10% do teor de ésteres inicial.

5.4.4.1. Reutilização do catalisador livre em reator com agitação magnética (MS)

Na Figura 5.50 estão apresentados os resultados de FAME utilizando-se o catalisador livre recuperado ao final do processo reacional anterior, para o reator MS. Utilizando as razões molares 40:1 e 20:1, observou-se que o Na_2ZrO_3 apresenta comportamento satisfatório com relação a sua reutilização, uma vez que a redução foi de 9,6% e 9,9%, respectivamente por cinco ciclos consecutivos. A redução no teor de ésteres produzidos ocorre de forma mais acentuada com a razão molar de 6:1, na qual a redução é de aproximadamente 43,9%, o que pode inviabilizar a reutilização nessas condições, considerando também que a conversão no primeiro ciclo reacional foi abaixo de 90% de FAME e, portanto abaixo da legislação (BRASIL, 2014).

De acordo com os testes de lixiviação, sabe-se que o zirconato de sódio é um composto que se solubiliza em metanol, uma vez que a maior parte da transesterificação se deu na fase homogênea, ou seja, na mesma fase dos reagentes devido à fração de catalisador que foi solubilizada, conforme apresentado na Tabela 5.2.

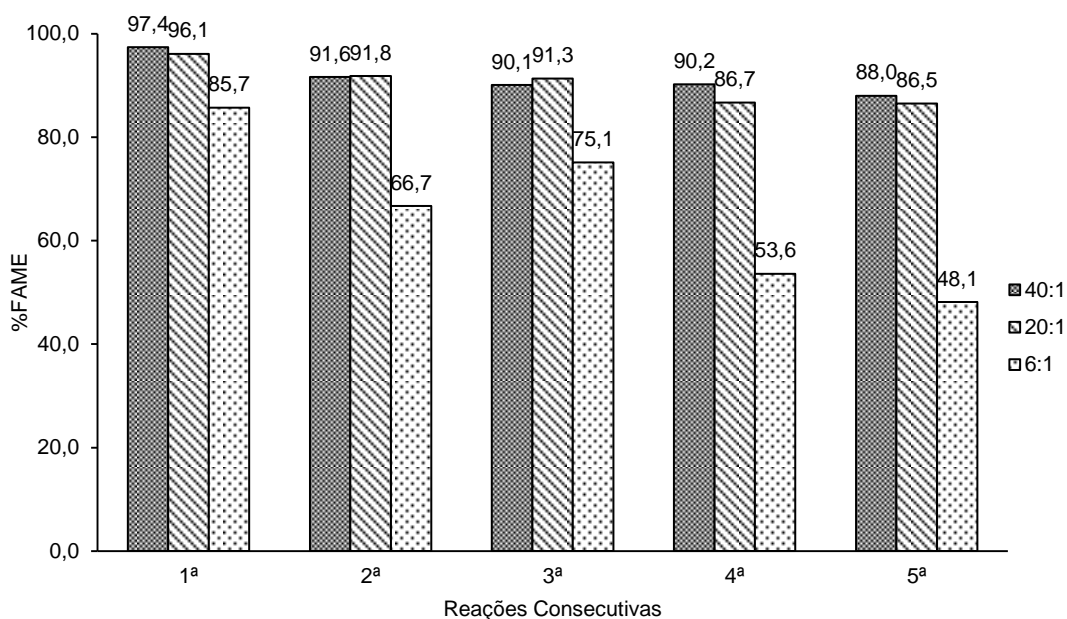


Figura 5.50 - Avaliação do efeito da razão molar na transesterificação dos ácidos graxos do óleo de soja refinado para quantidade fixa de catalisador livre inicial igual a 3 % e temperatura igual a 55 °C realizada em reator com agitação magnética (MS).

A quantidade de catalisador alimentada ao reator nos testes realizados neste estudo (3% em base mássica com relação à massa de óleo) forma uma solução supersaturada com corpo de fundo, ou seja, parte do catalisador se encontra ainda na fase sólida ao final da reação. Portanto, ao início do ciclo seguinte, mesmo que parte do catalisador tenha sido lixiviado, tem-se uma massa restante responsável pela conversão da reação seguinte. Santiago-Torres et al. (2014) avaliaram o desempenho de reutilização do Na_2ZrO_3 no processo de transesterificação por cinco ciclos usando o mesmo catalisador à temperatura de 65°C por 3 h. A conversão foi reduzida em função do número de ciclos, utilizando 3% de catalisador inicial, o rendimento no primeiro ciclo foi de 98,3% e de 81,3% no quarto ciclo. Em seguida, lavou-se o catalisador com metanol após o quarto ciclo e exibiu sutil recuperação da conversão (84,0%) no ciclo seguinte.

Dentre as razões molares avaliadas, a que tende a viabilizar o reuso do catalisador foi a razão 40:1, pois o excesso de metanol, além de favorecer o deslocamento da reação no sentido da formação dos produtos, também promove a solubilização de catalisador sólido capaz de reagir com os novos reagentes e manter a conversão elevada.

5.4.4.2. Reutilização do catalisador livre em reator com agitação ultrassônica (US)

Os ensaios de reuso do catalisador em reator US, os quais foram realizados a 55°C, com 3% de catalisador, com tempo total de reação de 4 e 8 h, para o catalisador livre e

suportado respectivamente, e em razões molares de 6:1, 20:1 e 40:1, demonstraram também que, devido à natureza do catalisador, houve significativa redução no rendimento da reação ao longo das reações consecutivas.

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores (CaO e K_3PO_4), Choedkiatsakul et al. (2013) realizaram três ciclos sequenciais de reação com resultados distintos para cada catalisador. O reator US propicia a formação de gliceróxido de cálcio, cujas partículas são maiores do que o óxido de cálcio reduzindo a área superficial de contato e, conseqüentemente, o rendimento da reação no ciclo subsequente. No caso do K_3PO_4 , o rendimento diminui drasticamente em função da desativação do catalisador provavelmente devido à dissolução do catalisador na mistura reacional.

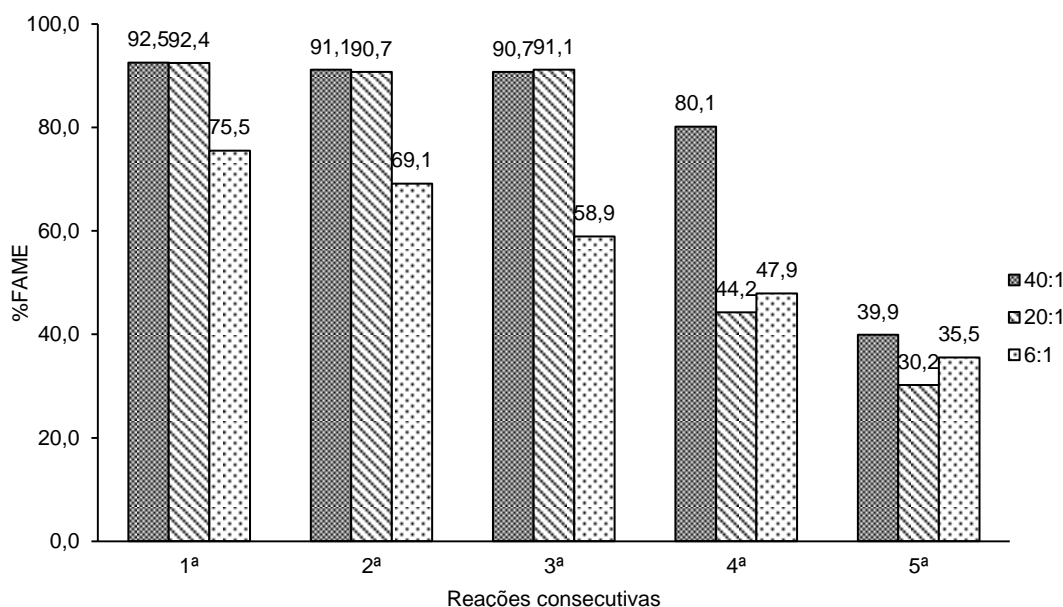


Figura 5.51 - Transesterificação dos ácidos graxos do óleo de soja refinado para quantidade fixa de catalisador livre inicial igual a 3% e temperatura igual a 55 °C realizada em reator com agitação ultrassônica (US).

Os dados apresentados na Figura 5.51 evidenciam comportamento semelhante ao descrito por Choedkiatsakul et al. (2013) em termos de desativação do catalisador utilizando a razão molar de 6:1 e 3% de catalisador. Porém o aumento da razão molar proporcionou a reutilização do zirconato de sódio até o terceiro ciclo reacional em reator com agitação ultrassônica, o qual apresentou uma redução de apenas 1,9% do FAME inicial empregando-se a RM de 40:1 e 1,4% para a RM de 20:1. Após a terceira reação consecutiva o teor de ésteres metílicos reduz significativamente que pode inviabilizar a reutilização nestas condições.

Para a mesma razão molar (6:1), a queda da atividade do catalisador em agitação magnética e no banho ultrassônico foi semelhante. O comportamento apresentado em reator

US segue a mesma tendência do apresentado em reator MS para o catalisador livre (Figura 5.50), de forma que a reutilização do catalisador se dá quando se utiliza alta razão molar metanol:óleo.

5.4.4.3. Reutilização do catalisador suportado em reator com agitação magnética (MS)

Para avaliar a reutilização do catalisador suportado cinco ciclos sequenciais de reação sem pré-tratamento de recuperação do catalisador. Os testes foram realizados a 55°C, com 3% de catalisador, com tempo total de reação de 4 e 8 h, para o catalisador livre e suportado respectivamente, e em razões molares de 6:1, 20:1 e 40:1. O aumento na razão molar metanol:óleo deu-se na tentativa de proporcionar o reuso do catalisador. Na Figura 5.52 estão apresentados os resultados de reuso do catalisador suportado para o reator MS. Obteve-se melhor capacidade de reuso com a maior razão molar, apresentando 6,7% de redução no teor de ésteres após a terceira reação, enquanto a RM intermediária 7,3% promoveu a redução no % de FAME inicial após a segunda reação. Tal comportamento ocorre de forma mais acentuada com a razão molar de 6:1, a qual ao final do quinto ciclo reacional apresenta sutil conversão de 8,8%, que corresponde a menos de 10 % do teor de ésteres obtido na primeira reação.

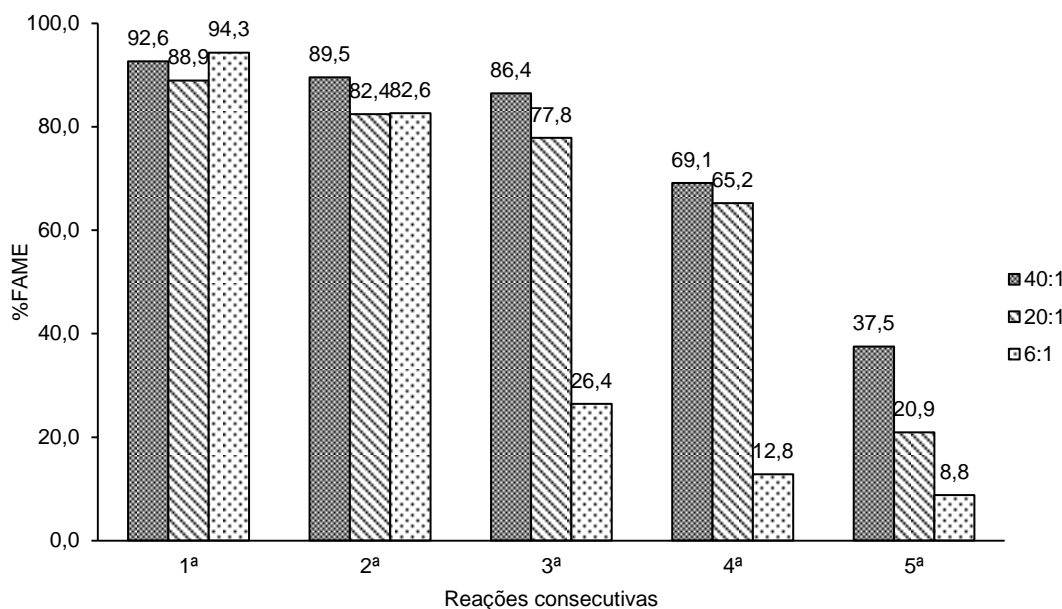


Figura 5.52 - Avaliação do efeito da razão molar na transesterificação dos ácidos graxos do óleo de soja refinado para quantidade fixa de catalisador suportado inicial igual a 3% e temperatura igual a 55°C realizada em reator com agitação magnética (MS).

Ao início do ciclo seguinte, mesmo que parte do catalisador tenha sido lixiviado, tem-se uma massa restante responsável pela conversão da reação. Guerreiro et al. (2010)

avaliaram o desempenho de reutilização do hidrotalcita suportada em PVA e no processo de transesterificação por cinco ciclos usando o mesmo catalisador à temperatura de 60°C por 24 h utilizando 1:3 (massa de catalisador: massa de polímero) de catalisador inicial e razão molar de 12:1, sendo que o catalisador suportado foi lavado com metanol e acetona antes de ser retroalimentado ao reator para um novo ciclo reacional que se deu por sete corridas. Utilizando este procedimento de lavagem estes pesquisadores obtiveram conversão satisfatória por três ciclos sequenciais. A desativação foi explicada pela perda de carbonato que não foi completamente removido durante a calcinação da hidrotalcita.

Dentre as razões molares avaliadas a que tende a viabilizar o reuso do catalisador foi a razão 40:1, pois o excesso de metanol, além de favorecer o deslocamento da reação no sentido da formação dos produtos, também promove a redução da viscosidade favorecendo a transferência de massa entre os reagentes e o suporte catalítico, mantendo assim a conversão elevada. Porém, a desativação por lixiviação se torna mais evidente a partir do terceiro ciclo de reação, visto que a imobilização em PVA não impede totalmente a solubilização do zirconato de sódio no metanol (Tabela 5.3) e também prejudica a transferência de massa entre os reagentes, que pode explicar a redução na conversão utilizando o catalisador suportado mesmo quando de utiliza elevada razão molar.

5.4.4.4. Reutilização do catalisador suportado em reator com agitação ultrassônica (US)

A capacidade de reutilização do catalisador foi avaliada ao longo de cinco ciclos sequenciais de reação sem pré-tratamento de recuperação utilizando 3% de catalisador inicial a 55°C por 4 e 8 h, para o catalisador livre e suportado respectivamente. Os resultados de reuso do catalisador para o reator US com catalisador suportado estão apresentados na Figura 5.53. As razões molares que podem viabilizar a reutilização do catalisador suportado, utilizando 3% de catalisador inicial, em reator com agitação ultrassônica são 40:1 e 20:1, uma vez que a redução no % de FAME inicial foi de 5,3% após o quinto ciclo reacional e 6,9% após o quarto ciclo, respectivamente. A redução ocorre de forma mais acentuada com a razão molar de 6:1, na qual a redução é de aproximadamente 96% de FAME.

A agitação ultrassônica favoreceu a reutilização do catalisador suportado, provavelmente devido a redução da lixiviação neste tipo de reator, isto proporcionou conversão satisfatória até o quinto ciclo reacional, enquanto para a mesma condição em reator MS com catalisador suportado a conversão foi satisfatória apenas até a terceira reação consecutiva.

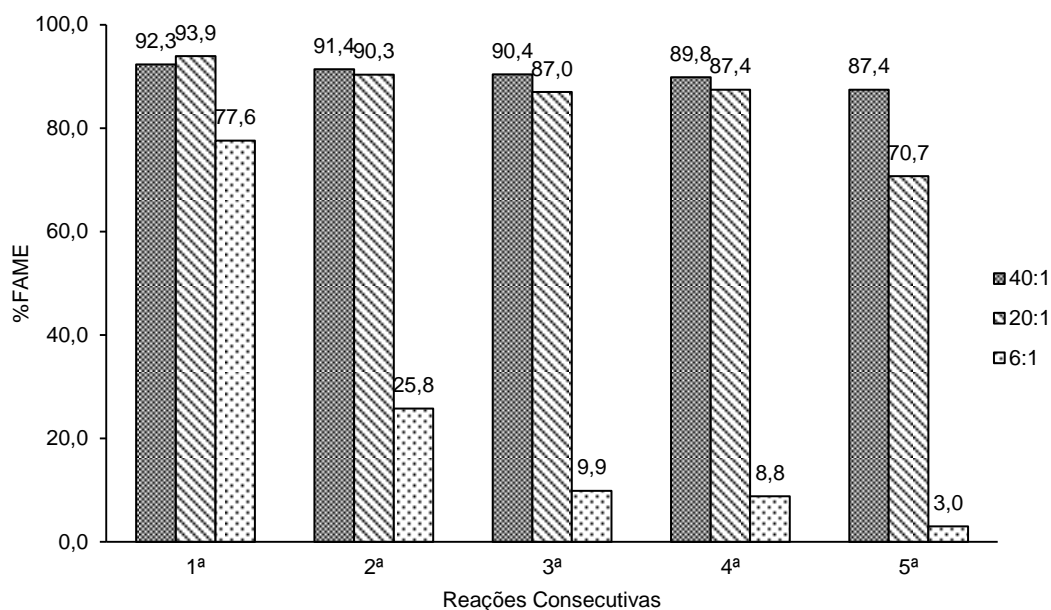


Figura 5.53 - Transesterificação dos ácidos graxos do óleo de soja refinado para quantidade fixa de catalisador suportado inicial igual a 3 % e temperatura igual a 55 °C realizada em reator com agitação ultrassônica (US).

5.4.4.5. Comparação das condições de reuso do catalisador

Com relação à reutilização do catalisador (Figura 5.54), em geral, nas quatro conformações avaliadas neste trabalho, houve a possibilidade de reuso quando se utilizou razão molar elevada. Contudo o comportamento quando considerado uma redução de até 10% do teor de éster inicial como satisfatório para reuso, apresenta resultados distintos.

Observa-se que as condições que possibilitaram o reuso até a quinta reação foram o catalisador livre em reator MS e RM 40:1 e o catalisador suportado em reator US com RM igual a 40:1.

A razão molar de 20:1 apresentou resultados distintos para cada tipo de reator e catalisador. Para o catalisador livre em reator MS a reutilização apresentou conversão satisfatória até a quinta reação, ao passo que em reator US apenas até a terceira reação. Utilizando o catalisador suportado em reator US que favoreceu o reuso até a quarta operação, enquanto em reator MS foi até a segunda reação, provavelmente devido a problemas na transferência de massa com redução da atividade catalítica por lixiviação, que é mais evidente utilizando-se agitação magnética.

Contudo, empregando a razão molar de 6:1 não se obteve resultados satisfatórios considerando o limite de redução de 10% de FAME inicial além da primeira reação, para nenhuma das configurações utilizadas nos ensaios. Isto pode ser explicado, pela desativação do catalisador por lixiviação que necessita de uma quantidade maior de metanol para

compensar esta perda. Observa-se, portanto, que a quantidade de metanol alimentada ao reator utilizando a razão molar de 6:1 pode não ser suficiente para essa compensação.



Figura 5.54 - Resumo das condições favoráveis a reutilização do catalisador a 3% (massa de óleo).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O estudo realizado com o óxido de cálcio e com o zirconato de sódio demonstrou que o CaO apesar de apresentar diversas vantagens, principalmente relacionada ao seu baixo custo, não possibilitou a impregnação nos suportes poliméricos estudados. Ao contrário do Na_2ZrO_3 , que além de apresentar comportamento compatível com o suporte polimérico (PVA), também revelou resultados que podem viabilizar a sua reutilização, tanto na forma livre quanto suportada em PVA.

A reação com catalisador Na_2ZrO_3 suportado apresentou maior complexidade na transferência de massa, implicando em um tempo da reação mais elevado quando comparado ao catalisador livre, para uma mesma conversão em reator com agitação ultrassônica.

Os testes determinados pelo planejamento composto central para se avaliar a influência da relação da razão molar metanol:óleo e da quantidade de catalisador revelaram distintas regiões ótimas de trabalho para a obtenção do biocombustível para cada conformação de reator e forma de catalisador. Os resultados obtidos para o reator MS com catalisador livre apresentaram viscosidade que atende a legislação vigente (BRASIL, 2014) em todos os ensaios. A faixa das condições ótimas encontradas para este reator é aquela compreendida na região central do PCC. Para o reator US com catalisador livre, a faixa dos parâmetros operacionais que minimizam a viscosidade do biodiesel e maximizam o teor de ésteres metílicos do biodiesel produzido compreende os valores em torno de 6,0% de catalisador e razão molar metanol:óleo elevada (30:1).

Para o catalisador suportado, temos que em reator MS os valores satisfatórios de viscosidade e FAME podem ser alcançados empregando os valores de razão molar metanol:óleo entre a faixa central analisada (10:1 a 30:1) e para concentrações de catalisador em torno de 5 a 7%. Utilizando reator US tais resultados estão fora do intervalo de RM e % de catalisador avaliado, mas tendem a ser encontrados empregando elevada razão molar metanol:óleo e reduzido % de catalisador, tal região reduziu o efeito negativo de transferência de massa devido impregnação do Na_2ZrO_3 , uma vez que a área disponível para reação utilizando elevada a quantidade de catalisador pode ser minimizada devido ao efeito de aglomeração do catalisador no suporte.

Desta forma, a avaliação da viscosidade cinemática poderia ser utilizada para se reduzir a área de busca para testes visando a otimização dos parâmetros reacionais, devido ao baixo custo desta análise quando comparada com a análise do teor de ésteres realizada por cromatografia gasosa.

Os experimentos para avaliar a reutilização do zirconato de sódio, revelaram que em todas as configurações estudadas o comportamento obtido foi semelhante, o qual apresenta os melhores resultados de reuso do catalisador utilizando a maior razão molar entre metanol e óleo. Porém, considerando aceitável uma redução de 10% no FAME obtido na primeira reação observa-se que ao utilizar elevada RM, esta proporciona a reutilização do catalisador suportado e na forma livre, pois nos ensaios utilizando RM de 6:1 a conversão da reação após o primeiro ciclo foi comprometida, provavelmente pela desativação do catalisador por lixiviação.

Portanto, apesar do óxido de cálcio não apresentar resultados que viabilizaram sua reutilização, o zirconato de sódio além de favorecer a transesterificação do óleo de soja em condições amenas de reação, em todos os sistemas reacionais avaliados neste estudo, ainda permitiu sua utilização em suporte polimérico, o qual não aumentou a área superficial do catalisador, mas apresenta condições que podem contribuir para a recuperação do catalisador ao fim do processo reduzindo a desativação do catalisador por lixiviação.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar suportes de matéria-prima diferentes para o zirconato de sódio.
- ✓ Avaliar a influência da temperatura na velocidade de reação e rendimento.
- ✓ Avaliar a produção de biodiesel com catalisador suportado em ultrassom tipo sonda.
- ✓ Realizar experimentos em ultrassom com diferentes frequências.
- ✓ Estudar a transesterificação utilizando catalisador suportado em reator de membranas.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. J. Avaliação dos processos de lavagem com água e de filtração por membranas na putificação de biodiesel, 2012. Universidade Federal de Uberlândia.

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. D. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 548–554, 2008.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276–297, 2013. Elsevier Ltd.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 9, p. 5051–5062, 2011. Elsevier Ltd.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 1, p. 14–26, 2013. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry.

BADDAY, A. S.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T.; KHAYOON, M. S. Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 7, p. 4574–4587, 2012. Elsevier.

BADDAY, A. S.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K.-T. Optimization of biodiesel production process from *Jatropha* oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy. *Renewable Energy*, v. 50, p. 427–432, 2013. Elsevier Ltd.

BADDAY, A. S.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K.-T. Transesterification of crude *Jatropha* oil by activated carbon-supported heteropolyacid catalyst in an ultrasound-assisted reactor system. *Renewable Energy*, v. 62, p. 10–17, 2014. Elsevier Ltd.

BIODIESELBR. No Title. Disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em: 11/11/2014.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012. Elsevier Ltd.

BRASIL. Lei No 11.097, de 13 de janeiro de 2005. , 2005. Brasil. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 7/11/2014.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução no 45, de 25 de agosto de 2014. , 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

BUONOMENNA, M. G.; GOLEMME, G.; FIGOLI, A.; DRIOLI, E. Fluorinated membranes as interfaces for application in catalysis. *Desalination*, v. 250, n. 3, p. 1147–1149, 2010. Elsevier B.V.

CHOEDKIATSAKUL, I.; NGAOSUWAN, K.; ASSABUMRUNGRAT, S. Application of heterogeneous catalysts for transesterification of refined palm oil in ultrasound-assisted reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 111, p. 22–28, 2013.

DABDOUB, MIGUEL J. BRONZEL, J. L. *Quim. Nova*,. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776–792, 2009.

DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. 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.

DUBÉ, M. A; TREMBLAY, A Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource technology*, v. 98, n. 3, p. 639–47, 2007.

EEVERA, T.; RAJENDRAN, K.; SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*, v. 34, n. 3, p. 762–765, 2009. Elsevier Ltd.

ENTECPOLYMERS. No Title. Disponível em: <<http://www.entecpolymers.com/pt-br/produtos/polissulfona/>>. Acesso em: 5/1/2015.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; REGIONAL, N. , Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils 1. , v. 61, n. 10, p. 1638–1643, 1984.

GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A.; et al. Aplicação do ultrassom em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 123–133, 2008.

GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, n. 3-4, p. 317–326, 2007.

GUERREIRO, L.; CASTANHEIRO, J. E.; FONSECA, I. M.; et al. Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes. *Catalysis Today*, v. 118, n. 1-2, p. 166–171, 2006.

GUERREIRO, L.; PEREIRA, P. M.; FONSECA, I. M.; et al. PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis. *Catalysis Today*, v. 156, n. 3-4, p. 191–197, 2010. Elsevier B.V.

HANH, H. D.; DONG, N. T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renewable Energy*, v. 34, n. 3, p. 766–768, 2009. Elsevier Ltd.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 363, n. 1-2, p. 1–10, 2009.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource technology*, v. 99, n. 9, p. 3439–43, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. VAN. *The Biodiesel Handbook*. 2005.

KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, v. 93, p. 1–12, 2012. Elsevier Ltd.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 10, p. 883–890, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010. Elsevier Ltd.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, v. 8, n. 7, p. 1107–1111, 2007.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, v. 87, n. 2, p. 216–221, 2008.

LUZ, L. P. DA. Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos, 1998. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MAHDAVI, V.; MONAJEMI, A. Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO–MgO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 5, p. 2286–2292, 2014. Taiwan Institute of Chemical Engineers.

MANRÍQUEZ-RAMÍREZ, M.; GÓMEZ, R.; HERNÁNDEZ-CORTEZ, J. G.; et al. Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts. *Catalysis Today*, v. 212, p. 23–30, 2013.

MARCHETTI, J. M. Ã.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. , v. 11, p. 1300–1311, 2007.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/ganhos_de_divisas.html>.

Acesso em: 16/11/2014.

MOOTABADI, H.; SALAMATINIA, B.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel*, v. 89, n. 8, p. 1818–1825, 2010. Elsevier Ltd.

MOURA, B. DOS S. Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: avaliação técnica e econômica, 2010. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

NOIROJ, K.; INTARAPONG, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy*, v. 34, n. 4, p. 1145–1150, 2009. Elsevier Ltd.

OTHMAN, R.; MOHAMMAD, A. W.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production. *Journal of Membrane Science*, v. 348, n. 1-2, p. 287–297, 2010.

PAGLIERO, C.; MATTEA, M.; OCHOA, N.; MARCHESE, J. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil. *Journal of Food Engineering*, v. 78, n. 1, p. 194–197, 2007.

REDDY, C.; REDDY, V.; OSHEL, R.; et al. Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. , , n. 6, p. 1310–1314, 2006.

ROKHINA, E. V; LENS, P.; VIRKUTYTE, J. Low-frequency ultrasound in biotechnology: state of the art. *Trends in biotechnology*, v. 27, n. 5, p. 298–306, 2009.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. *Applied Catalysis A: General*, v. 470, p. 140–161, 2014. Elsevier B.V.

SANTIAGO-TORRES, N.; ROMERO-IBARRA, I. C.; PFEIFFER, H. Sodium zirconate (Na₂ZrO₃) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, v. 120, p. 34–39, 2014. Elsevier B.V.

SANTILLÁN-REYES, G. G.; PFEIFFER, H. Analysis of the CO₂ capture in sodium zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the water vapor addition. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 5, n. 6, p. 1624–1629, 2011.

SANTOS, F. F. P. DOS. Produção de biodiesel assistida por ultra-som, 2009. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, 2009.

SANTOS, F. F. P.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 2, p. 312–316, 2009. Elsevier B.V.

SEM WAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource technology*, v. 102, n. 3, p. 2151–61, 2011. Elsevier Ltd.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 6-7, p. 1646–1651, 2009.

SHI, W.; HE, B.; DING, J.; et al. Preparation and characterization of the organic-inorganic hybrid membrane for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 5, p. 1501–1505, 2010. Elsevier Ltd.

SHUIT, S. H.; ONG, Y. T.; LEE, K. T.; SUBHASH, B.; TAN, S. H. Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review. *Biotechnology Advances*, v. 30, n. 6, p. 1364–1380, 2012. Elsevier Inc.

TANG, Y.; MENG, M.; ZHANG, J.; LU, Y. Efficient preparation of biodiesel from rapeseed oil over modified CaO. *Applied Energy*, v. 88, n. 8, p. 2735–2739, 2011. Elsevier Ltd.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 6303–6316, 2012. Elsevier.

TÁVORA, F. L. Biodiesel e Proposta de um Novo Marco Regulatório: obstáculos e Desafios. , 2012. Brasil. Disponível em: <www.senado.gov.br/conleg/nepsf1.html>. Acesso em: 13/11/2014.

VELJKOVIĆ, V. B.; AVRAMOVIĆ, J. M.; STAMENKOVIĆ, O. S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 2, p. 1193–1209, 2012.

VELJKOVIĆ, V. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel*, v. 88, n. 9, p. 1554–1562, 2009.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource technology*, v. 92, n. 3, p. 297–305, 2004.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource technology*, v. 98, n. 9, p. 1724–33, 2007.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 255, n. 1-2, p. 1–9, 2006.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General*, v. 366, n. 1, p. 154–159, 2009.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 2, p. 243–248, 2010. Elsevier B.V.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 6, p. 770–777, 2009. Elsevier B.V.

ZHU, M.; HE, B.; SHI, W.; et al. Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production. *Fuel*, v. 89, n. 9, p. 2299–2304, 2010. Elsevier Ltd.

ANEXO I

Otimização FAME (Reator com agitação magnética e catalisador livre)

```
> restart;
> with(linalg):
> A:=matrix(2,2,[-3.92500,-1.17500/2,-1.17500/2,-2.07500]);
```

$$A := \begin{bmatrix} -3.92500 & -0.5875000000 \\ -0.5875000000 & -2.07500 \end{bmatrix}$$

```
> charpoly(A,lambda);
```

$$\lambda^2 + 6.00000\lambda + 7.799218750$$

```
> lambda:=[eigenvals(A)]; raízes características
```

$$\lambda := [-4.09580164719716, -1.90419835280284]$$

```
> b:=matrix(2,1,[1.96029,0.62892]);
```

$$b := \begin{bmatrix} 1.96029 \\ 0.62892 \end{bmatrix}$$

```
> x0:=evalm(-0.5*inverse(A)&*b);
```

$$x0 := \begin{bmatrix} 0.2370821597 \\ 0.08442131625 \end{bmatrix}$$

```
> for i from 1 to 2 do x||i:=x0[i,1] od;
```

$$x1 := 0.2370821597$$

$$x2 := 0.08442131625$$

```
> y||0:=95.58750+1.96029*x1+0.62892*x2-3.92500*x1^2-
2.07500*x2^2-1.17500*x1*x2;
```

$$y0 := 95.84642201$$

Portanto a forma canônica ajustada é :

```
> y:=y.0+lambda[1]*w[1]^2 +lambda[2]*w[2]^2;
```

$$y := -4.09580164719716 w_1^2 - 1.90419835280284 w_2^2$$

```
> RM:=solve(x0[1,1]=(RM-20)/10,RM);
```

$$RM := 22.37082160$$

```
> Catalisador:=solve(x0[2,1]=(cat-6)/3,cat);
```

$$\text{Catalisador} := 6.253263949$$

Otimização FAME (Reator com agitação magnética e catalisador suportado)

```

> restart;
> with(linalg):
> A:=matrix(2,2,[-6.09375,-0.35000/2,-0.35000/2,-5.81875]);
      A :=  $\begin{bmatrix} -6.09375 & -0.1750000000 \\ -0.1750000000 & -5.81875 \end{bmatrix}$ 
> charpoly(A,lambda);
       $\lambda^2 + 11.91250\lambda + 35.42738281$ 
> lambda:=[eigenvals(A)]; raízes características
       $\lambda := [-6.17880617268456, -5.73369382731544]$ 
> b:=matrix(2,1,[0.23787,0.14017]);
      b :=  $\begin{bmatrix} 0.23787 \\ 0.14017 \end{bmatrix}$ 
> x0:=evalm(-0.5*inverse(A)&*b);
      x0 :=  $\begin{bmatrix} 0.01918821268 \\ 0.01146759403 \end{bmatrix}$ 
> for i from 1 to 2 do x||i:=x0[i,1] od;
      x1 := 0.01918821268
      x2 := 0.01146759403
> y||0:=95.50000+0.23787*x1+0.14017*x2-6.09375*x1^2-
5.81875*x2^2-0.35000*x1*x2;
      y0 := 95.50308586

```

Portanto a forma canônica ajustada é :

```

> y:=y.0+lambda[1]*w[1]^2 +lambda[2]*w[2]^2;
      y :=  $-6.17880617268456 w_1^2 - 5.73369382731544 w_2^2$ 
> RM:=solve(x0[1,1]=(RM-20)/10,RM);
      RM := 20.19188213
> Catalisador:=solve(x0[2,1]=(cat-6)/3,cat);
      Catalisador := 6.034402782

```

Otimização FAME (Reator com agitação ultrassônica e catalisador livre)

```
> restart;
> with(linalg):
> A:=matrix(2,2,[-2.06205,-3.22500/2,-3.22500/2,-3.76250]);
```

$$A := \begin{bmatrix} -2.06205 & -1.612500000 \\ -1.612500000 & -3.76250 \end{bmatrix}$$

```
> charpoly(A,lambda);
```

$$\lambda^2 + 5.82455\lambda + 5.158306875$$

```
> lambda:=[eigenvals(A)]; raízes características
```

$$\lambda := [-4.73519540435807, -1.08935459564193]$$

```
> b:=matrix(2,1,[4.01666,2.80171]);
```

$$b := \begin{bmatrix} 4.01666 \\ 2.80171 \end{bmatrix}$$

```
> x0:=evalm(-0.5*inverse(A)*b);
```

$$x0 := \begin{bmatrix} 1.026977081 \\ -0.0678127690 \end{bmatrix}$$

```
> for i from 1 to 2 do x||i:=x0[i,1] od;
```

$$x1 := 1.026977081$$

$$x2 := -0.0678127690$$

```
> y||0:=91.28750+4.01666*x1+2.80171*x2-2.06205*x1^2-
3.76250*x2^2-3.22500*x1*x2;
```

$$y0 := 93.25501302$$

Portanto a forma canônica ajustada é :

```
> y:=y.0+lambda[1]*w[1]^2 +lambda[2]*w[2]^2;
```

$$y := -4.73519540435807 w_1^2 - 1.08935459564193 w_2^2$$

```
> RM:=solve(x0[1,1]=(RM-20)/10,RM);
```

$$RM := 30.26977081$$

```
> Catalisador:=solve(x0[2,1]=(cat-6)/3,cat);
```

$$Catalisador := 5.796561693$$